



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y
MATERIALES

Diseño y síntesis de monómeros a base de 2-aminopiridina
útiles en la formulación de resinas dentales compuestas.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA EN MATERIALES

Presenta:

Alejandra Sarahí Gama Castro

Directora:

Dra. Ana María Herrera González

Co-directora:

Dra. Mari Carmen Reyes Ángeles

Mineral de la Reforma, Hgo., julio del 2024



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
 School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 26 de junio de 2025

Número de control: ICBI-D/1130/2025
 Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio, le comunico que el Jurado asignado de la egresada de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Alejandra Sarahí Gama Castro**, quien presenta el trabajo de titulación **“Diseño y síntesis de monómeros a base de 2-aminopiridina útiles en la formulación de resinas dentales compuestas”**, ha decidido, después de revisar fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; dicho trabajo en la reunión de sinodales, **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

- Presidente:** Dr. Jesús García Serrano
- Secretario:** Dra. Mari Carmen Reyes Angeles
- Vocal:** Dra. Ana María Herrera González
- Suplente:** Dra. Nayely Trejo Carbajal

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
 “Amor, Orden y Progreso”

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez I
 Director de ICBI

GVR/YCC



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx

“Amor, Orden y Progreso”



2025



uaeh.edu.mx

El presente trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la Dra. Ana María Herrera González.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se lo debo a mis padres, les agradezco infinitamente por su incondicional apoyo y amor durante toda mi vida. Su sacrificio y dedicación han sido fundamentales para que yo haya podido alcanzar este logro. Gracias por creer en mí y por estar siempre presentes en los momentos importantes de mi vida.

A mi hermano Roberto le agradezco por ser mi amigo, confidente y socio en todas las aventuras. Su amor y apoyo han hecho que esta jornada académica sea más llevadera y disfrutable.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Ana María Herrera González, la Dra. Mari Carmen Reyes Ángeles y la Dra. Nayely Trejo Carbajal por su dedicación, paciencia y sabiduría. Su liderazgo y orientación me han permitido crecer y han sido clave para la culminación exitosa de esta tesis.

A mis compañeras Ana Karen, Andrea y Ximena. Agradezco su apoyo y solidaridad durante los momentos desafiantes y celebraciones de logros. Su compañía y amistad han hecho que mi experiencia en la universidad sea inolvidable.

A mis compañeros y amigos de laboratorio Ricardo, Fernando y Miguel por ser de gran ayuda cuando lo necesitaba durante todo el desarrollo experimental. Su compañerismo, disposición para ayudar y las risas compartidas hicieron que este proceso fuera no solo más llevadero, sino también memorable.

ÍNDICE GENERAL

Lista de figuras.....	7
Lista de tablas	8
Lista de esquemas	8
Abreviaturas	9
Introducción.....	10
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	11
1.1 Polímeros.....	11
1.2 Clasificación de los polímeros.....	11
1.3 Técnicas de polimerización	13
1.3.2 Polimerización en solución.....	14
1.3.3 Polimerización en suspensión.....	14
1.3.4 Polimerización en emulsión	14
1.4 Mecanismos de polimerización	15
1.5 Polimerización iónica	20
1.5.1 Polimerización catiónica.....	20
1.5.2 Polimerización aniónica	21
1.6 Materiales compuestos	21
1.6.1 Componentes de un material compuesto.....	21
1.6.2 Clasificación.....	22
1.7 Resinas dentales compuestas	23
1.7.1 Antecedentes	23
1.7.2 Concepto.....	25
1.7.3 Matriz orgánica.....	26
1.7.4 Relleno inorgánico o partículas de carga	27
1.7.5 Agente de acoplamiento	27
1.7.6 Fluorescencia en resinas dentales.....	28
OBJETIVOS	31
JUSTIFICACIÓN	32
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33

2.1 Equipos	33
2.2 Reactivos y disolventes.....	34
2.3 Síntesis del monómero 2-metacriloilamidopiridina (2MAAP).....	34
2.4 Síntesis del monómero 2-alilpiridincarbamato (2APC).....	35
2.5 Formulación del material compuesto y obtención de probetas	36
2.6 Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión	37
2.7 Valoración de profundidad de curado	39
2.8 Valoración de cinética de polimerización y conversión de dobles enlaces ..	39
2.9 Valoración de contracción volumétrica.....	41
2.10 Valoración de citotoxicidad.....	42
2.11 Valoración de traslucidez	43
CAPÍTULO III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	44
3.1 Caracterización de 2MAAP por espectroscopia FTIR	44
3.1.2 Espectro de RMN de ¹ H del 2MAAP	45
3.1.3 Espectro de RMN de ¹³ C de 2MAAP	46
3.2 Caracterización de 2APC por espectroscopia FTIR	47
3.2.1 Espectro de RMN de ¹ H del 2APC	48
3.2.2 Espectro de RMN de ¹³ C de 2APC	49
3.3 Evaluación de los monómeros en la formulación de resinas dentales	50
3.3.1 Propiedades mecánicas: Resistencia a la flexión y módulo de elasticidad.....	50
3.3.2 Profundidad de curado.....	51
3.3.3 Cinética de polimerización y conversión de dobles enlaces	52
3.3.4 Parámetro de traslucidez	53
3.3.5 Contracción volumétrica	53
3.3.6 Fluorescencia.....	54
3.3.7 Citotoxicidad.....	55
4. CONCLUSIONES.....	56
5. REFERENCIAS	57
ANEXOS	59

Lista de figuras

Figura 1. Estructuras de los polímeros.	12
Figura 2. Etapa de iniciación del poliestireno.	16
Figura 3. Etapa de propagación del poliestireno.	17
Figura 4. Etapa de terminación por combinación o acoplamiento del poliestireno.	17
Figura 5. Etapa de terminación por dismutación del poliestireno.	18
Figura 6. Etapa de terminación por transferencia de cadena del poliestireno.	19
Figura 7. Pasos de la polimerización iónica.	20
Figura 8. Esquema de un material compuesto.	22
Figura 9. Estructura del Polimetilmetacrilato.	24
Figura 10. Esquema de formulación general de resinas compuestas.	26
Figura 11. Estructura de los compuestos BisGMA y TEGDMA.	27
Figura 12. Posicionamiento del fotopolimerizador.	40
Figura 13. Espectro FTIR del monómero 2-metacrililamidopiridina (2MAAP). ...	45
Figura 14. Espectro de RMN 1H a 400 MHz del monómero 2MAAP en CDCl ₃	46
Figura 15. Espectro de RMN- 13C a 400 MHz del monómero 2MAAP en CDCl ₃	47
Figura 16. Espectro FTIR del monómero 2-alilpiridincarbamato (2APC).	48
Figura 17. Espectro de RMN-1H a 400 MHz del monómero 2APC en CDCl ₃	49
Figura 18. Espectro de RM- 13C a 400 MHz del monómero 2APC en CDCl ₃	50
Figura 19. Cinética de polimerización de las resinas experimentales y control. ...	52
Figura 20. Fluorescencia de los materiales formulados. Esmalte bovino (A), Control 05 (B), 2MAAP (C), 2APC (D).	55
Figura 21. Valores de citotoxicidad del control y monómeros experimentales.	55

Lista de tablas

Tabla 1. Reactivos y disolventes utilizados en el desarrollo experimental.	34
Tabla 2. Proporción en % de las formulaciones.	37
Tabla 3. Resistencia a la flexión y módulo elástico.	51
Tabla 4. Valores de profundidad de curado de las resinas experimentales y control.....	51
Tabla 5. Conversión de dobles enlaces.....	52
Tabla 6. Valores parámetro de traslucidez de las resinas experimentales y el control.....	53
Tabla 7. Valores de contracción volumétrica de las resinas experimentales y el control.....	53
Tabla 8. Valores de fluorescencia de las resinas experimentales y el control.	54
Tabla 9. Valores de citotoxicidad del control y monómeros experimentales.	55

Lista de esquemas

Esquema 1. Síntesis de 2-metariloilamidopiridina.....	35
Esquema 2. Síntesis de 2-alilpiridincarbamato.....	36

Abreviaturas

IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
2MAAP	2-metacriloilamidopiridina
2APC	2-alilpiridincarbamato
mL	Mililitros
AlCl ₃	Cloruro de aluminio
AlBr ₃	Bromuro de aluminio
BF ₃	Trifluoruro de boro
SnCl ₄	Tetracloruro de estaño
BisGMA	Bisfenol glicidilmetacrilato
TEGDMA	Trietilenglicol dimetacrilato
UDMA	Uretano Dimetacrilato
EDAB	Etil-4-dimetilaminobenzoato
TMSPMA	3-(trimetoxisilil)propil metacrilato
RMN- ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN- ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de Carbono 13
IR	Infrarrojo
ORC	Odontología Restauradora y Conservadora
mm	Milímetros
g	Gramos
LED	Diodo emisor de luz
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
PM	Peso molecular
CQ	Canforquinona
mmol	Milésima de mol
h	Horas
THF	Tetrahidrofurano
°C	Grados centígrados
ISO	Organización Internacional de Normalización
kN	Kilonewtons
Mpa	Megapascales
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier
FBS	Suero fetal de bovino
DMEM	Dulbecco's Modified Eagle's medium
nm	Nanómetros
pH	Potencial de hidrógeno
N	Newtons
ANOVA	Análisis de la varianza
DMSO	Dimetilsulfóxido

Introducción

Los polímeros son materiales fundamentales en nuestra vida diaria, desde productos de consumo hasta aplicaciones industriales y tecnología avanzada. Se define como una macromolécula de relativo alto peso molecular formada por la unión de múltiples monómeros mediante enlaces químicos, lo que les confiere propiedades únicas y diversas, como flexibilidad, resistencia, durabilidad y capacidad de moldearse en diversas formas. Estos pueden clasificarse según su origen, estructura, monómeros presentes en su cadena y su respuesta a fuerzas mecánicas y temperaturas elevadas.

Los polímeros también son fundamentales en la elaboración de resinas dentales. Las resinas dentales son materiales compuestos que se utilizan ampliamente en odontología para restauraciones estéticas y funcionales. Estas resinas están basadas en polímeros sintéticos, que proporcionan las propiedades mecánicas y químicas necesarias para soportar las fuerzas y condiciones del entorno oral. Los monómeros en estos polímeros se entrelazan mediante un proceso de polimerización, que es activado normalmente por una luz ultravioleta o visible, dando lugar a una red tridimensional que proporciona las propiedades finales del material restaurador. En este contexto, la síntesis de monómeros innovadores es fundamental para desarrollar resinas dentales compuestas con características óptimas.

El objetivo principal de esta tesis es diseñar y sintetizar dos monómeros a base de 2-aminopiridina que puedan ser utilizados en la formulación de resinas dentales compuestas. Se buscan que éstos dos monómeros sean capaces de conferir fluorescencia a las resinas dentales compuestas, mejorando su estética y funcionalidad.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 Polímeros

La palabra polímeros cuyo origen etimológico procede del griego *Poly* y *Mers* que se refiere a algo formado por varias partes. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), un polímero se define como una sustancia compuesta de macromoléculas de relativo alto peso molecular constituida de unidades monoméricas (entendiendo por relativo alto peso molecular que las propiedades del polímero no cambian de manera significativa al retirar o adicionar una o pocas unidades monoméricas). Estas unidades monoméricas se encuentran unidas mediante enlaces covalentes entre sí para formar una cadena o una red polimérica compleja que pueden tener diferentes formas, propiedades físicas y químicas (1, 2,3).

1.2 Clasificación de los polímeros

Los polímeros se clasifican de acuerdo a diferentes criterios. Estos pueden clasificarse por su estructura, el número de monómeros presentes en su cadena polimérica, su comportamiento termomecánico y origen.

De acuerdo a su origen, estos pueden ser naturales, sintéticos y semisintéticos. Los polímeros naturales se encuentran presentes en la naturaleza, tanto en el reino animal como vegetal. Los polímeros semisintéticos son polímeros naturales parcialmente modificados por el hombre y los polímeros sintéticos son aquellos producidos por el hombre y se producen a partir de monómeros mediante el proceso químico, llamado polimerización.

Por su estructura de su cadena se clasifican en:

Lineales: Un polímero lineal es un tipo de polímero cuyas unidades de monómero se enlazan formando una cadena continua. En los polímeros lineales, los monómeros se enlazan uno tras otro sin formar ramificaciones laterales o estructuras reticuladas, pero si presentan grupos pendientes. La mayoría de los polímeros con estructura lineal en su cadena son polímeros termoplásticos. Un ejemplo es el polietileno, que en su estructura todos los átomos de carbono están en la cadena principal, enlazados entre sí, como en la Figura 1a).

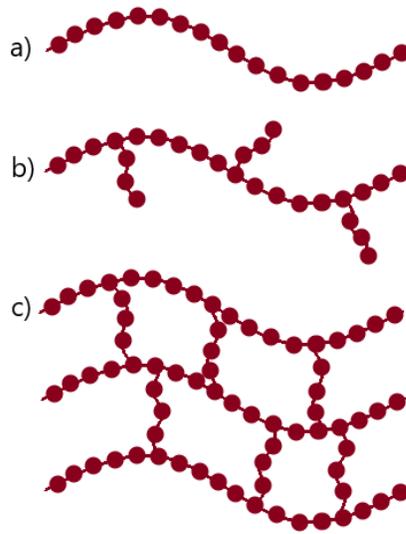


Figura 1. Estructuras de los polímeros.

En general, los polímeros lineales tienen una amplia variedad de propiedades y aplicaciones, lo que los convierte en un material versátil e importante en la industria moderna.

Ramificados: Los polímeros ramificados poseen grupos voluminosos o cadenas cortas unidas a la cadena principal (4), como se observa en la Figura 1b). Las ramificaciones, que se consideran parte de la molécula de cadena principal, pueden ser el resultado de reacciones laterales que se producen durante la síntesis del polímero (5). Este tipo de polímeros no presentan mucha movilidad en comparación de los polímeros lineales, esto provoca una menor flexibilidad y por lo general tienen una temperatura de fusión mayor (4).

Entrecruzados: También conocidos como polímeros reticulados, se presentan cuando las cadenas se unen con otras a través de otras de igual o diferente naturaleza y forman una red tridimensional, en el cual es necesario que cada molécula se una en dos o más puntos a otra molécula (6) (Figura 1c). El proceso de reticulación se logra durante la síntesis o por una reacción química no reversible. A menudo, este entrecruzamiento se logra mediante átomos o moléculas aditivas que están unidas covalentemente a las cadenas (5).

De acuerdo al número de monómeros presentes en las cadenas pueden ser homopolímeros y copolímeros. Los homopolímeros son aquellos con cadenas

constituidas por el mismo monómero, lo que genera propiedades físicas y químicas definidas. Por otro lado, los copolímeros se definen como aquellos cuya cadena está constituida por dos o más monómeros diferentes. Cuando en un proceso de polimerización se utilizan dos o más monómeros diferentes, el polímero sintetizado es un copolímero. Los copolímeros se dividen según la secuencia de los monómeros en su cadena: En bloque, injerto y al azar (6, 7).

Por último, los polímeros pueden clasificarse según su respuesta a fuerzas mecánicas y temperaturas elevadas, las cuales están relacionadas con su estructura molecular. Según esta clasificación, es posible reconocer dos grupos de polímeros termoplásticos y termoestables. Los termoplásticos se ablandan (comportamiento plástico) cuando incrementan su temperatura (sin sobrepasar la temperatura de degradación) y se endurecen cuando se enfrían. En este tipo de polímeros este proceso es totalmente reversible y pueden repetirse. Los polímeros termoplásticos son lineales o ramificados. Ejemplos de polímeros termoplásticos comunes incluyen polietileno, poliestireno, polietilentereftalato y poli (cloruro de vinilo). Sin embargo, en el caso de los polímeros termoestables no cambian de forma al incrementar la temperatura y se endurecen permanentemente durante su formación. Los polímeros entrecruzados presentan este comportamiento. Durante los tratamientos térmicos, sus enlaces anclan las cadenas entre sí para resistir los movimientos de vibración y rotación de las cadenas a altas temperaturas. Así, los materiales no se ablandan al calentarse. Un ejemplo de polímero termoestable son algunos poliuretanos (8,9).

1.3 Técnicas de polimerización

1.3.1 Polimerización en masa

En éste tipo de técnica sólo se requiere un monómero y un iniciador soluble en el monómero, y en algunas ocasiones un agente de transferencia de cadena para el control del peso molecular. En este proceso, los monómeros se encuentran en estado puro o mezclados entre sí, y la reacción de polimerización se lleva a cabo en ausencia de un disolvente. Este método es comúnmente utilizado en la

producción de polímeros sólidos. Dado que la reacción se lleva a cabo en masa, el control de la temperatura es crítico. Para evitar la acumulación excesiva de calor y garantizar una polimerización uniforme se pueden emplear sistemas de refrigeración o calentamiento según sea necesario (4).

1.3.2 Polimerización en solución

En la polimerización en solución los monómeros se solubilizan en un disolvente adecuado y se lleva a cabo la reacción de polimerización. La presencia del disolvente favorece la eliminación y el control del calor (al igual que en los sistemas de polimerización en suspensión y emulsión). La polimerización en solución es versátil y ofrece un control significativo sobre las propiedades del polímero final. Sin embargo, también presenta desafíos, como la necesidad de purificación y el manejo de grandes volúmenes de disolvente (4).

1.3.3 Polimerización en suspensión

En ésta técnica se utiliza un monómero insoluble en agua y un iniciador. También puede utilizarse un agente de transferencia de cadena para controlar el tamaño. Los monómeros se dispersan en forma de gotas finas en un medio acuoso o en otro líquido inmiscible con la ayuda de un agente tensoactivo o suspensor que ayuda a estabilizar las gotas de monómero en la fase acuosa. Entre los polímeros producidos por polimerización en suspensión se encuentran el poli (cloruro de vinilo), las resinas de poliestireno y copolímeros como el poli(estireno-co-acrilonitrilo) (4).

1.3.4 Polimerización en emulsión

El sistema de ésta técnica generalmente contiene un iniciador soluble en agua, un agente de transferencia en cadena y un emulsificante. Las gotas de monómero estabilizadas por los emulsionantes pueden formar micelas en la fase acuosa. La polimerización ocurre en estas micelas, dando como resultado partículas de polímero dispersas en la fase acuosa. A medida que continúa la polimerización, el monómero se transfiere a las micelas en crecimiento. Alrededor del 50%-80% de

conversión, las gotas de monómero desaparecen y las micelas se convierten en grandes gotitas que contienen polímero (4).

1.4 Mecanismos de polimerización

Los mecanismos de polimerización se refieren a las reacciones químicas mediante las cuales los monómeros se unen para formar polímeros. Existen dos principales mecanismos de reacción que pueden estar involucrados en la síntesis de polímeros: polimerización en cadena y polimerización en pasos o etapas.

Polimerización en pasos o etapas

El mecanismo en pasos o etapas es aquel en el cual pueden estar involucrados uno o más monómeros y éstos desaparecen al principio de la reacción. Las unidades monoméricas incrementan su peso molecular de manera gradual mediante reacciones químicas sucesivas, formando oligómeros y, finalmente, polímeros de alto peso molecular. Este tipo de polimerización es característico de reacciones como la condensación. Al término de la reacción, se obtiene un polímero con una distribución de pesos moleculares que depende del tiempo de reacción, la temperatura y las condiciones químicas (10, 11).

Polimerización en cadena

Este tipo de mecanismo implica el uso de un iniciador para producir una especie iniciadora R^* con un centro reactivo. El centro reactivo puede ser un radical libre, catión o anión. La polimerización se produce por la propagación del centro reactivo por las adiciones sucesivas de grandes cantidades de moléculas de monómero en una reacción en cadena que crece rápidamente. En este tipo de mecanismo solo hay pocas especies activas y su distribución consiste en cadenas de polímero, monómeros sin reaccionar y un pequeño número de cadenas en crecimiento (10,12).

Polimerización vía radicales libres

Mecanismo importante a nivel comercial (12). En este mecanismo, los monómeros se polimerizan a través de una serie de reacciones en cadena iniciadas por radicales libres y consta de tres etapas:

- **Iniciación:** En esta etapa se debe generar un centro reactivo sobre un monómero. Cuando el radical, obtenido con el iniciador, reacciona con el doble enlace C=C de un monómero, el sitio reactivo (radical) se transfiere al átomo de carbono del monómero donde no se llevó a cabo la unión de iniciador, formando una nueva especie química reactiva (13,14); a esta nueva especie formada por la primera molécula de monómero y el primer radical se le conoce como macro-radical, la cual es una especie muy reactiva capaz de generar una reacción en cadena con más moléculas del monómero (Figura 2).

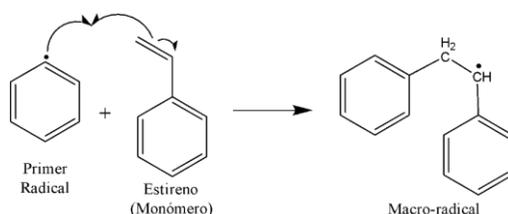


Figura 2. Etapa de iniciación del poliestireno.

- **Propagación:** Esta etapa es una reacción bimolecular, generada por la adición de otra molécula de monómero al macro-radical. Este paso de reacción se repite muchas veces dando como resultado la formación de una “cadena polimérica” (10), la cual se conoce como cadena polimérica en crecimiento (Figura 3). La etapa de propagación podría continuar hasta agotar la concentración de monómeros, si no fuera por la tendencia de los radicales a reaccionar en pares formando enlaces covalentes con pérdida de la actividad.

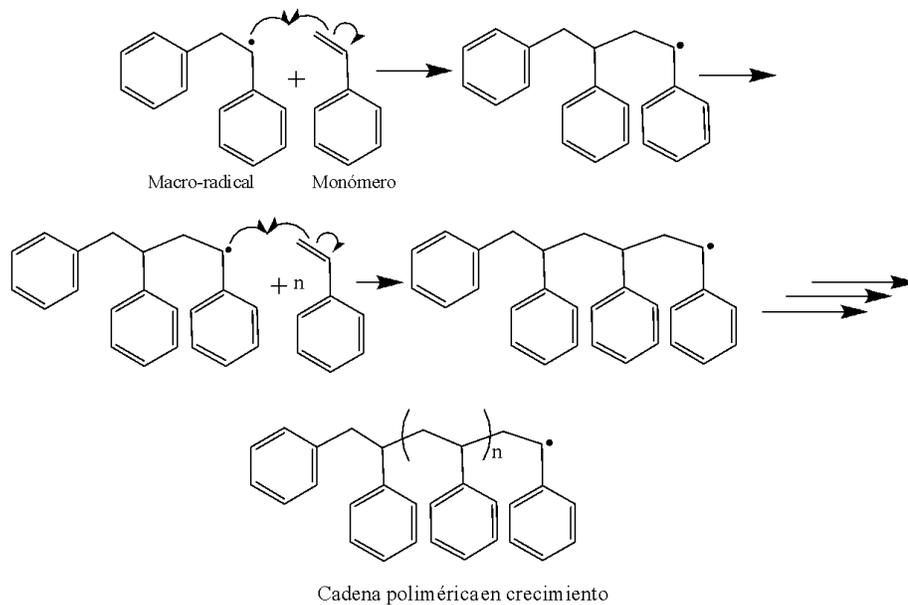


Figura 3. Etapa de propagación del poliestireno.

- Terminación: La etapa de terminación puede llevarse a cabo de tres formas, siendo dos las más comunes:

Combinación o acoplamiento. En este proceso se unen dos cadenas en crecimiento poniendo fin a la reacción de polimerización (Figura 4).

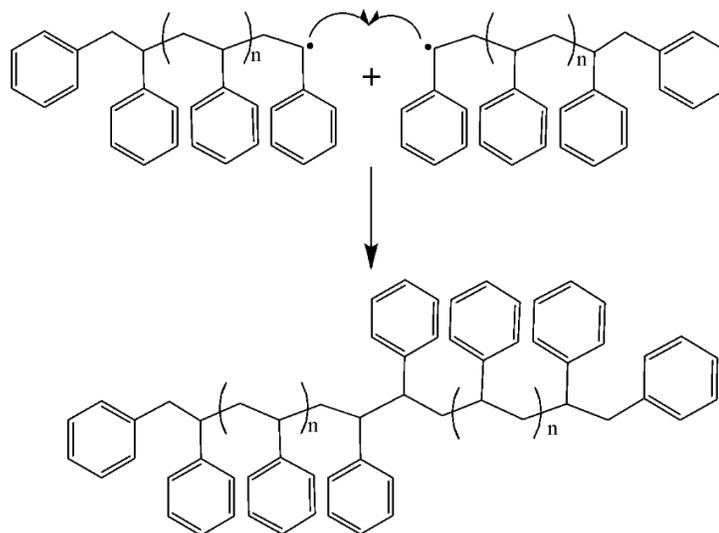


Figura 4. Etapa de terminación por combinación o acoplamiento del poliestireno.

Dismutación. En este proceso un átomo de hidrógeno del penúltimo carbono del extremo reactivo de la cadena en crecimiento es transferido al radical libre del extremo de otra cadena en crecimiento, dando como resultado la

formación de dos moléculas, una con un grupo terminal insaturado y otra con un grupo saturado (Figura 5) (10,12).

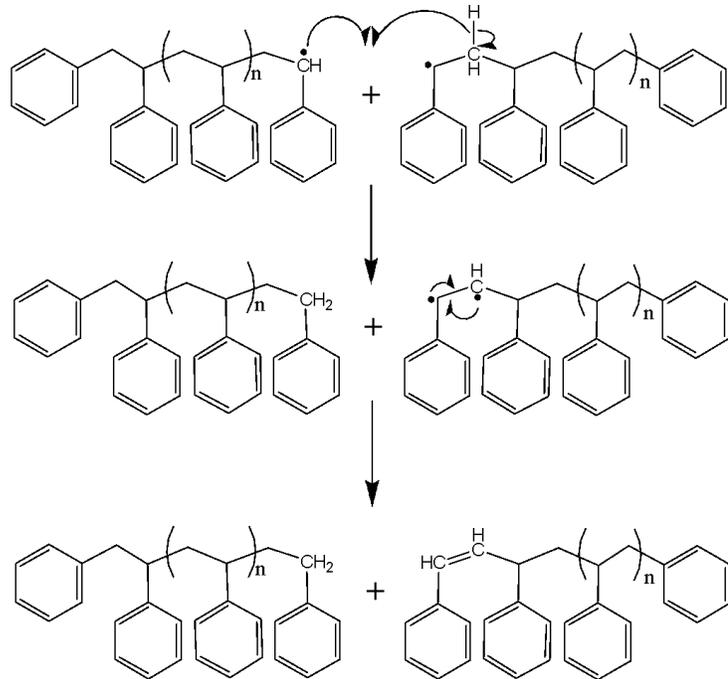


Figura 5. Etapa de terminación por dismutación del poliestireno.

Transferencia de cadena. Aunque mucho menos común que las anteriores, en este proceso uno o más átomos de hidrógeno, excepto el del penúltimo carbono del extremo reactivo de la cadena en crecimiento, es transferido a otra cadena en crecimiento, dando como resultado una o más cadenas poliméricas terminadas y una cadena polimérica en crecimiento con más de un radical libre. Las cadenas con más de un radical libre son capaces de continuar la reacción en cadena en varios sitios reactivos generando la formación de polímeros ramificados (Figura 6) (10).

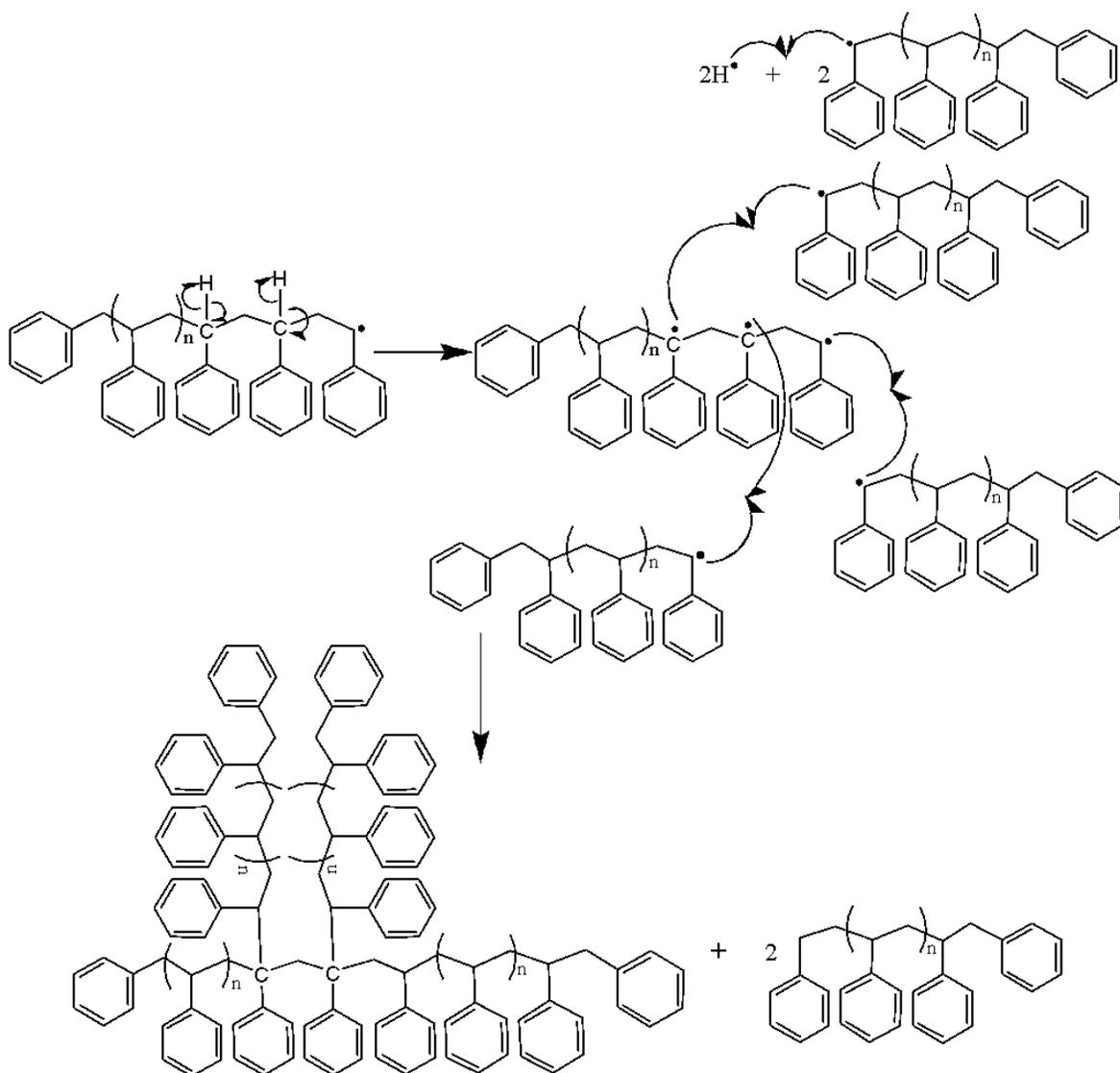


Figura 6. Etapa de terminación por transferencia de cadena del poliestireno.

1.5 Polimerización iónica

Las reacciones de polimerización en cadena como ya se mencionó anteriormente no solo pueden llevarse a cabo por medio de radicales libres sino de igual manera por especies iónicas donde los portadores de las cadenas son iones carbonio (polimerización catiónica) o carbaniones (polimerización aniónica) (12). Al igual que las reacciones de polimerización vía radicales libres, estas siguen los mismos tres pasos (Figura 7).

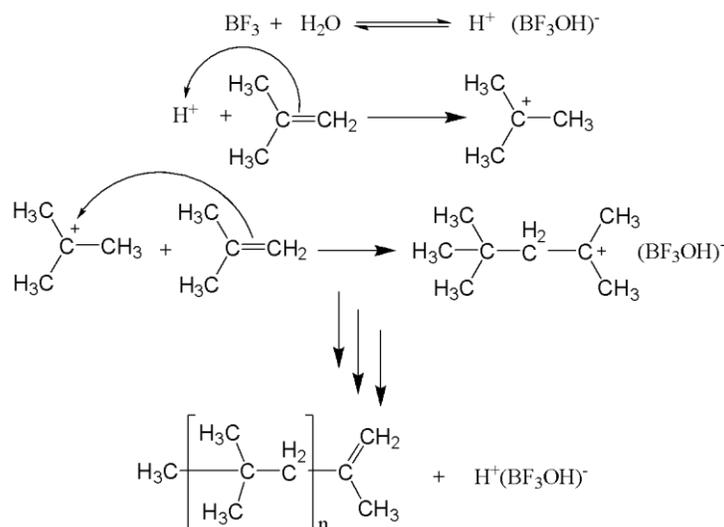


Figura 7. Pasos de la polimerización iónica.

1.5.1 Polimerización catiónica

Este tipo de polimerización generalmente es iniciada por ácidos de Lewis, como lo son AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , SnCl_4 y algunos otros ácidos fuertes por ejemplo H_2SO_4 ; todos siendo fuertes aceptores de electrones. La mayoría de estos iniciadores excepto los ácidos próticos utilizan un cocatalizador para dar inicio a la reacción, comúnmente una base de Lewis o algún donador de un protón que funja como un coiniciador efectivo (15,16).

El primer paso de esta polimerización es una reacción entre el iniciador y el coiniciador para propiciar la donación de un protón a una molécula de monómero dando lugar a la formación del ion carbónio, el cual reaccionará con otra molécula de monómero con la regeneración del ión carbónio al final de cada adición; en este proceso solo existe la posibilidad de adición “cabeza-cola” de monómero al ion

carbonio por consideraciones energéticas y estructurales (16). La terminación de esta reacción tiene lugar por el reordenamiento del par iónico, generando así una molécula de polímero con una insaturación terminal y el complejo formado por el iniciador y coiniciador (16).

1.5.2 Polimerización aniónica

Al igual que en la polimerización catiónica en la aniónica se ocupan iniciadores para formar los carbaniones, en este caso se incluyen a metales alcalinos, amidas de metales alcalinos, alcóxidos, alquilos, arilos, hidróxidos y cianuros. Para la iniciación de este proceso se adiciona un ion negativo al monómero, para que pueda darse una ruptura heterolítica de un doble enlace y posteriormente el crecimiento de la cadena por un extremo (16). La propagación de esta polimerización en contraste con la polimerización vía radicales libres, el átomo de carbono β (no sustituido) del extremo de la cadena en crecimiento es el lugar donde se lleva a cabo la adición del siguiente monómero. La terminación, así como en la catiónica, está siempre será unimolecular, comúnmente por transferencia (16).

1.6 Materiales compuestos

El desarrollo de materiales compuestos o composites surgen de la necesidad de adquirir la combinación de propiedades de los materiales y la ampliación de la gama de sus valores. Esta necesidad es evidente en aplicaciones espaciales, médicas, subacuáticas, etc. Un material compuesto se define como un material multifase que conserva una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes de manera que presente la mejor combinación posible. Estos materiales se diseñan de manera intencionada para lograr propiedades que no podrían obtenerse mediante un solo material, como la rigidez, la tenacidad y resistencia a la tracción a temperatura ambiente y a temperatura elevada (17,18).

1.6.1 Componentes de un material compuesto

La mayor parte de los materiales compuestos se conforman de una *matriz*, que es el componente principal del material, es continua, sostiene, orienta y rodea a la fase dispersa (8,18). Las funciones principales de la matriz en un compuesto es

definir propiedades físicas y químicas, transmitir las cargas al refuerzo, proteger y brindar cohesión al material.

Otro componente de un material compuesto es la fase dispersa o material de refuerzo. Se define como la fase discontinua que se agrega a la matriz para conferir al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee. La fase de refuerzo está compuesta por partículas, fibras, láminas u otros elementos que se incorporan en la matriz. La fase de refuerzo puede ser de diferentes materiales, como fibras de vidrio, fibras de carbono, partículas cerámicas o partículas metálicas, según el tipo de compuesto y sus aplicaciones (18, 19) (Figura 8).

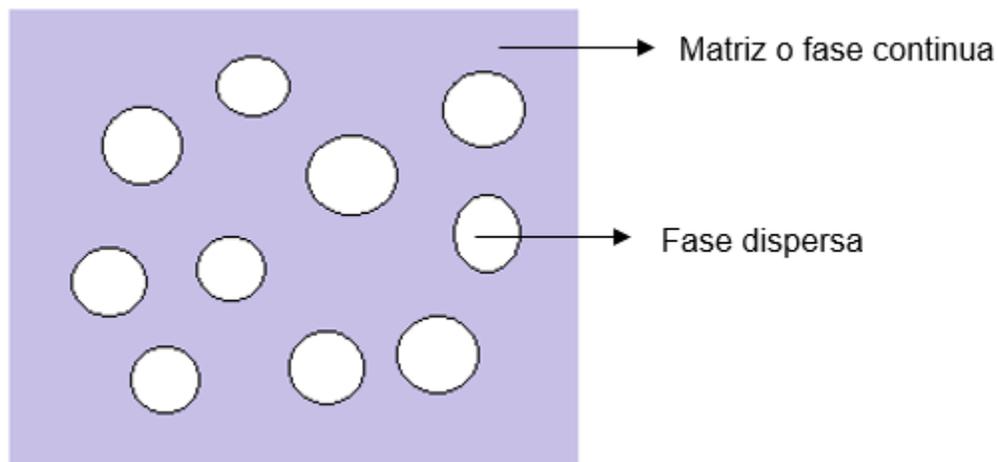


Figura 8. Esquema de un material compuesto.

1.6.2 Clasificación

De acuerdo al material contenido en la matriz del compuesto, estos pueden clasificarse en tres tipos; Matriz metálica, matriz cerámica y matriz polimérica.

Los compuestos de matriz metálica incluyen aluminio, magnesio, cobre, níquel y aleaciones de compuestos intermetálicos reforzados con fibras cerámicas y metálicas. La matriz metálica permite que el compuesto funcione a altas temperaturas, pero, a menudo, la producción de una pieza de este tipo de materiales compuestos es más costosa que la de una pieza de compuestos de matriz polimérica.

Las matrices poliméricas son las más utilizadas. La mayoría de los polímeros, tanto termoplásticos como termoestables están disponibles en el mercado con el

agregado de fibras de vidrio cortas como refuerzo. Los compuestos de matriz cerámica tienen buenas propiedades a temperaturas elevadas (hasta algunos miles de grados centígrados) y son más livianos que los de matriz metálica a igual temperatura (19, 20).

1.7 Resinas dentales compuestas

1.7.1 Antecedentes

Desde la antigüedad se reconoce el uso de los primeros materiales para restauración dental. El primer vestigio conocido como material dental es aproximadamente del año 500 d.C cuando los etruscos utilizaban oro como puente dental. En el siglo I d.C, los dientes que presentaban caries se rellenaban con metal fundido para facilitar la extracción manteniéndolos intactos durante el procedimiento. Tiempo después se utilizó cera para hacer impresiones a partir de las cuales se formaron modelos de yeso de las encías y dientes. Estos modelos se utilizaron para tallar la dentición de reemplazo en marfil o huesos de animales.

En Francia a principios de 1700, el plomo, el estaño, y el oro se utilizaron por primera vez como materiales de obturación porque podían adaptarse al diente con relativa facilidad para reemplazar partes faltantes. Al mismo tiempo también se utilizaban mezclas de cera para sellar o metales con bajas temperaturas de fusión para fijar el marfil. A finales del año 1700 se utiliza por primera vez la porcelana para elaborar dentaduras postizas y dientes individuales. La primera amalgama dental se introdujo en Francia a principios del siglo XIX y llegó a Estados Unidos aproximadamente en 1830.

Alrededor de 1850 apareció la gutapercha para el relleno de conductos reticulares, se introdujo el material de caucho conocido como vulcanita como reemplazo del marfil, y se desarrolló un compuesto hecho de oxiclورو de zinc como agente cementante restaurador.

A finales de la década de 1880, se introdujeron los cementos de fosfatos de zinc y silicatos para asegurar las incrustaciones circulares de oro en las cavidades (21).

En 1910, un dentista llamado Tagger introdujo la técnica llamada fundición a cera perdida en el campo de la odontología. Este proceso revolucionó la odontología porque hizo posible la producción de incrustaciones, coronas y puentes metálicos hechos de aleaciones que contenían oro. Pero no fue hasta la década de los 40 que ocurrió uno de los mayores descubrimientos en la odontología y otros campos: El desarrollo de resinas sintéticas acrílicas (21).

El metacrilato de metilo (Figura 9) se polimeriza rápidamente y se utilizó, junto con partículas de su polímero como relleno, para rellenos dentales directos. Las resinas con relleno directo de metacrilato de metilo eran defectuosas atribuidas principalmente a su gran contracción de la polimerización, baja rigidez, alto coeficiente de expansión térmica y otras desventajas.

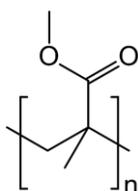


Figura 9. Estructura del Polimetilmetacrilato.

Estas resinas acrílicas compuestas utilizadas en odontología se desarrollaron a partir de los estudios de Bowen, en su afán de reforzar las resinas epóxicas. Realizó la síntesis de un nuevo monómero que se asemejaba a la resina epoxi para tener una contracción de endurecimiento relativamente baja, pero exhibiría una rápida reacción de polimerización y endurecimiento.

Rafael Bowen diseñó la molécula de bisfenol-A-glicidil metacrilato (BisGMA). El BisGMA es una molécula grande que se parecía a una resina epoxi excepto que los grupos epoxi fueron reemplazados por grupos metacrilato. Por lo tanto, podía polimerizar rápidamente en condiciones odontológicas (22).

Durante el desarrollo inicial de las resinas compuestas, Bowen demostró que el rendimiento óptimo del material depende de la formación de una fuerte unión entre el relleno inorgánico y la matriz orgánica. La combinación de estas dos fases se logra recubriendo las partículas de relleno con un aglutinante que tiene propiedades tanto de relleno como de matriz. El reactivo responsable de este enlace

es una molécula bifuncional con un grupo silano en un extremo y un grupo metacrilato en el otro extremo (22, 23).

Después de cinco décadas de desarrollo continuo, las resinas compuestas han ido mejorando sus propiedades mecánicas, ópticas y estéticas. Actualmente, suponen unos materiales modernos que nos proporcionan una excelente durabilidad, resistencia al desgaste y estética, que no solo mimetizan el diente natural, sino que resultan indistinguibles de los dientes vecinos (24, 25).

Los compuestos restauradores modernos se componen de monómeros sintéticos, dimetacrilatos, rellenos de refuerzo, típicamente hechos de vidrio radiopaco, cuarzo o sílice, productos químicos que promueven o modifican la reacción de polimerización y agentes de acoplamiento silano que unen las cargas de refuerzo a la matriz polimérica. La matriz de resina de los compuestos dentales comerciales tiene BisGMA como su monómero base predominante. Debido a su alta viscosidad, el BisGMA se mezcla con otros dimetacrilatos, como TEGDMA, UDMA u otros monómeros de menor peso molecular para reducir la viscosidad (26)

1.7.2 Concepto

Las resinas dentales compuestas son materiales compuestos de matriz polimérica. Una resina dental compuesta se puede definir como una mezcla homogénea que tiene la finalidad de restaurar piezas dentales anteriores, reemplazar el tejido dental enfermo o tejido perdido permitiendo tanto la preservación de los tejidos duros dentales y la obtención de un excelente resultado estético (24, 27). La composición de las resinas dentales consta de una matriz orgánica polimerizable, un relleno inorgánico o fase dispersa y un órgano-silano o agente de unión entre la resina orgánica y el relleno (24) (Figura 10).

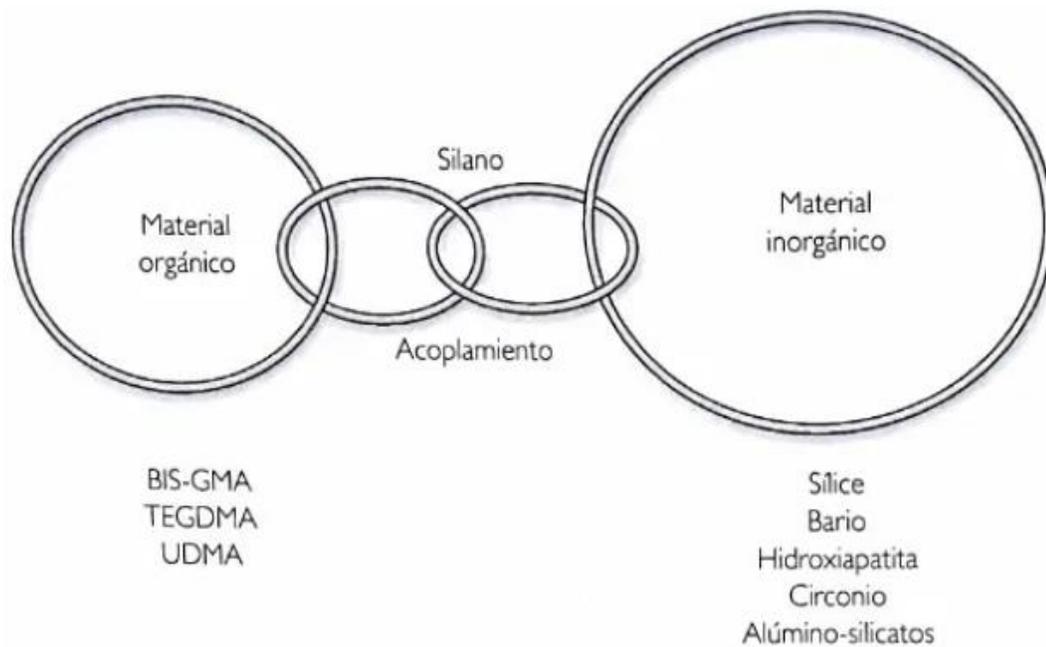


Figura 10. Esquema de formulación general de resinas compuestas.

1.7.3 Matriz orgánica

La matriz orgánica está compuesta principalmente de una mezcla de monómeros mono, di- o tri-funcionales y un sistema iniciador-activador. (24).

La mezcla de monómeros en las resinas compuestas son comúnmente BisGMA o UDMA o una mezcla de ambos, ya que optimiza la fuerza progresiva, la rigidez y disminuye la baja absorción de agua en la resina (24,25). Sin embargo, el monómero BisGMA presenta una alta viscosidad debido a su alto peso molecular que puede generar dificultades en su proceso de polimerización y manipulación, por lo que es necesaria la incorporación de un monómero llamado TEGDMA (trietilenglicol dimetacrilato), que es un eluyente y permite la polimerización fácilmente bajo la influencia de la luz ultravioleta o luz visible y puede ajustar la viscosidad de las resinas dentales. La mezcla de monómeros de la matriz orgánica es BisGMA/TEGDMA (24, 25) (Figura 11).

En la matriz orgánica se incorporan otros componentes para mejorar sus propiedades. Entre ellos se encuentra el fotoiniciador, sensible a la luz que desencadena la reacción de polimerización cuando se expone a la luz adecuada y es esencial en el proceso de polimerización ya que permite que la resina polimerice y por lo tanto endurece rápidamente durante los procedimientos dentales. Por lo

general el sistema iniciador en las resinas dentales se compone de una alfa diacetona (Canforquinona) y 4-(dimetilamino) benzoato de etilo (EDAB) (24, 28).

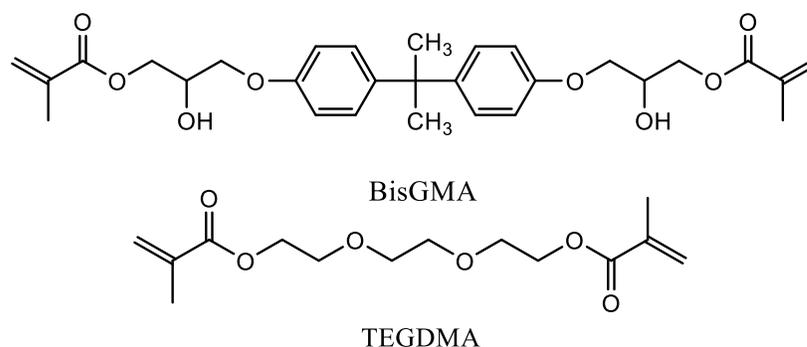


Figura 11. Estructura de los compuestos BisGMA y TEGDMA.

1.7.4 Relleno inorgánico o partículas de carga

El relleno en las resinas dentales se refiere a un componente sólido que se agrega a la matriz orgánica de la resina para modificar sus propiedades físicas y mecánicas. Algunas propiedades que pueden optimizarse debido a la incorporación del relleno son la reducción del coeficiente de expansión térmica, disminución de la contracción final de la polimerización, proporciona una mayor opacidad, mejora la manipulación e incrementa la estética (29, 30). El relleno puede ser de varios tipos, se clasifican por su forma, su composición química y dimensiones. Estas partículas puede ser sílice, cuarzo, vidrio de sílice con contenido de bario (Ba), estroncio (Sr) y zirconio (Zi) (28).

1.7.5 Agente de acoplamiento

Para que la matriz orgánica y el relleno puedan unirse, es necesario un elemento intermedio llamado agente de acoplamiento, que son los silanos. El agente de unión mejora las propiedades físicas y mecánicas en la mayoría de las resinas porque presenta una molécula bifuncional responsable de la unión entre matriz orgánica y los materiales de relleno (26).

Los silanos son agentes de acoplamiento porque son moléculas bifuncionales, con un extremo capaz de reaccionar con superficies inorgánicas y el otro extremo reacciona con la matriz orgánica. La literatura reporta que la aplicación

de un silano mejora la adhesión y la unión química entre la matriz orgánica y el relleno (27).

Se utiliza 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPMA), que es responsable de la formación de enlaces covalentes con la resina durante el proceso de polimerización, lo que conduce a un buen contacto entre la resina y las partículas de relleno.

1.7.6 Fluorescencia en resinas dentales

La fotoluminiscencia es la capacidad de una sustancia de emitir luz desde estados electrónicos excitados inmediatamente después de la absorción de la radiación. Se observa, tanto en compuestos orgánicos como inorgánicos. Este fenómeno ocurre a través de la absorción de fotones seguida de la emisión espontánea de nuevos fotones con menos energía que los absorbidos previamente. Dependiendo de la naturaleza del estado excitado, la fotoluminiscencia se puede subdividir en fosforescencia y fluorescencia. En la fosforescencia, existe una transición de un estado triplete al estado fundamental y, debido a que esto es una transición prohibida, su emisión es pequeña, con emisiones de vida útil larga, que normalmente oscilan entre milisegundos a segundos después de la eliminación de la fuente de energía. En la fluorescencia, se produce la emisión de fotones desde el estado singulete, y esta transición permitida tiene emisiones mucho más rápidas, con tiempos de vida cercanos a los 10 nano segundos (10×10^{-9} segundos). Una sustancia puede exhibir fosforescencia, fluorescencia o ambas, dependiendo de las especies luminiscentes en su composición (31).

Los dientes humanos son naturalmente fluorescentes porque la luz ultravioleta es fácilmente absorbida por el material luminiscente presente en los tejidos dentales. Tanto el esmalte como la dentina son tejidos fluorescentes, pero el esmalte produce fluorescencia débil porque contiene una pequeña cantidad de material orgánico fluorescente. En general, los dientes muestran un color blanco azulado bajo luz ultravioleta. El espectro de fluorescencia del esmalte natural exhibe picos máximos de luminiscencia a 450 nm, mientras que la dentina presenta picos a 440 nm (32).

Los estudios afirman que la fluorescencia contribuye a la apariencia final de restauraciones estéticas, al proporcionar una percepción visual mucho más cercana a los dientes reales. Dado que los componentes básicos de las resinas dentales no son capaces de promover la fluorescencia, las especies fluorescentes que se han agregado para mejorar esta propiedad en los materiales dentales son óxidos inorgánicos de tierras raras como; óxidos de europio, cerio, terbio, iterbio, disprosio y/o samario. Las primeras evidencias sobre la fluorescencia en los dientes naturales fueron entre los años 20's y 50's. La fluorescencia se percibe mejor en presencia de radiación Ultravioleta (UV), y su reproducción durante la fabricación de restauraciones debe ser considerada ya que los pacientes circulan bajo condiciones variadas, donde muchas veces está presente la radiación UV. A pesar de relevancia de esta propiedad óptica, se sabe poco sobre la fluorescencia de los dientes naturales y materiales de restauración.

La fluorescencia de la dentina es causada por una gran cantidad de material orgánico, pero la naturaleza de esta autofluorescencia sigue siendo controvertida. Según los estudios, las proteínas de dentina muestran un comportamiento óptico similar al del aminoácido triptófano, a la tirosina e hidroxipiridina. Sin embargo, la fluorescencia de la dentina es causada por la presencia de un complejo de hidroxiapatita-piridinolina. Para estos autores, existe una inconsistencia espectral entre la dentina y el triptófano, tirosina o moléculas de hidroxipiridina, porque tales moléculas tienen una emisión de 350 a 400 nm, respectivamente, mientras que la dentina presenta emisión de 440 nm. Estos estudios refuerzan la hipótesis de que el fenómeno de la fluorescencia dental es probablemente un resultado de la acción de múltiples agentes, haciendo así su comportamiento óptico aún más difícil de predecir (33).

En las últimas décadas, las propiedades de fluorescencia de la sustancia dental han llamado la atención de los investigadores en odontología. Esto ha derivado en el desarrollo de nuevos materiales restauradores estéticos de resinas compuestas que emiten fluorescencia. La fluorescencia en los compuestos dentales todavía se obtiene mediante la adición de componentes inorgánicos al material,

dichos materiales son opacos y podrían disminuir el paso de la luz de fotoactivación a través del composite, reduciendo así la profundidad de curado. Teniendo esto en cuenta, se deben explorar nuevos enfoques para conferir fluorescencia a un compuesto dental.

Acorde a lo anterior, es de interés para este trabajo la formulación de materiales compuestos con monómeros a base 2-aminopiridina, que generen la propiedad de fluorescencia en las resinas de uso odontológico y evaluar el efecto de su incorporación en las propiedades mecánicas.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Sintetizar y evaluar los monómeros 2-alilpiridincarbamato (2APC) y 2-metacriloilamidopiridina (2MAAP) para la formulación de resinas compuestas fluorescentes para uso dental.

Objetivos específicos

- Sintetizar los monómeros 2-alilpiridincarbamato (2APC) y 2-metacriloilamidopiridina (2MAAP) y caracterizarlos mediante las técnicas de RMN-¹H y ¹³C e IR.
- Formular resinas compuestas fotopolimerizables.
- Evaluar su desempeño como material restaurativo dental, mediante pruebas de citotoxicidad, fluorescencia y solubilidad en agua
- Determinar la resistencia flexural y el módulo de flexión de los materiales compuestos elaborados con los monómeros 2APC y 2MAAP.

JUSTIFICACIÓN

En el campo de la Odontología Restauradora y Conservadora (ORC), las resinas compuestas para uso dental son materiales que cumplen la función de restaurar la estructura de las piezas dentarias, devolviendo la funcionalidad y un resultado estético. Están compuestas de una matriz orgánica, relleno o fase dispersa y un órgano-silano o agente de unión entre la resina orgánica y el relleno. Los componentes básicos de las resinas dentales, monómeros y SiO₂, no son capaces de promover la fluorescencia, y, por lo tanto, especies fluorescentes como óxidos de europio, cerio, terbio, iterbio, disprosio y/o samario se han agregado para conferir esta propiedad.

Es de interés para el presente trabajo el diseño y síntesis de monómeros a base de 2-aminopiridina, para evaluarlos como materiales fluorescentes en resinas compuestas para uso dental. En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de los monómeros 2-alilpiridincarbamato (2APC) y 2-metacriloilamidopiridina (2MAAP) y su evaluación para la formulación de resinas compuestas para uso dental.

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

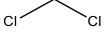
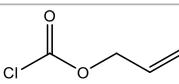
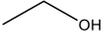
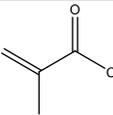
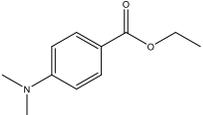
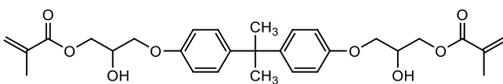
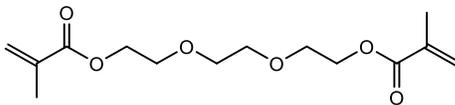
2.1 Equipos

- Los Espectros de resonancia Magnética Nuclear (RMN) se realizaron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker 1400 (400 MHz/100 MHz), se utilizó como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3) y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos se dan en ppm.
- Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer modelo Frontier.
- El ensayo de flexión de 3 puntos fue utilizado en una máquina universal de pruebas mecánicas Instron modelo 4465 Mas USA.
- La fotopolimerizaciones de las resinas se realizaron con un dispositivo de fotopolimerización Bluephase Ivoclar-Vivadent con luz visible LED.
- Se utilizó un calibrador digital Vernier para medir las dimensiones de las probetas

2.2 Reactivos y disolventes

En la tabla se muestran los reactivos y disolventes utilizados en el desarrollo experimental, principalmente en la síntesis.

Tabla 1. Reactivos y disolventes utilizados en el desarrollo experimental.

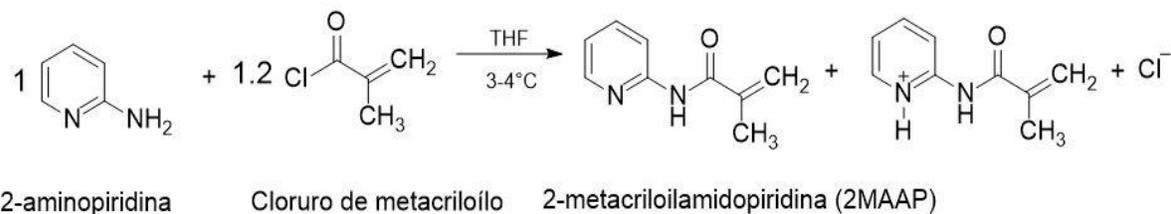
Nombre	PM (g/mol)	Estructura molecular
Acetona	58.08	
Diclorometano	84.93	
Ciclohexano	84.16	
Alilcloroformiato	120.53	
Alcohol etílico	46.068	
Cloruro de metacrilóilo	104.53	
Canforquinona(CQ)	166.22	
Etil-4-dimetilaminobenzoato (EDAB)	193.24	
Bisfenol glicidilmetacrilato (BisGMA)	512.59	
Trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA)	286.32	

2.3 Síntesis del monómero 2-metacriloilamidopiridina (2MAAP)

En un matraz balón de dos bocas de 100 mL provisto de un agitador magnético se disolvieron 0.3 g de 2-aminopiridina en 10 mL (3.018 mmol) de THF.

El matraz se colocó en un baño de hielo y posteriormente se añadieron 0.26 mL de cloruro de metacrililo (2.56 mmol). Al transcurrir 18 h de reacción se adicionaron 0.1 g de 2-aminopiridina (0.62 mmol) y se dejó en agitación a temperatura ambiente hasta completar 20 h de reacción. Al cumplir este tiempo, se evaporó el disolvente y el crudo de reacción se disolvió en éter de petróleo para realizar tres extracciones con una solución de hidróxido de amonio al 3%. El monómero fue recuperado de la fase orgánica, se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente. Posteriormente se purificó el monómero mediante cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y una mezcla etanol: diclorometano 1:9 como fase móvil obteniendo 0.390 g de un sólido cristalino de color blanco, lo cual corresponde a un rendimiento de reacción del 60.6% (Esquema 1). **RMN-¹H**: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 8.89 (1H, s, NH), 8.32 (1H, dd, $J_m=1.0$, $J_o=8.3$, H6), 8.25 (1H, H3), 7.74 (1H, dd, $J_m=1.8$, $J_o=7.6$, H4), 7.06 (1H, ddd, $J_p=0.8$, $J_m=5.0$, $J_o=7.6$, H5), 5.91 (1H, s_{ancho} , H6), 5.54 (1H, s_{ancho} , H7), 2.08 (3H, s, H8) Figura 13. **RMN-¹³C**: (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 166.5 (C8), 147.85 (C6), 140.27 (C9), 120.89 (C10), 119.84 (C5), 114.7 (C4), 138.39 (C3), 151.4 (C2), 18.9 (C11) Figura 14. **FT-IR**: (cm⁻¹); 3229 (νNH), 1672 (νC=O), 1647 (νC=C_{metacrílico}), 1624 (νC=C_{ar}), 1577 (δN-H_{amidall}), 1433 (δC-H_{fuera del plano}), 1296 (νC-N_{amidall}), 932 (δC-H_{metacrílico}).

Por último, se realizaron pruebas de solubilidad utilizando 10 mg del monómero 2-metacriloilamidopiridina en 1 mL de diferentes disolventes.



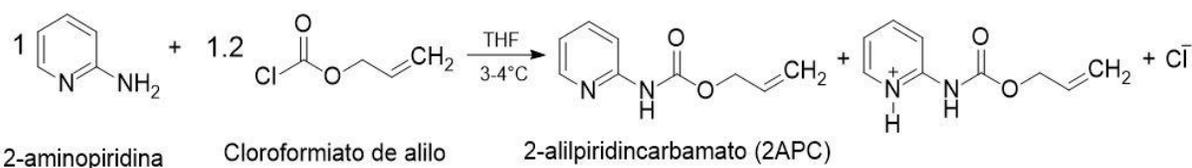
Esquema 1. Síntesis de 2-metacriloilamidopiridina.

2.4 Síntesis del monómero 2-alilpiridincarbamato (2APC)

En un matraz balón de dos bocas de 100 ml provisto de un agitador magnético se disolvieron 0.3 g de aminopiridina (3.18 mol) en 10 mL de THF. El matraz se colocó en un baño de hielo y posteriormente se añadieron 0.28 mL de

cloroformiato de alilo (2.56 mmol). La reacción se mantuvo en agitación constante durante 4 horas a 5°C. Al término de la reacción se evaporó el disolvente y el crudo de reacción se evaporó el disolvente y el crudo de reacción fue disuelto en diclorometano para realizar una extracción con una solución de hidróxido de amonio al 3%. El monómero fue recuperado de la fase orgánica, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente. El monómero se purificó mediante cromatografía de columna utilizando sílica como fase estacionaria y una mezcla acetato de etilo: hexano 1:2 como fase móvil obteniéndose 0.548 g de un sólido cristalino de color blanco, lo que corresponde a un rendimiento del 81% (Esquema 2). RMN-¹H: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 9.73 (1H, s, H7), 8.37 (1H, d, *J*_o=4.8, H6), 8.06 (1H, d, *J*_o=8.4, H3), 7.72 (1H, dd, *J*_m=1.6, *J*_o=8.1, H4), 7.00 (1H, dd, *J*_o=7.9, H5), 5.99 (1H, ddt, H10), 5.39 (1H, dd, *J*_{trans}=17.2, *J*_{gem}=1.2, H11'), 5.3 (1H, dd, *J*_{gem}=1.0, *J*_{cis}=10.4, H11), 4.70 (2H, dd, H9), Figura 16. RMN-¹³C: (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 153.35 (C8), 152.31 (C2), 147.67 (C6), 138.51 (C4), 132.40 (C10), 118.57 (C11), 118.41 (C5), 112.57 (C3), 65.86 (C9) Figura 17. FT-IR: (cm⁻¹); 3292 (νN-H), 3055 (νC-H alifático), 1773 (νC=O), 1660 (νC=Cvinilo), 1613 (νC=C aromático), 1559 (δN-H amidall), 1296 (νN-C amidalll), 1215 (νC-O).

Se realizaron pruebas de solubilidad utilizando 1 mg de monómero 2-alilpiridincarbamato en disolvente orgánicos y agua.



Esquema 2. Síntesis de 2-alilpiridincarbamato.

2.5 Formulación del material compuesto y obtención de probetas

Las proporciones de la formulación que se llevó a cabo para la elaboración de probeta se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2. Proporción en % de las formulaciones.

	Matriz orgánica 30%						Relleno 70%
	BisGMA (%)	TEGDMA (%)	CQ (%)	EDAB (%)	2-MMAP (%)	2-APC (%)	
Control	70	30	0.5	1	-	-	70%
Experimental 2-MAAP	70	30	0.5	1	1	-	
Experimental 2-APC	70	30	0.5	1	-	1	

En un vidrio de reloj se colocó la mezcla BisGMA/TEGDMA, canforquinona y EDAB. Se mezcló hasta obtener una mezcla homogénea y posteriormente se adiciona y el monómero experimental. Finalmente se adiciona el material de relleno y se vuelve a mezclar hasta obtener una consistencia pastosa.

Las probetas se realizaron en un conformador de acero inoxidable de 2x2x25 mm. Se coloca una parte de la mezcla hasta llenar el conformador, posteriormente se coloca un portaobjetos y un vidrio. Por encima del vidrio se fotopolimeriza por 90 segundos de cada lado y se retira la probeta. Se colocaron en agua destilada a 37°C por 24 horas y se realizó el ensayo de tres puntos.

2.6 Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión

Para llevar a cabo el ensayo de flexión de tres puntos para determinar la resistencia a la flexión y módulo de elasticidad se sigue la metodología establecida en la norma estándar ISO 4049.

La norma establece que se necesitan probetas con medidas de 25 mm x 2mm x 2 mm por lo que se utiliza un conformador de acero inoxidable para la preparación de una muestra de ensayo con medidas indicadas. La preparación de la muestra de ensayo se realiza de la siguiente manera: se cubre un lado del conformador de acero con una película transparente, en este caso acetato y se coloca un portaobjetos de vidrio de aproximadamente 1 mm de espesor. La parte superior del molde se deja libre para agregar la muestra de ensayo hasta llenar el espacio. A

continuación, se cubre con acetato y otro portaobjetos de vidrio, y se aplica presión suficiente para eliminar el exceso de muestra. Se inicia la polimerización utilizando una lámpara de uso odontológico por 30 segundos, comenzando por el centro y continuando por los extremos. Este procedimiento se repite en el otro lado de la muestra hasta obtener al menos 5 probetas. Dichas probetas se almacenan en un vial con agua destilada a una temperatura de 37 °C durante 24 horas.

Antes de realizar las pruebas, se lijan las probetas con papel de lija de grano 140 para eliminar cualquier rebaba y así obtener mejores resultados.

Posteriormente se toman medidas de las dimensiones de la probeta con un micrómetro de precisión, en este caso con calibrador Vernier digital y se registran los datos.

Para las pruebas de flexión de 3 puntos se hizo uso de una máquina universal de ensayos mecánicos marca Instron que consiste en dos soportes cilíndricos de 2 mm de diámetro paralelos entre sí, con una distancia de 20 mm y un tercer soporte de 2 mm de diámetro centrado entre ambos soportes de modo que haya 3 barras en combinación, utilizando una celda de carga de 1 kN, con una velocidad del cabezal de 1 mm por minuto.

Se registró la carga sobre la muestra y se realizó el mismo procedimiento con el resto de probetas. Para la captura de datos se utiliza el programa Series IX.

La resistencia flexural se calculó mediante la siguiente ecuación (1):

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \dots \dots \dots (1)$$

Donde:

- σ = Resistencia flexural (MPa)
- F = Fuerza al momento de la fractura (N)
- l = distancia entre los soportes (mm)
- b = ancho de las probetas (mm)
- h = altura de las probetas (mm)

El módulo de flexión fue calculado con la siguiente ecuación (2):

$$E = \frac{F_1 l^3}{4bh^3 d} \dots \dots \dots (2)$$

Donde

- E= Módulo de flexión (MPa)
- F_1 = Fuerza registrada donde la deformación deja de ser directamente proporcional a la fuerza registrada en el gráfico (N)
- l= Distancia entre los dos soportes
- b= Ancho de la probeta (mm)
- h= Altura de la probeta (mm)
- d= Deflexión del a probeta (mm)

La norma establece que se deben obtener al menos 4 resultados, es por ello que se obtuvieron 5 valores de resistencia flexural y módulo de flexión para cada grupo evaluado. Dichos valores fueron evaluados mediante la prueba estadística ANOVA para observar diferencias entre los grupos.

2.7 Valoración de profundidad de curado

Para este ensayo se sigue el método de la norma estándar ISO 4049. Un conformador cilíndrico de 6 mm de profundidad y 4 mm de diámetro se llenó de resina sin polimerizar y se cubren ambos extremos con acetato. En la parte superior se coloca un portaobjetos de vidrio de 1mm de espesor para asegurar una superficie plana y se polimeriza por la parte superior durante 30s con la lámpara dental. Al término de los 30 s se retira la parte sin polimerizar de la parte inferior con una espátula, para después retirar la parte polimerizada del conformador. Es necesario retirar toda la resina sin polimerizar de la muestra, para posteriormente medir con un vernier digital la longitud de la muestra. Dichos valores deben de dividirse entre dos antes de realizar análisis estadístico en ANOVA.

2.8 Valoración de cinética de polimerización y conversión de dobles enlaces

La cinética de polimerización y conversión de dobles enlaces de los materiales experimentales se evaluó con un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) (espectrómetro Perkin-Elmer modelo Frontier).

La valoración se realizó tres veces a cada formulación experimental. Primero se colocó una pequeña muestra de aproximadamente 100 mg de resina compuesta sobre la ventana de celda de diamante de la unidad ATR. Se capturó un espectro antes y después del proceso de polimerización. En cada uno de los espectros

obtenidos se midieron dos alturas, la altura de la banda de absorción del enlace uC=C situada a 1636 cm⁻¹ y la altura de la banda de absorción del enlace aromático uC=C situada a 1609 cm⁻¹. Se utilizó la siguiente ecuación (3) para la determinación de la conversión de dobles enlaces:

$$\text{Grado de conversión (\%)} = \left[\left(1 - \frac{\left(\frac{A_{1636}}{A_{1609}} \right)_{mon}}{\left(\frac{A_{1636}}{A_{1609}} \right)_{pol}} \right) \times 100 \right] \dots\dots\dots (3)$$

Dónde:

- A₁₆₃₆ es la la altura máxima de la banda a 1636 cm⁻¹
- A₁₆₀₉ es la altura máxima de la banda a 1609 cm⁻¹
- El término "mon" corresponde al espectro de la mezcla monómera no polimerizada, y el término "pol" se refiere al espectro del material polimerizado.

Para calcular la cinética de polimerización se debe filmar la pantalla mientras el proceso de fotoactivación está ocurriendo. El dispositivo fotopolimerizador debe estar colocado como se muestra en la imagen (Figura 12). En este momento, es importante que el proceso de fotopolimerización y filmación de la pantalla estén sincronizados.



Figura 12. Posicionamiento del fotopolimerizador.

Una vez grabada la pantalla y obtenidos los vídeos, con el Software AviTricks se generan fotogramas por segundo de cada archivo de vídeo generado anteriormente. Posteriormente con Microsoft Paint se traza una línea que abarque entre 1660 y 1560 cm⁻¹. Se debe realizar con cada una de las imágenes generadas en aviTricks.

Por último, se realiza el cálculo de cinética. Con ayuda del programa ImageJ, se miden las distancias entre la línea trazada y el punto más alto en 1636 cm⁻¹ y 1609 cm⁻¹. Los valores se deben registrar en las plantillas de Excel.

Una vez obtenidos los valores en promedio del grado de conversión por segundo para cada uno de los grupos, se debe utilizar esos datos en un libro de trabajo del programa Origin Pro V8.

2.9 Valoración de contracción volumétrica

La contracción volumétrica se obtiene midiendo la densidad por el principio de Arquímedes de las muestras sin polimerizar y después de polimerizar. Las medidas fueron realizadas usando una balanza analítica acoplada a un kit de determinación de densidad, donde se utiliza hexano como el disolvente.

Para la obtención de medidas se llevó a cabo el siguiente procedimiento: en una habitación a temperatura estable, sin humedad y con la menor incidencia de luz posible se pesaron pequeñas esferas de resina compuesta de cada mezcla de los diferentes monómeros sintetizados y compuestos precursores. Dichas esferas de resina sin polimerizar se pesan fuera y dentro del disolvente. Se realiza la misma metodología pero con esferas fotopolimerizadas, y se registró el peso dentro y fuera del disolvente.

Para la determinación de la densidad de las esferas de resina sin polimerizar se utilizó la siguiente fórmula dada por el estándar ISO 17304 para materiales dentales de alta viscosidad:

$$\rho_{S_{sp}} = \frac{(m_{sp1})(\rho_0)}{m_{sp1} - m_{sp2}} \dots \dots \dots (4)$$

Donde:

- $\rho_{S_{sp}}$ es la densidad de la resina sin polimerizar.
- m_{sp1} es la masa de la resina sin polimerizar en el aire en g.
- m_{sp2} es la masa de la resina sin polimerizar dentro del disolvente en g.
- ρ_0 es la densidad del disolvente (hexano) en g/mL.

Para el cálculo de la densidad de las esferas polimerizadas, se toma la siguiente fórmula dada por el estándar ISO 17304:

$$\rho_p = \frac{(m_{p1})(\rho_0)}{m_{p1}-m_{p2}} \dots\dots\dots (5)$$

Donde:

- ρ_p es la densidad de la resina polimerizada.
- m_{p1} es la masa de la resina polimerizada en el aire en g.
- m_{p2} es la masa de la resina polimerizada dentro del disolvente en g.
- ρ_0 es la densidad del disolvente (hexano) en g/mL.

Para el cálculo de la contracción se calcula la diferencia en volumen utilizando la siguiente fórmula:

$$S = \left(\frac{\rho_p - \rho_0}{\rho_p} \right) \times 100 \dots\dots (6)$$

2.10 Valoración de citotoxicidad

Se prepararon probetas redondas siguiendo la metodología mencionada anteriormente (Sección 2.5). El ensayo de citotoxicidad fue realizado conforme a la norma ISO 10993-5:2009. Células de fibroblastos de ratón (L929) fueron cultivadas en una densidad de 2×10^4 células en placas de 96 pocillos que contenían medio DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's medium), constituido con 10% de L-glutamina, 10% de suero fetal de bovino (FBS), penicilina (100 U/mL) y estreptomycin (100 U/mL). Las células fueron incubadas a 37 °C bajo una atmósfera de 95% de aire y 5% de CO₂ durante 24h.

El porcentaje de viabilidad celular fue evaluado mediante un ensayo colorimétrico de tipo WST-1. Dichas probetas fueron colocadas en placas de 24 pocillos con 1 mL de DMEM e incubadas a 37 °C y un pH de 7.2. Después de 24 h, 200 µl del eluyente de cada muestra fueron transferidos a la placa de 96 pocillos que contenían a las células precultivadas. La placa fue incubada por un periodo de 24 h a 37 °C y 5% CO₂. Después de este tiempo, el medio fue aspirado, y se aplicó una solución de tipo WST-1. Los resultados fueron leídos en un espectrofotómetro con una longitud de onda de 450 nm, donde los valores de absorbancia fueron considerados como un indicador de viabilidad celular.

2.11 Valoración de traslucidez

Para este ensayo se utilizan probetas redondas que se obtienen siguiendo la metodología mencionada en la sección anterior. Para la obtención de los valores colorimétricos de las resinas dentales compuestas formuladas con 2MAAP y 2APC se utilizó el método objetivo o instrumental mediante un colorímetro de la marca KONICA MINOLTA modelo CR-20.

Para éste ensayo las probetas deben de estar libres de polvo en su superficie, por lo que se deben de manipular con pinzas durante todo el proceso. El colorímetro debe calibrarse antes de cada ensayo con el aditamento para calibración en blanco. Una vez que el software propio del equipo esté configurado a un guardado automático, se puede iniciar el ensayo. Para determinar el color debe de hacerse sobre el fondo blanco, y para la traslucidez se realiza sobre el fondo negro, ambos ensayos realizados sobre el mismo lado de la probeta.

El colorímetro CR-20 utiliza el sistema de notación CIE Lab*, desarrollado por la Commission Internationale de L'Eclairage (Comisión Internacional sobre Iluminación). El espacio de color CIE Lab* es usado comúnmente en estudios perceptuales y para la evaluación del color dental porque cubre visualmente de manera uniforme el espacio de color. En este sistema, L* es la Luminosidad, que es una coordenada acromática; a* es la coordenada verde-rojo, donde a- es verde y a+ es rojo; y b* es la coordenada azul-amarillo, donde b- es azul y b+ es amarillo.

CAPÍTULO III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de 2MAAP por espectroscopia FTIR

El monómero 2MAAP presenta una temperatura de fusión de 51 °C. De acuerdo a las pruebas de solubilidad se observa que el monómero es soluble en, cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, acetona y DMSO e insoluble en agua. Además, el monómero es soluble en BisGMA-TEGDMA lo que los hace aptos para aplicarlos en resinas dentales.

El espectro FTIR del monómero 2MAAP se muestra en la Figura 13. Las principales bandas de absorción que evidenciaron la obtención del monómero son las bandas debidas a los modos de vibración del grupo amida obtenido durante la reacción de sustitución nucleofílica acílica, así como la ausencia de las bandas que corresponden al grupo precursor amina primaria. En 1672 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a la vibración $\nu\text{C=O}$ (amida I), en 1577 cm^{-1} se encuentra la banda de absorción de la vibración $\delta\text{N-H}$ (amida II) y a 1296 cm^{-1} está la banda correspondiente a la vibración $\nu\text{C-N}$ (amida III). Las bandas de absorción correspondientes al doble enlace terminal se encuentran en 1647 cm^{-1} asociada a la vibración $\nu\text{C=C}$ y en 1433 y 932 cm^{-1} se encuentran las bandas de absorción de la vibración $\delta\text{C-H}$ en el plano y fuera del plano, respectivamente. Finalmente, en 1624 cm^{-1} se observa una banda de absorción debida a las vibraciones $\nu\text{C=C}$ del anillo aromático.

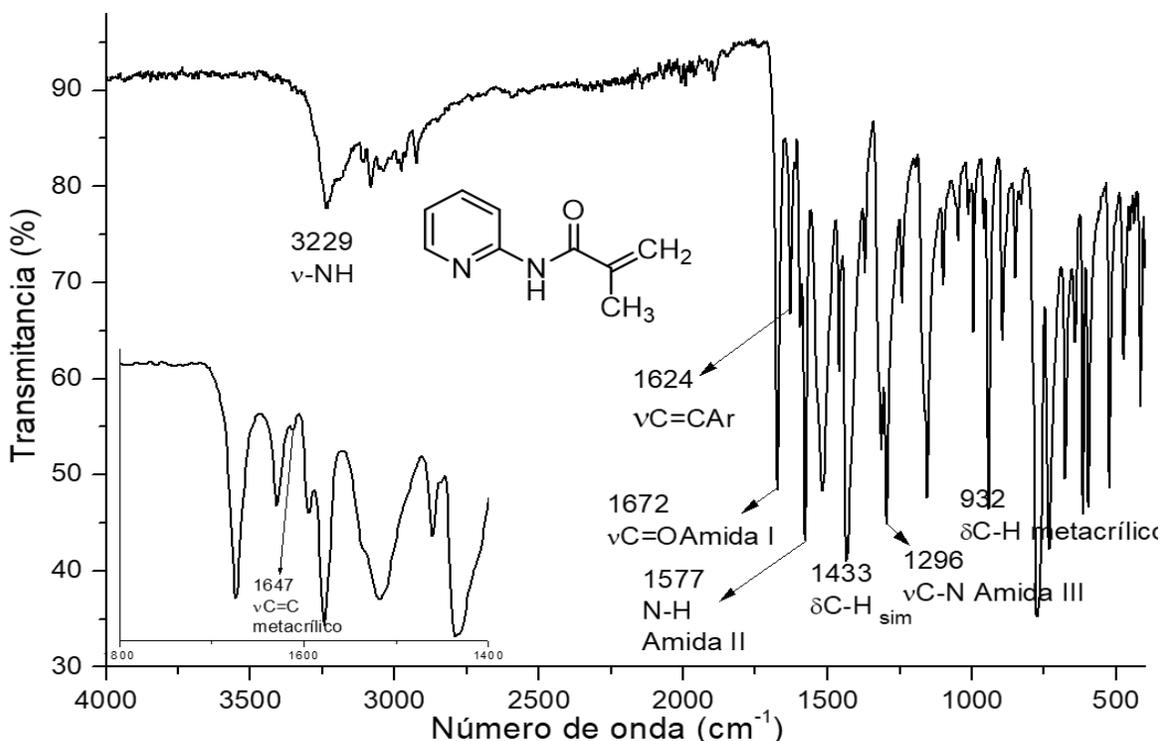


Figura 13. Espectro FTIR del monómero 2-metacrililamidopiridina (2MAAP).

3.1.2 Espectro de RMN de ^1H del 2MAAP

La estructura molecular del monómero 2MAAP se elucidó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H). En el espectro de RMN- ^1H del 2MAAP, que se muestra en la Figura 14, se pueden identificar ocho señales que corresponden a los tipos de protones que conforman la molécula del monómero. Se observa a 8.83 ppm una señal simple ancha que corresponde al protón H7 del NH de amida, en un rango de 8.37 a 7.07 ppm se observan las señales correspondientes a los protones H⁶, H³, H⁴ y H⁵ del anillo aromático. En el rango de 5.9 a 5.5 ppm se observan las señales correspondientes a los protones H^{10'} y H¹⁰ del doble enlace terminal del grupo metacrílico. Finalmente, a un desplazamiento de 2.1 ppm se observa una señal simple que corresponde a los protones H¹¹ del grupo metilo.

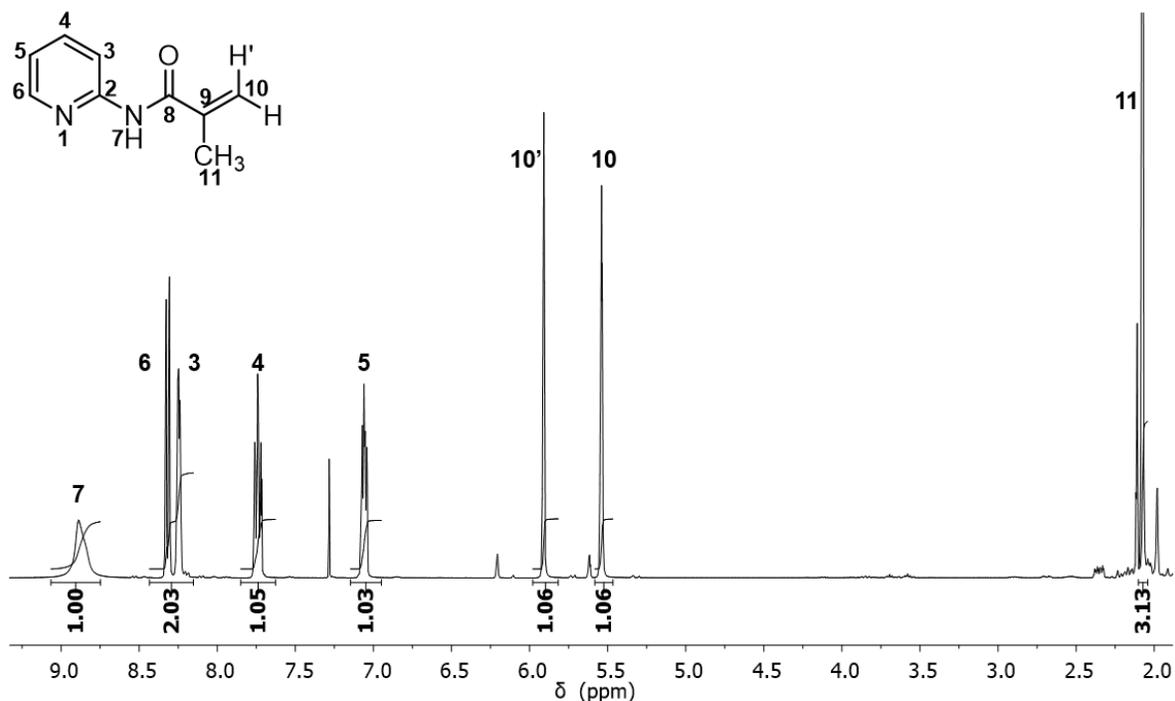


Figura 14. Espectro de RMN ¹H a 400 MHz del monómero 2MAAP en CDCl₃.

3.1.3 Espectro de RMN de ¹³C de 2MAAP

El espectro de RMN-¹³C del 2MAAP se muestra en la Figura 15. El espectro muestra 9 señales que corresponden a los diferentes tipos de carbono presentes en la estructura. A frecuencias altas se observa la señal que corresponde al átomo de carbono del grupo carbonilo C⁸. Las señales correspondientes a los átomos de carbono del anillo aromático, C⁶, C⁵, C⁴, C³ y C² se pueden observar a desplazamientos de 147.85, 119.84, 114.7, 138.39, y 151.4 ppm respectivamente.

Las señales atribuidas a los átomos de carbono del grupo metacrílico C⁹ y C¹⁰ se encuentran en 140.27 y 120.89 ppm respectivamente y finalmente, en frecuencias bajas se observa una señal que corresponde al carbono C¹¹ del grupo metilo. Estas señales son la principal evidencia de la obtención del monómero 2MAAP.

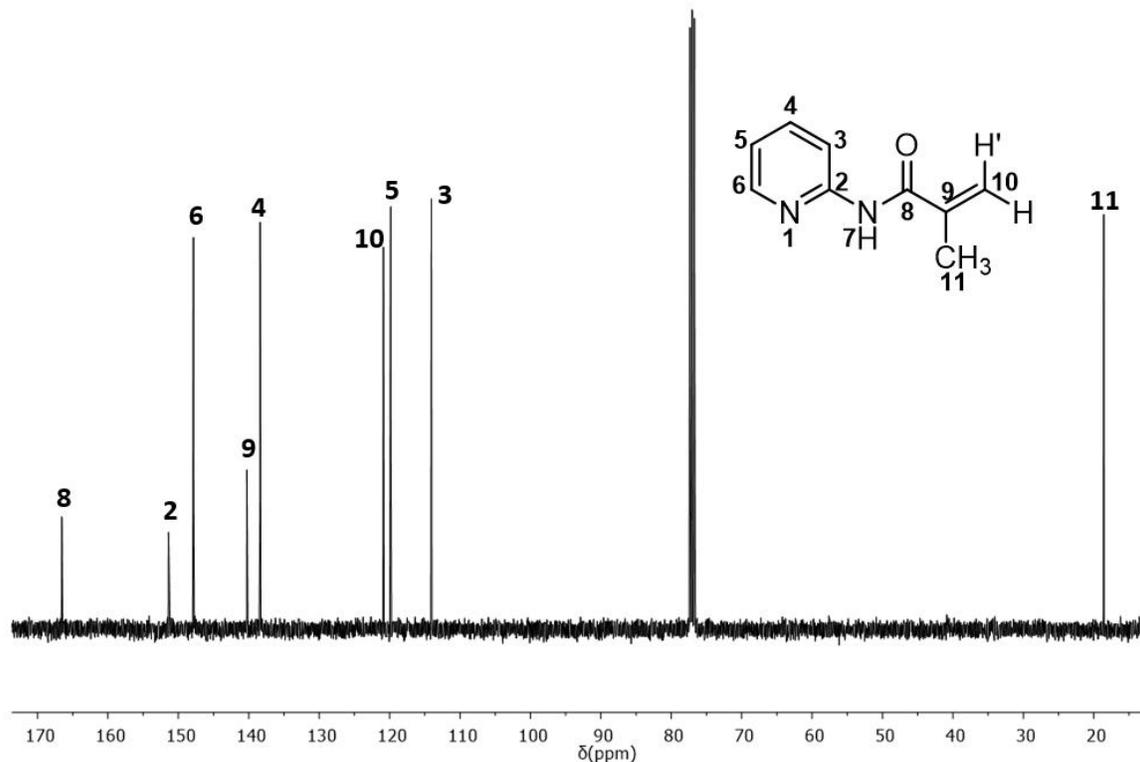


Figura 15. Espectro de RMN- ¹³C a 400 MHz del monómero 2MAAP en CDCl₃.

3.2 Caracterización de 2APC por espectroscopia FTIR

El punto de fusión del monómero 2APC con la técnica del capilar abierto es de 51 °C. De acuerdo a las pruebas de solubilidad, el monómero es soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, THF, acetato de etilo y DMSO e insoluble en agua.

El espectro FTIR del monómero 2APC se muestra en la Figura 16. Las principales bandas de absorción que dan evidencia de la obtención del monómero son las bandas debidas a los modos de vibración de amida obtenida mediante la reacción de sustitución nucleofílica acílica. En 1773 cm⁻¹, 1559 cm⁻¹ y 1296 cm⁻¹ se observan las bandas correspondientes a las vibraciones νC=O, δN-H y νC-N del grupo amida, respectivamente. Otra evidencia de la obtención del monómero 2APC es la presencia de la banda de absorción correspondiente a la vibración νC=C del grupo alilo en 1660 cm⁻¹. Finalmente, en 1624 cm⁻¹ se observa una banda de absorción debida a las vibraciones νC=C del anillo aromático. Otra evidencia es la ausencia de las bandas correspondientes a la amina primaria.

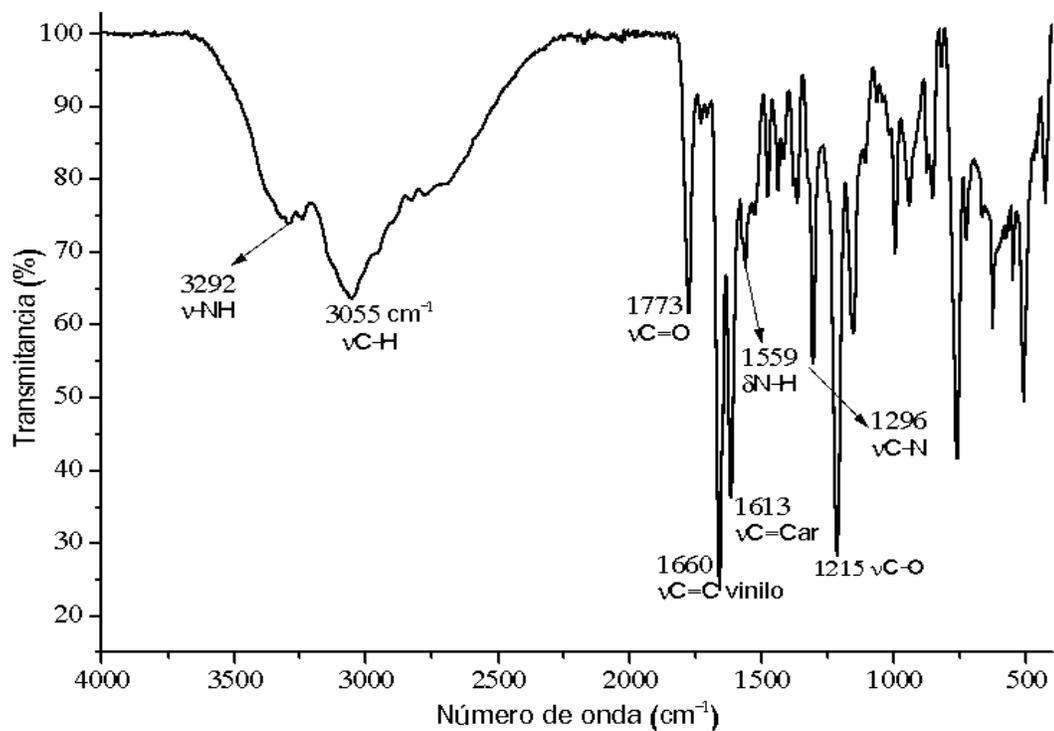


Figura 16. Espectro FTIR del monómero 2-aliipiridincarbamato (2APC).

3.2.1 Espectro de RMN de ^1H del 2APC

La estructura molecular del monómero 2APC se elucidó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H). En el espectro de RMN- ^1H del 2APC que se muestra en la Figura 16 se pueden identificar nueve señales que corresponden a los protones presentes en la molécula del monómero. Se observa a 9.73 ppm una señal simple que corresponde al protón H^7 del NH de amida, en un rango de 8.37 a 7.00 ppm se observan las señales que corresponden a los protones H^6 , H^3 , H^4 y H^5 del anillo aromático. Las principales señales que dan evidencia de la obtención del monómero son las que se observan en un rango de 5.99 a 4.70 ppm, las cuales fueron asignadas a los protones H^{10} , H^{11} , H^{11} y H^9 del grupo alílico.

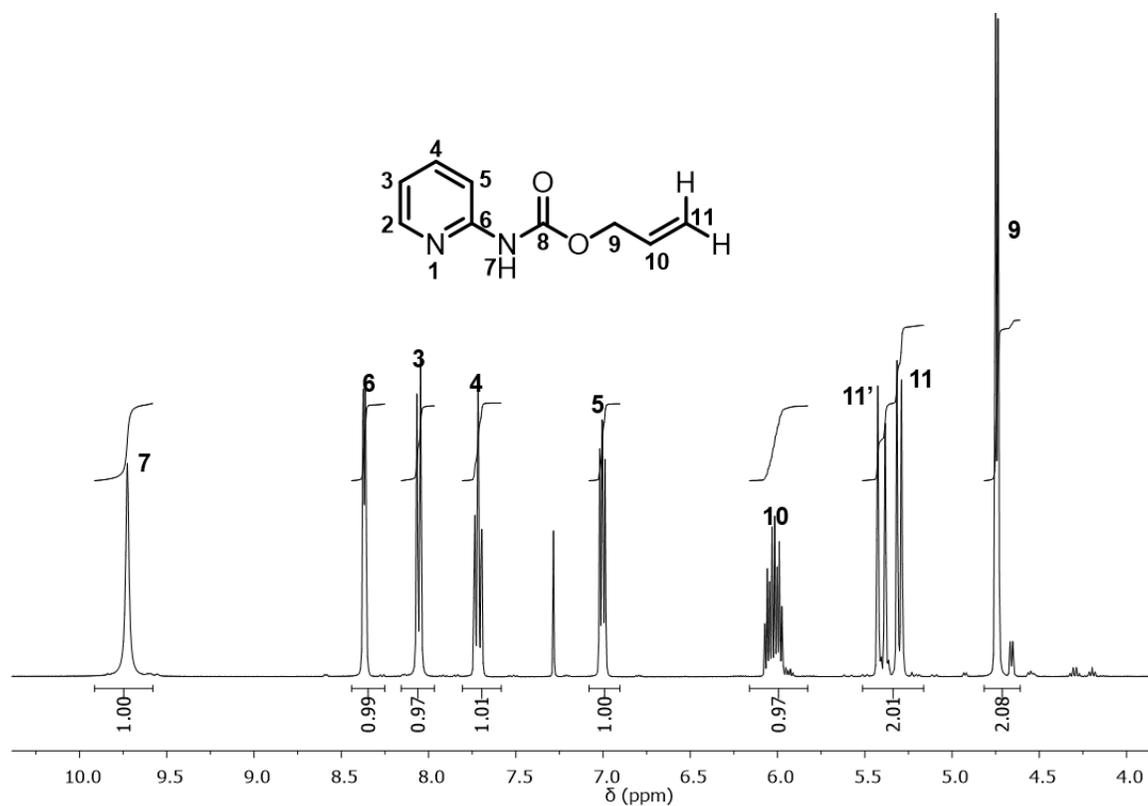


Figura 17. Espectro de RMN-1H a 400 MHz del monómero 2APC en CDCl_3 .

3.2.2 Espectro de RMN de ^{13}C de 2APC

En la Figura 17 se muestra el espectro de RMN- ^{13}C del monómero 2APC. En él se pueden observar 9 señales que corresponden a los diferentes tipos de carbono presentes en la estructura. Las principales evidencias de la obtención del monómero son las señales que se encuentran en 65.86, 132.40 y 118.57 ppm y que se atribuyen a los carbonos C^9 , C^{10} y C^{11} del grupo alílico. La señal que se observa en 153.35 se asignó al carbono C^8 del grupo carbonilo y la señal que se observa en 152.31 ppm C^2 del anillo aromático. Finalmente, las señales observadas en 147.67, 118.41, 138.51, 112.57 ppm se atribuyeron a los carbonos del anillo aromático C^6 , C^5 , C^4 , y C^3 .

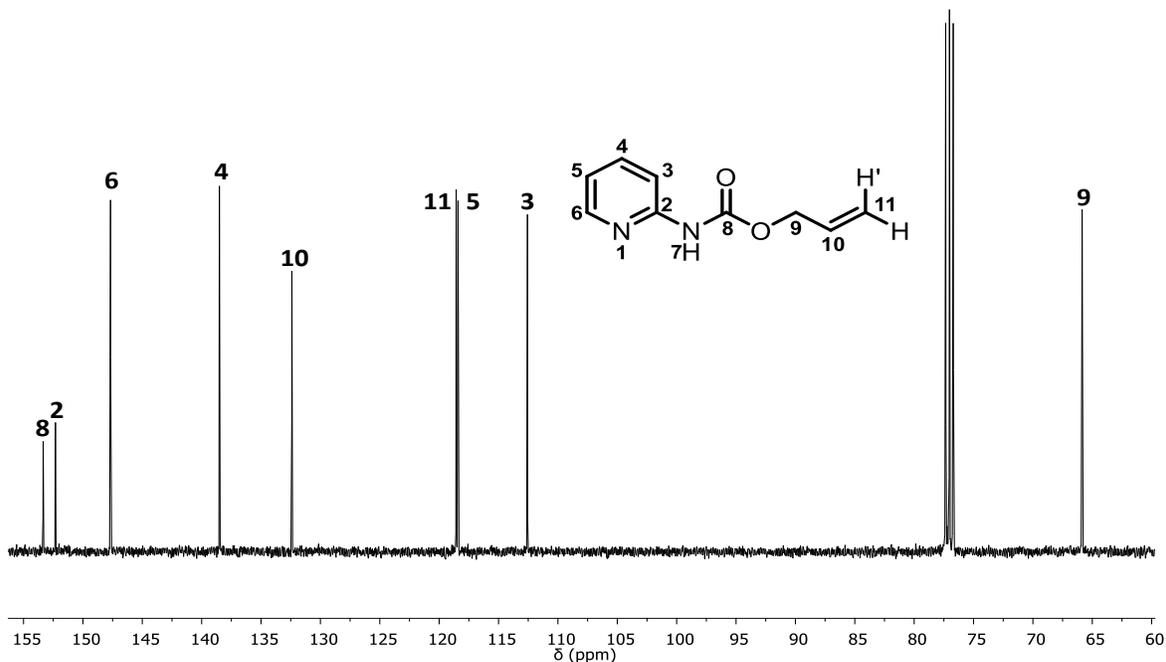


Figura 18. Espectro de RM- ^{13}C a 400 MHz del monómero 2APC en CDCl_3 .

3.3 Evaluación de los monómeros en la formulación de resinas dentales

3.3.1 Propiedades mecánicas: Resistencia a la flexión y módulo de elasticidad

Las medias aritméticas de los valores para la resistencia flexural y módulo de flexión de las resinas experimentales formuladas con los monómeros 2MAAP, 2APC y control se muestran en la Tabla 3. Las letras con superíndice diferentes en cada columna indican la presencia de diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$). La resina con el monómero 2MAAP presenta los valores de la resistencia a la flexión y el módulo elástico de mayor valor. Esto se debe a que el monómero 2MAAP tiene un grupo funcional metacrilato mucho más reactivo que el alílico que tiene 2APC y por lo tanto tendrá mayor conversión de dobles enlaces. Esto puede corroborarse en la sección 3.3.3. Está reportado que a mayor conversión de dobles enlaces las propiedades mecánicas incrementan.

Tabla 3. Resistencia a la flexión y módulo elástico.

Grupo	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)
Control 05	52.01 (4.54) ^a	10.21 (0.78) ^a
2MAAP	55.05 (6.58) ^a	10.91 (0.83) ^a
2APC	46.51 (1.26) ^b	9.33 (0.78) ^b

3.3.2 Profundidad de curado

La prueba de profundidad de curado es esencial en la evaluación de una resina dental porque determina hasta qué distancia (mm), desde donde inicia la reacción de fotopolimerización, la matriz orgánica en la resina polimeriza completamente bajo la acción de una fuente de luz (como una lámpara de fotocurado). En la Tabla 4 se muestran los datos obtenidos de profundidad de curado de las resinas formuladas con los monómeros 2APC, 2MAAP y el control. Puede apreciarse que no se presentan diferencias significativas estadísticamente entre los valores de las resinas experimentales y el control. Indicando que la adición del monómero fluorescente 2APC o 2MAAP no tiene injerencia en la profundidad de curado.

Tabla 4. Valores de profundidad de curado de las resinas experimentales y control.

Grupo	Profundidad de curado
Control 05	2.02 (0.05) ^a
2MAAP	1.82 (0.11) ^a
2APC	1.82 (0.23) ^a

3.3.3 Cinética de polimerización y conversión de dobles enlaces

Se evaluó la cinética de polimerización y la conversión de dobles enlaces, los resultados se muestran en la gráfica de la Figura 19. La resina formulada con el monómero 2MAAP presenta la menor velocidad de polimerización. Mientras que sorprendentemente la resina experimental formulada con el monómero 2APC presenta la mayor velocidad de polimerización. Esto se puede corroborar con los valores de conversión de dobles enlaces en la Tabla 5. Se observa que la resina con menor conversión de dobles enlaces es la formulada con el monómero 2APC, al incrementar la velocidad de polimerización la resina vitrifica rápidamente evitando la difusión de las cadenas poliméricas y con ello disminuye la conversión de los dobles enlaces. Caso opuesto ocurre con el monómero 2MAAP, el cual tiene una velocidad de polimerización menor y por lo tanto mayor conversión de dobles enlaces.

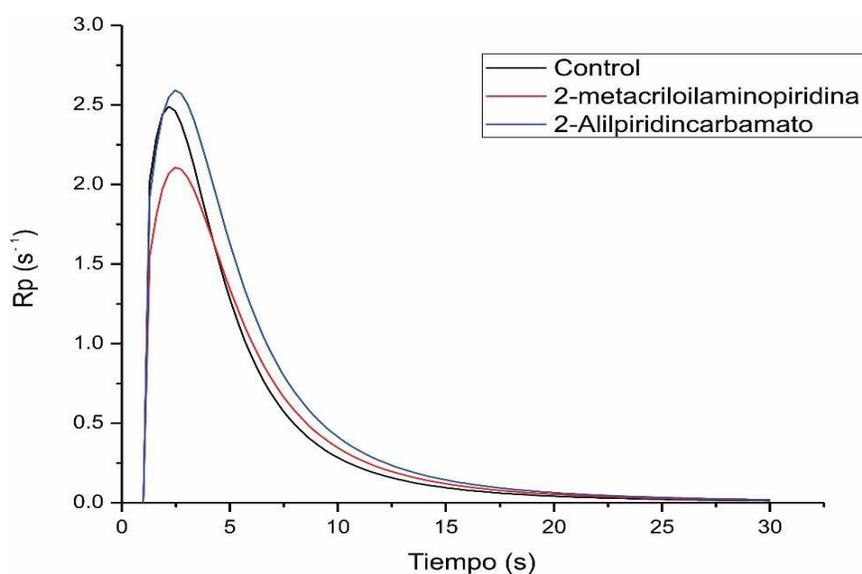


Figura 19. Cinética de polimerización de las resinas experimentales y control.

Tabla 5. Conversión de dobles enlaces.

Resina	Conversión de dobles enlaces (%)
Control	50.52 (± 0.21) ^a
Experimental 2MAAP	55.57 (± 2.08) ^b
Experimental 2APC	51.43 (± 0.25) ^a

3.3.4 Parámetro de translucidez

Los datos de parámetros de translucidez se aprecian en la Tabla 6. Se observa un cambio significativo en las propiedades de las resinas experimentales respecto al control. La diferencia en translucidez debe interpretarse en función de los objetivos estéticos y funcionales del material dental. El parámetro de translucidez no es estadísticamente significativo con la resina formulada con el monómero 2MAAP, mientras que con la resina con el monómero 2APC si existe una diferencia estadísticamente significativa, lo cual puede deberse a la baja conversión de dobles enlaces.

Tabla 6. Valores parámetro de translucidez de las resinas experimentales y el control.

Grupo	Parámetro de translucidez
Control 05	38.44 (2.65) ^b
2MAAP	41.30 (5.11) ^{ab}
2APC	46.97 (1.55) ^a

3.3.5 Contracción volumétrica

En la Tabla 7 se observan los datos obtenidos de los valores de contracción volumétrica. En los resultados, se observa que no hay una diferencia significativa entre las resinas experimentales y el control. Es decir, la baja concentración de los monómeros 2MAAP y 2APC no afecta la contracción volumétrica de la matriz orgánica en ambas resinas.

Tabla 7. Valores de contracción volumétrica de las resinas experimentales y el control.

Grupo	Contracción volumétrica (%)
Control 05	3.11 (0.24) ^a
2MAAP	2.60 (0.63) ^a
2APC	3.40 (0.44) ^a

3.3.6 Fluorescencia

Los valores de fluorescencia se muestran en la Tabla 8. Se obtuvo adicionalmente los valores de un esmalte bovino debido a la similitud con una pieza dental humana, así como la del control. En los resultados se observa claramente que la adición de ambos monómeros, en las resinas experimentales presentan la propiedad de fluorescencia sin diferencias estadísticas con el diente bovino. Esto significa que ambos monómeros son aditivos excelentes en la formulación de resinas dentales para conferir la propiedad de fluorescencia igualándose al diente bovino. Está reportado que los dientes humanos muestran un color blanco azulado bajo luz ultravioleta. El espectro de fluorescencia del esmalte natural exhibe picos máximos de luminiscencia a 450 nm, mientras que la dentina presenta picos a 440 nm. Los estudios afirman que la fluorescencia contribuye a la apariencia final de restauraciones estéticas, al proporcionar una percepción visual mucho más cercana a los dientes reales. Los componentes básicos de las resinas dentales no son capaces de promover la fluorescencia, las especies fluorescentes que se han agregado para mejorar esta propiedad en los materiales dentales son óxidos inorgánicos de tierras raras como; óxidos de europio, cerio, terbio, iterbio, disprosio y/o samario. Sin embargo, estos óxidos no se unen a la matriz orgánica o al relleno inorgánico, lo que puede ocasionar que estos puedan migrar de la resina.

El utilizar monómeros fluorescentes como los reportados en el presente trabajo, se unirán covalentemente a la matriz orgánica, evitando que migren de la resina y presenten citotoxicidad. El análisis de citotoxicidad que corrobora esta afirmación se discute a continuación.

Tabla 8. Valores de fluorescencia de las resinas experimentales y el control.

Grupo	Fluorescencia u.a
Esmalte	96.30(0.06) ^a
Control 05	42.03(2.31) ^b
2MAAP	100.00(0.02) ^a
2APC	95.10(0.03) ^a

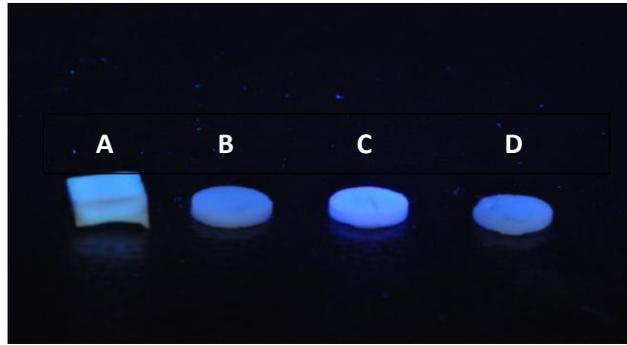


Figura 20. Fluorescencia de los materiales formulados. Esmalte bovino (A), Control 05 (B), 2MAAP (C), 2APC (D).

3.3.7 Citotoxicidad

En la Tabla 9 se encuentran los valores de citotoxicidad de la proporción utilizada en las resinas y el control, al igual que en la gráfica (Figura 21). Los resultados muestran que al igual que la resina control, las dos resinas experimentales formuladas con los monómeros 2MAAP y 2APC no son citotóxicas. Es decir, todos los materiales evaluados no generan un efecto tóxico notable sobre las células en comparación con la probeta de control.

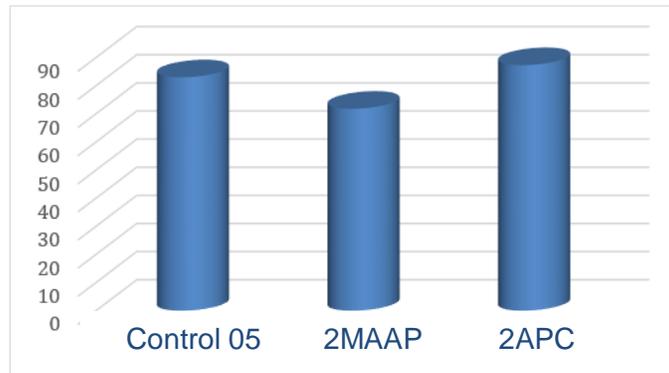


Figura 21. Valores de citotoxicidad del control y monómeros experimentales.

Tabla 9. Valores de citotoxicidad del control y monómeros experimentales.

Grupo	Citotoxicidad
Control 05	82.98(6.93) ^a
2MAAP	71.84(2.65) ^b
2APC	87.31(7.63) ^a

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron los monómeros experimentales 2-metacriloilamidopiridina (2MAAP) y 2-alilpiridincarbamato (2APC), a partir de reacciones de sustitución nucleofílica acílica entre la 2-aminopiridina y el cloruro de metacrilóilo y alilcloroformiato. Se utilizaron las técnicas de FTIR y RMN para determinar que los monómeros son espectroscópicamente puros.

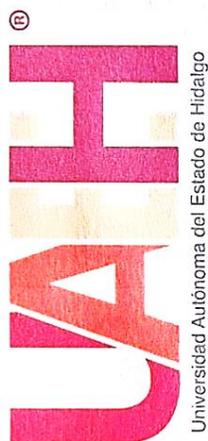
Los monómeros 2APC y 2MAAP a concentraciones bajas confieren a las resinas dentales la propiedad de fluorescencia, permitiendo conservar propiedades como resistencia a la flexión, módulo elástico, conversión de dobles enlaces, así como profundidad de curado.

El monómero experimental 2MAAP polimeriza a menor velocidad que el monómero 2APC, sin embargo, la conversión de dobles enlaces es menor en el caso del monómero 2APC debido a que la vitrificación de la resina evita la difusión de las cadenas poliméricas.

5. REFERENCIAS

1. Puoci, F. (2015). *Advanced polymers in medicine*. Berlin: Springer.
2. Newell, J. (2010). *Ciencia de materiales-aplicaciones en ingeniería*. Alfaomega.
3. Kratochvil, P., Septo, R. F. T., Suter, U. W. (1996). Glossary of basic terms in polymer science. *Pure and Applied Chemistry*, 68, 2287-2311.
4. Seymour, R. B., Charles Jr, E. (2021). *Introducción a la química de los polímeros*. Reverté.
5. Su, W. F. (2013). *Principles of polymer design and synthesis* (Vol. 82, pp. 6-10). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
6. Askeland, D. R., Wright, W. J. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales* (Vol. 3). México: International Thomson Editores.
7. Vollmert, B. (2012). *Polymer chemistry*. Springer Science & Business Media.
8. McKeen, L. W. (2014). *The effect of temperature and other factors on plastics and elastomers*. William Andrew.
9. Hermida, É. (2011). *Polímeros* (Capítulo 9). Buenos Aires, Argentina.
10. Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons.
11. Hasirci, V., Yilgor, P., Endogan, T., Eke, G., Hasirci, N. (2011). 1.121-polymer fundamentals: polymer synthesis (pp. 349-371). Oxford, Elsevier.
12. Painter, P. C., Coleman, M. M., Fernandez-Berridi, M. J., Iruin, J. J. (2019). *Fundamentos de ciencia de polímeros: un texto introductorio*. CRC Press.
13. Andrzejewska, E. (2016). Free radical photopolymerization of multifunctional monomers. In *Three-dimensional microfabrication using two-photon polymerization* (pp. 62-81). William Andrew Publishing.
14. Denisov, E. T., Denisova, T. G., Pokidova, T. S. (2005). *Handbook of free radical initiators*. John Wiley & Sons.
15. Denmark, S. E., Beutner, G. L. (2008). Lewis base catalysis in organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(9), 1560-1638.
16. Billmeyer, F. W. (2020). *Ciencia de los polímeros*. Reverté.
17. Callister, W. D., Rethwisch, D. G. (2019). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Reverté.
18. Stupenengo, F. (2011). *Materiales compuestos: materiales y materias primas*. Argentina: Educar.
19. Hull, D. (1987). *Materiales compuestos*. Reverté.

20. Peters, S. T. (Ed.). (2013). Handbook of composites. Springer Science & Business Media.
21. Tarrida, L. G., Clarós, P. (2019). Los dientes del comer al lucir: evolución de los materiales odontológicos y cambios sociales. Real Academia Europea de Doctores.
22. Bowen, R. L. (1982). Composite and sealant resins: past, present and future. *Pediatr Dent*, 4(1), 10-5.
23. Shen, C., Rawls, H. R., Esquivel-Upshaw, J. F. (2022). PHILLIPS. Ciencia de los materiales dentales. Elsevier Health Sciences.
24. Hervás García, A., Martínez Lozano, M. A., Cabanes Vila, J., Barjau Escribano, A., and Fos Galve, P. (2006). Resinas compuestas: Revisión de los materiales e indicaciones clínicas. *Medicina Oral, Patología Oral y Cirugía Bucal (Internet)*, 11(2), 215-220.
25. Velázquez, J. O. (2018). Los composites en odontología. *Salud dental, Medicina y Humanismo para el odontólogo moderno*, 20.
26. SANCHEZ, M. S. G. (2019). Síntesis del monómero acrílico Is-TMA y evaluación de su potencial aplicación en la formulación de una resina dental fotocurable.
27. Ruyter, I. E., Sjoevik, I. J. (1981). Composition of dental resin and composite materials. *Acta Odontologica Scandinavica*, 39(3), 133-146.
28. Merino, G. J. L. (2019). Fundamentos para elegir una resina dental. *Odontología Activa Revista Científica*, 4(Esp), 57-64.
29. Macchi, R. L. (2004). *Materiales dentales*. Ed. Médica Panamericana.
30. Pebe, P. J. (1989). Resinas compuestas. Bases conceptuales. *Odontología restauradora*, 2(3, 4).
31. Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy*. Boston, MA: Springer US.
32. Lee, Y. K. (2015). Fluorescence properties of human teeth and dental calculus for clinical applications. *Journal of biomedical optics*, 20(4), 040901-040901.
33. Moradas Estrada, M., Álvarez López, B. (2018). Manchas dentales extrínsecas y sus posibles relaciones con los materiales blanqueantes. *Avances en odontoestomatología*, 34(2), 59-71.



La Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo a través del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a.

Gama Castro Alejandra Sarahí, Trejo Carbajal Nayely, Cuevas Suárez Carlos Enrique, Herrera González Ana María

Por el trabajo presentado en la modalidad de Poster con el título "Resinas dentales formuladas con monómeros derivados de la 2-aminopiridina" el cual fue presentado en el "XVI Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales" mismo que se realizó del 27 al 29 de septiembre de 2023 con sede en el Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de octubre de 2023

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"




Dr. Otilio A. Acevedo Sandoval
Director del ICBI


Dr. Félix Sánchez de Jesús
Jefe del AACTYM



Dra. Ana María Herrera González
Coordinadora general del "XVI Encuentro de investigación del AACTYM"

Número de control: ICBI-AACTYM/2934/2023

Anexo 1. Reconocimiento de participación del XVI encuentro de Investigaciones del ACCTyM.

Materiales compuestos para uso dental formulados con monómeros derivados de la 2-aminopiridina

A. S. Gama-Castro¹, M. Reyes-Ángeles², C. E. Cuevas-Suárez³, N. Trejo-Carbajal⁴, y A. M. Herrera-González⁵

¹ Licenciatura en Ingeniería en Ciencias de los Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México.
² Doctorado en Ciencias de los Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México.
³ Área académica de Odontología, Instituto de Ciencias de la Salud, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Circuito Ex Hacienda La Concepción S/N, San Agustín Tlaxiaca, Hgo. C.P. 42160, México.
⁴ Laboratorio de Polímeros, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México.
⁵ Facultad de Ingeniería, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio ING1, Ciudad Universitaria, Puebla, Puebla, C.P. 72570, México.

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de los monómeros 2-allipiridincarbamato (2APC) y 2-metacrililamidopiridina (2MAAP) y su evaluación para la formulación de resinas compuestas para uso dental. Los monómeros 2APC y 2MAAP fueron sintetizados y caracterizados mediante técnicas espectroscópicas FT-IR, ¹H-NMR, y ¹³C-RMN. Ambos monómeros fueron para la adicionados en un material compuesto a base de BisGMA/TEGDMA en un porcentaje de 1% en masa. Se evaluaron la resistencia a la flexión, el módulo de elasticidad, el parámetro de translucidez, la cinética de polimerización y la fluorescencia de los materiales. Los materiales experimentales tuvieron un comportamiento similar al control en cuanto a resistencia a la flexión y el grado de conversión ($p > 0.05$). Por otro lado, el parámetro de translucidez fue mayor para el material 2APC, mientras que el módulo elástico fue superior en el material 2MAAP. Ningún material evaluado tuvo una fluorescencia similar al esmalte ($p < 0.001$). El uso de los monómeros 2-metacrililamidopiridina y 2-allipiridincarbamato son útiles y funcionales para la elaboración de nuevas resinas dentales.

INTRODUCCIÓN

En el campo de la Odontología Restauradora y Conservadora, las resinas compuestas para uso dental son materiales que cumplen la función de restaurar la estructura de las piezas dentarias, devolviendo la funcionalidad y un resultado estético. Están compuestas de una matriz orgánica, relleno o a fase dispersa y un órgano-silano o agente de unión entre la resina orgánica y el relleno. Los componentes básicos de las resinas dentales, monómeros y SiO₂, no son capaces de promover la fluorescencia, y por lo tanto, especies fluorescentes como óxidos de europio, cerio, terbio, iterbio, disprosio y/o samario se han agregado para conferir esta propiedad. Es de interés para el presente trabajo el diseño y síntesis de monómeros a base de 2-aminopiridina, para evaluarlos como materiales fluorescentes en resinas compuestas para uso dental. En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de los monómeros 2-allipiridincarbamato (2APC) y 2-metacrililamidopiridina (2MAAP) y su evaluación para la formulación de resinas compuestas para uso dental.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

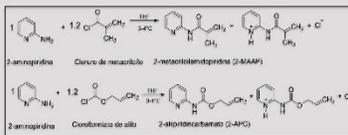


Fig.1 Síntesis de los monómeros

Componente	Concentración (%)
BisGMA	64.5
TEGDMA	34.5
2APC/2MAAP	1
CQ	0.5
EDAB	1
SiO ₂	65

Tabla 1. Formulación de las resinas compuestas.

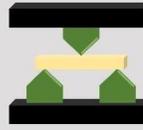


Fig. 2 Valoración mecánica



Fig. 3 Translucidez



Fig. 4 Cinética de polimerización



Fig. 5 Fluorescencia

Resultados

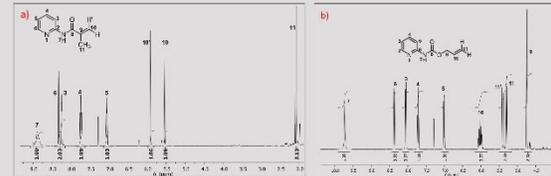


Fig. 6 Espectros de RMN-¹H de a) 2MAAP y b) 2APC

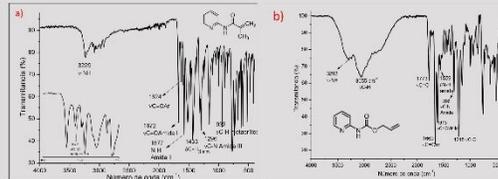


Fig. 8 Espectros de FT-IR de a) 2MAAP b) 2APC

Tabla 2. Valoración mecánica, parámetro de translucidez y grado de conversión de los materiales compuestos formulados.

Grupo	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)	Parámetro de translucidez	Grado de conversión (%)
Control	52.01 (4.54)a	10.21 (0.78)ab	38.44 (2.65)b	59.67 (2.11)a
2-metacrililamidopiridina	55.05 (6.58)a	10.91 (0.83)a	41.30 (8.11)ab	56.56 (1.10)a
2-Allipiridincarbamato	46.51 (1.26)a	9.33 (0.78)b	46.97 (1.55)a	62.46 (3.04)a

Letras minúsculas similares indican la ausencia de diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$).

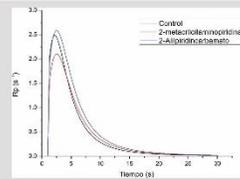


Fig. 6 Velocidad de polimerización del control y monómeros.

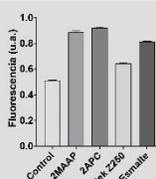


Fig. 7 Fluorescencia de los materiales compuestos.

Conclusiones

El uso de los monómeros 2-metacrililamidopiridina y 2-allipiridincarbamato son útiles y funcionales para la elaboración de nuevas resinas dentales. Comparado con una resina control, los nuevos materiales compuestos mostraron un desempeño similar en la resistencia a la flexión, el módulo de elasticidad y el grado de conversión. Por otro lado, las resinas formuladas con los nuevos monómeros tuvieron un parámetro de translucidez mayor que la resina de grupo control. Finalmente, los materiales experimentales fluorescen al ser irradiados con luz UV.

Referencias

- Herrera-González, A. M., González-López, J. A., Cuevas-Suárez, C. E., García-Castro, M. A., & Vargas-Sánchez, M. (2018). Formulation and evaluation of dental composite resins with allylcarbonate monomer as eluent for Bis-GMA. *Polymer Composites*, 39(51). <https://doi.org/10.1002/polb.24653>
- Herrera-González, Ana María, Pérez-Mondragón, A. A., & Cuevas-Suárez, C. E. (2019). Evaluation of bio-based monomers from isosorbide used in the formulation of dental composite resins. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 100(183371), 183371. <https://doi.org/10.1016/j.jmbm.2019.183371>

Anexo 2. Poster presentado en el XVI encuentro de Investigaciones del AACTyM.