



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

**Síntesis del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato, útil en la  
formulación de resinas dentales compuestas fluorescentes**

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA EN MATERIALES

Presenta:

**Anakaren Flores Téllez Girón**

Directora:

Dra. Ana María Herrera González

Mineral de la Reforma, Hgo., diciembre 2025



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 noviembre de 2025

Número de control: ICBI-D/3006/2025  
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 a la egresada de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Anakaren Flores Téllez Girón**, quien presenta el trabajo de titulación “**Síntesis del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato, útil en la formulación de resinas dentales compuestas fluorescentes**”, 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. Nayely Trejo Carbajal

**Vocal:** Dra. Ana María Herrera González

**Suplente:** Dra. Marí Carmen Reyes Angeles

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



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  
dirección\_icbi@uaeh.edu.mx, vergarar@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



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.

## Dedicatoria

A mi madre Susana Téllez Girón Bautista por cada sacrificio, desvelo y esfuerzo que hizo para darme la vida y sostenerme en cada paso.

Gracias por ser mi fuerza, mi ejemplo y mi razón más grande para seguir adelante. Solo le pido a la vida que un día me permita devolverle, aunque sea un poco, de lo mucho que ella me ha dado, y ha hecho por mí y mis hermanos, y compartir con ella el fruto de cada esfuerzo, cada logro y cada sueño cumplido.

A mi amor Juan Luis Herrera López, por ser mi compañero incondicional en este camino, por su apoyo constante, su paciencia y su amor.

Gracias por creer siempre en mí, incluso cuando yo dudaba; por celebrar cada logro y acompañarme en cada paso de este proceso. Comparto este logro contigo porque sin ti este camino habría sido mucho más difícil.

A mis abuelos Tere y Domingo, por qué sé que estoy en cada una de sus oraciones y también sé del amor y preocupación sincera por mí, así como del anhelo en su corazón de verme triunfar.

A mis tíos Julio, Oscar y Diana, por su cariño y presencia en mi vida, los llevo en mi corazón y agradezco profundamente que sean mi familia.

A mis hermanos Héctor, Daniel y Uriel, a quienes amo infinitamente y a quienes deseo una vida próspera.

A mi gran amigo y maestro, Lauro Porfirio Rosas Franco, el camino fue duro pero al fin lo logre Inge. Gracias por todas sus enseñanzas, gracias por creer en mí, y por mostrarme que podía aspirar a más de lo que parecía ser mi destino. Gracias hasta el cielo; llevo en mi corazón cada uno de sus consejos.

A mi entrañable Inge Olivia, gracias por contagiarde de esa sed de superación. No imagina el giro tan grande que dio mi vida, gracias a su apoyo y confianza.

Agradezco a la vida que cruzara nuestros caminos, y que después de los años siga presente.

A mi mejor amiga Sandy, por estar siempre a mi lado, escucharme con el corazón y recordarme quién soy cuando las dudas aparecen, gracias por tu apoyo incondicional, por recordarme siempre que pudo ser una mejor versión de mí. Tu amistad ha sido un faro de luz en este camino, y este logro también lleva parte de ti.

Por último dedico este trabajo, fruto de grandes sacrificios y mucho esfuerzo a mis rayitos de luz a Danna, Romina, Luciana y Sophia quienes alegran mi vida con su sola existencia.

## Agradecimientos

Quiero agradecerle a Dios por permitirme llegar hasta este momento y cumplir una de las metas más importantes de mi vida, y por colocarme siempre en el camino y con las personas correctas.

A la Dra. Ana María Herrera González, por haberme permitido trabajar a su lado, por su guía, su disposición para la enseñanza y, sobre todo, por su confianza, que valoro profundamente.

Gracias por inspirarme siempre con su ejemplo, por compartir con tanta pasión su amor por la ciencia y por introducirme a este fascinante mundo de los polímeros.

Agradezco su apoyo incondicional, sus consejos y su genuina preocupación por el aprendizaje y crecimiento de sus estudiantes. Ha sido un verdadero honor tenerla como mentora y poder de aprender de usted.

A mis amigas Alejandra, Ximena y Andrea, por tantos buenos momentos y vivencias que compartimos a lo largo de este camino, así como de su apoyo para llegar hasta aquí. Sin duda, su amistad hizo que este proceso fuera más ligero, más alegre y mucho más significativo.

A la Dra. Mari Carmen Reyes Ángeles y a la Dra. Nayely Trejo Carbajal, por su dedicación, por su constante disposición para apoyarme y resolver mis dudas, por su valiosa enseñanza y por compartir con generosidad sus conocimientos y experiencia. Agradezco profundamente su tiempo, su orientación y compromiso.

Al Mtro. Fernando Mercado, porque fue con quien comencé a trabajar en el laboratorio, como su ayudante. Gracias por estar siempre dispuesto a ayudarme y por brindarme su apoyo durante el desarrollo del trabajo experimental. Aprecio sinceramente su orientación y apoyo desde el inicio de este camino

## Asistencia a evento académico

XVI Encuentro de Investigaciones del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Síntesis del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato, útil en la formulación de resinas dentales compuestas fluorescentes. Celebrado del 27 al 29 de septiembre del 2023 con sede en el Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAEH.

## Contenido

Asistencia a evento académico .....	5
ÍNDICE DE FIGURAS .....	8
ÍNDICE DE TABLAS .....	9
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS .....	10
Resumen .....	12
INTRODUCCIÓN .....	13
Capítulo I. Antecedentes .....	14
I. Polímeros .....	14
I.1 Definición y síntesis .....	14
I.2 Clasificación de polímeros .....	15
<i>Composición según el número de monómeros en la cadena polimérica</i> .....	17
<i>Por su respuesta mecánica frente a la temperatura</i> .....	18
<i>Por su mecanismo de reacción de polimerización</i> .....	19
<i>Polimerización en cadena</i> .....	19
I.3 Materiales compuestos .....	25
I.3.1 Clasificación de los materiales compuestos .....	26
I.4 Biomateriales Dentales .....	27
I.4.1 Historia .....	27
I.4.2 Definición de biomateriales .....	29
I.5 Resinas Compuestas Dentales .....	30
I.5.1 <i>Composición</i> .....	31
I.6 Propiedades de las resinas dentales .....	34
I.6.1 Conversión de dobles enlaces .....	34
I.6.2 Propiedades mecánicas .....	35
I.6.3 Sorción acuosa y solubilidad .....	35
I.6.4 Contracción volumétrica y estrés de polimerización .....	36
I.6.5 Profundidad de curado .....	37
I.6.6 Color y Translucidez .....	38
I.6.7 Fluorescencia .....	38
I.6.8 Citotoxicidad .....	41
JUSTIFICACIÓN .....	43
OBJETIVOS .....	44

Capítulo II Metodología experimental.....	45
II.1 Síntesis del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato (4MC7AC).....	45
II.2 Pruebas de solubilidad.....	46
II.3 Formulación de resinas compuestas y obtención de probetas .....	46
II.4 Preparación de la resina dental compuesta .....	46
II.5 Valoración Mecánica .....	47
II.6 Profundidad de curado.....	49
II.7 Cinética de polimerización y conversión de dobles enlaces .....	50
II.8 Valoración de la sorción acuosa y solubilidad.....	51
II.9 Valoración de la contracción.....	52
II.10 Medición de Color y Translucidez.....	53
II.11 Fluorescencia.....	54
II.12 Valoración de Citotoxicidad.....	55
Capítulo III. Resultados y discusión .....	56
III.1 Síntesis y caracterización del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato .....	56
III.2 Solubilidad .....	57
III. 3 Caracterización por espectroscopia FTIR y RMN 1H del 4MC7AC .....	58
III.3.1 Caracterización por la espectroscopia FTIR .....	58
III.3 Conversión de dobles enlaces y cinética de polimerización.....	60
III.4 Contracción.....	62
III.5 Valoración de profundidad de curado.....	63
III.6 Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión.....	63
III.8 Sorción acuosa y solubilidad .....	64
III.10 Propiedades Ópticas; Translucidez y Fluorescencia.....	65
III. 7 Citotoxicidad .....	66
Conclusiones.....	67
Referencias.....	69
ANEXOS .....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de Polímeros.....	15
Figura 2. Estructura de un polímero lineal (a), ramificado (b) y entrecruzado (c). .....	17
Figura 3. Tipos de Copolímeros.....	18
Figura 4. Formación de radicales libres del BPO.....	21
Figura 5. Reacción de iniciación de la polimerización del estireno .....	21
Figura 7. Terminación por adición de dos cadenas en crecimiento de estireno. 22	22
Figura 8. Terminación de la polimerización del estireno mediante desproporción. .....	22
Figura 9. Polimerización por pasos o etapas del PET.....	25
Figura 10. Componentes de un material compuesto.....	26
Figura 11. Estructura del PMMA. ....	27
Figura 12. Síntesis del BisGMA. ....	28
Figura 13. Composición de una resina compuesta. ....	31
Figura 14. Estructura de los monómeros que componen la matriz orgánica de las resinas compuestas dentales.....	32
Figura 15. Estructura química de la molécula de MPS. ....	33
Figura 16. Formación de radicales libres que inician la reacción de fotopolimerización. ....	34
Figura 17. Síntesis del monómero 4-metilcumarin-7alilcarbonato. ....	45
Figura 18. Fotograffía de la maquina Universal Instron. ....	48
Figura 19. Fotografía del monómero sólido (a) y fotografía del monómero bajo la lámpara UV (b).....	56
Figura 20. Esquema 1. Mecanismo del monómero 4-metilcumarin-7- alilcarbonato.....	57
Figura 21. Espectro FT-IR del monómero 4-metilcumarin-7alilcarbonato y 7- hidroxi-4-metilcumarina.....	59
Figura 22. Espectro de RMN- 1 H a 400 MHz del monómero 4-metilcumarin-7- alilcarbonato.....	60
Figura 23. Velocidad de polimerización de los materiales compuestos. ....	62
Figura 24. Fluorescencia visual de los materiales evaluados. ....	66
Figura 25. Viabilidad celular (%) de las resinas. ....	67

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones de los componentes de las resinas. ....	46
Tabla 2. Solubilidad del monómero 4MC7AC. ....	57
Tabla 3. Porcentaje de conversión de dobles enlaces (DC). ....	61
Tabla 4. Evaluación de las propiedades mecánicas de los materiales. ....	63
Tabla 5. Sorción acuosa y solubilidad.....	65
Tabla 6. Evaluación de las propiedades ópticas de los materiales .....	66

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>%</b>	Porcentaje
<b>°C</b>	Grados centígrados
<b>ANOVA</b>	Análisis de varianza
<b>ATR</b>	Reflectancia Totalmente Atenuada
<b>BisGMA</b>	Bisfenol-A-glicidil metacrilato
<b>Cm<sup>3</sup></b>	Centímetros cúbicos
<b>CQ</b>	Canforquinona
<b>DP</b>	Grado de polimerización
<b>EDAB</b>	4-dimetil amino benzoato de etilo
<b>F</b>	Fuerza
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
<b>g</b>	Gramos
<b>GPa</b>	Gigapascales
<b>h</b>	Hora
<b>7H4MC</b>	7-hidroxi-4-metilcumarina
<b>ISO</b>	Organización Internacional de Normalización
<b>IUPAC</b>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
<b>kN</b>	Kilo Newton
<b>LED</b>	Diodo emisor de luz
<b>MCC</b>	Matriz compuesta cerámica
<b>MCM</b>	Matriz compuesta metálica
<b>MCP</b>	Matriz compuesta polimérica
<b>4MC7AC</b>	4-metilcumarin-7-alilcarbonato
<b>mg</b>	Miligramo
<b>min</b>	Minuto
<b>mL</b>	Mililitro
<b>mm</b>	Milímetros
<b>mlm<sup>3</sup></b>	Mililitro Cúbico

<b>mmol</b>	Milésima de mol
<b>Mpa</b>	Mega pascales
<b>N</b>	Newtones
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>°C</b>	Grados Celsius
<b>ORC</b>	Odontología Restauradora y Conservadora
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>PM</b>	Peso Molecular
<b>RMN-<sup>1</sup>H</b>	Resonancia magnética nuclear de protón
<b>TEGDMA</b>	Dimetacrilato de trietilenoglicol
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transición Vítreo
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de fusión
<b>UDMA</b>	Dimetacrilato Uretano
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>Uv-Vis</b>	Ultravioleta visible
<b>W<sub>sl</sub></b>	Solubilidad
<b>W<sub>sp</sub></b>	Sorción acuosa
<b>μm</b>	Micrómetro
<b>ρ</b>	Densidad

## Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato, así como su evaluación como aditivo fluorescente en la formulación de resinas dentales compuestas. El monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato fue obtenido a través de una reacción de sustitución nucleofílica acílica. El nuevo monómero fue adicionado al 1% en peso en la formulación de una resina compuesta a base de BisGMA/TEGDMA y óxido de silicio como relleno. El material fue caracterizado midiendo la resistencia a la flexión, módulo de elasticidad, profundidad de curado, parámetro de translucidez y fluorescencia. Las técnicas espectroscópicas de FTIR y RMN de  $^1\text{H}$  corroboraron la obtención del monómero. En la valoración mecánica, no hubo diferencias estadísticamente significativas entre el grupo control y los materiales experimentales para las propiedades de resistencia a la flexión, módulo de elasticidad y profundidad de curado ( $p>0.05$ ). La fluorescencia y el parámetro de translucidez fueron significativamente mayores para el material formulado con el monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato ( $p<0.05$ ). El uso del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato en la formulación de resinas compuestas permite una mejora significativa en las propiedades ópticas de estos materiales.

## INTRODUCCIÓN

Una resina compuesta para uso dental es un material polimérico entrecruzado reforzado con partículas dispersas de relleno unidas a la matriz polimérica. La resina está formada por cuatro materiales químicamente diferentes: matriz polimérica o matriz orgánica, partículas de relleno inorgánico, agente de acoplamiento y un sistema iniciador-coiniciador (1). El principal objetivo del uso de resinas dentales compuestas es actuar como restauradores funcionales y estéticos de la estructura de los dientes. En la actualidad, las consideraciones antes mencionadas en los materiales restauradores y protésicos han cobrado mayor importancia, lo que ha impulsado la investigación para el desarrollo de nuevos materiales que puedan ser aplicados en la formulación de resinas dentales compuestas que, brinden las mejores propiedades tanto mecánicas como ópticas. En este trabajo se presenta la síntesis de un nuevo monómero y el uso de una cumarina en la formulación de resinas compuestas para uso dental. En el capítulo I se muestran los antecedentes desde la definición de un polímero hasta las resinas dentales compuestas. En el capítulo II se detalla la metodología experimental, desde la síntesis del monómero hasta su aplicación en la formulación de resinas. En el capítulo III se discuten los resultados, donde se incluye la caracterización del monómero y la valoración de las resinas experimentales y control. Finalmente, la conclusión del trabajo, donde se resalta la importancia del desarrollo de la presente tesis.

## Capítulo I. Antecedentes

### I. Polímeros

Los polímeros juegan un papel muy importante en muchas áreas de la odontología. Sus propiedades les permiten utilizarse en una amplia variedad de situaciones clínicas: los materiales de impresión más utilizados son polímeros. Por otro lado, una matriz polimérica unida a un material de relleno cerámico es el material más utilizado en la restauración de dientes anteriores; otras aplicaciones incluyen dientes para dentaduras, selladores de fosas y fisuras, dientes provisionales y materiales de obturación endodóntica (2).

#### I.1 Definición y síntesis

De acuerdo con la IUPAC un polímero es una macromolécula de relativamente alto peso molecular, cuya estructura está basada esencialmente por la repetición de unidades monoméricas, el término “relativamente alto peso molecular”, se refiere al hecho de que al adicionar o remover una o varias unidades monoméricas de bajo peso molecular no hay efecto alguno sobre las propiedades del polímero. El proceso a través del cual las moléculas se unen entre sí a través de enlaces covalentes, se denomina polimerización y puede haber, en la estructura de un polímero, cientos, miles o cientos de miles de uno o varios tipos de monómeros unidos entre sí (3) (4).

Se considera que el peso molecular de un polímero por adición es igual al peso molecular de los monómeros que lo conforman multiplicado por el número de monómeros que estén presentes en la estructura de la macromolécula. Generalmente son moléculas orgánicas de cadenas hidrocarbonadas grandes, con pesos moleculares que van desde 10 000 hasta más de 1 000 000 g/mol. Mientras más grande sea el peso molecular de un polímero, mayor será su grado de polimerización, este término puede definirse como el número total de monómeros que están formando la estructura del polímero (5).

## 1.2 Clasificación de polímeros

Existen diversas formas de clasificar a los polímeros Figura 1, algunas de ellas son por su origen, estructura, composición, propiedades mecánicas, y su tipo de mecanismo de reacción entre otras.

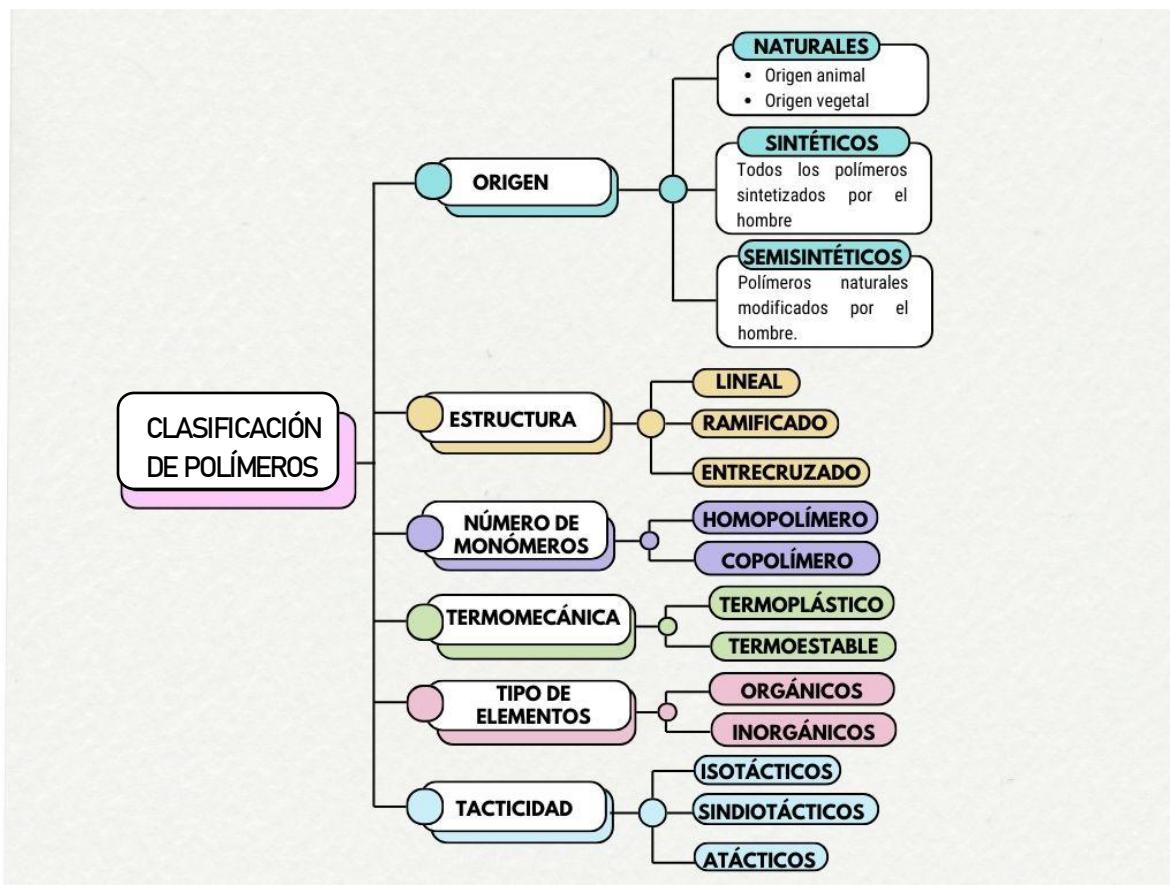


Figura 1. Clasificación de Polímeros.

En cuanto a su origen, se pueden clasificar en naturales, sintéticos y semisintéticos. Los polímeros naturales provienen de origen animal, como la seda, lana, quitina y piel, al igual que de origen vegetal, como el algodón, lino, celulosa, etc. Los polímeros sintéticos son todos aquellos sintetizados por el hombre a partir de monómeros sintéticos mediante reacciones de polimerización.

**De acuerdo con su estructura, estos pueden clasificarse como (6):**

- Lineales

- Ramificados
- Entrecruzados

La estructura de estos tipos de polímeros se encuentra ilustrada en la Figura 2.

Los polímeros lineales, son macromoléculas cuya estructura comprende esencialmente la repetición múltiple, en una secuencia lineal, de un número de unidades monoméricas (7). Estos polímeros generalmente tienen la característica de ser flexibles, solubles y termoplásticos, no tiene ramificaciones, pero si pueden tener grupos pendientes (8).

Los polímeros ramificados contienen cadenas en forma de ramas laterales de monómeros que se conectan a la cadena principal a través de los puntos de ramificación, durante la síntesis del polímero (9). La cantidad y estructura química de las ramificaciones presentes pueden influir a la cristalinidad del polímero y alterar sus propiedades tales como la densidad, flexibilidad, la dureza entre otras. Ya que las ramificaciones impiden el movimiento relativo de las cadenas moleculares, por lo que presentan mayor resistencia a la deformación y al agrietamiento por esfuerzo (10). Su densidad es menor que la de un polímero lineal debido a que las ramas interfieren con la eficiencia de empacamiento de las cadenas de polímero. Existen varios tipos de polímeros ramificados, las diferencias se basan básicamente en que existen polímeros con ramificaciones cortas y largas, o bien, ramificaciones que salen de otras ramificaciones, dándole una forma dendrítica a la estructura polimérica final (11).

Los polímeros entrecruzados son aquellos en los que las cadenas principales están unidas covalentemente a diferentes cadenas poliméricas de igual o diferente naturaleza; las moléculas y cadenas poliméricas que lo forman se encuentran unidas una con otra en puntos diferentes a su terminación, formando estructuras con enlaces cruzados o reticulares, asemejando a una red tridimensional (10) (12). Estos polímeros son materiales termoestables debido a su estructura entrecruzada no funden y son insolubles (13).

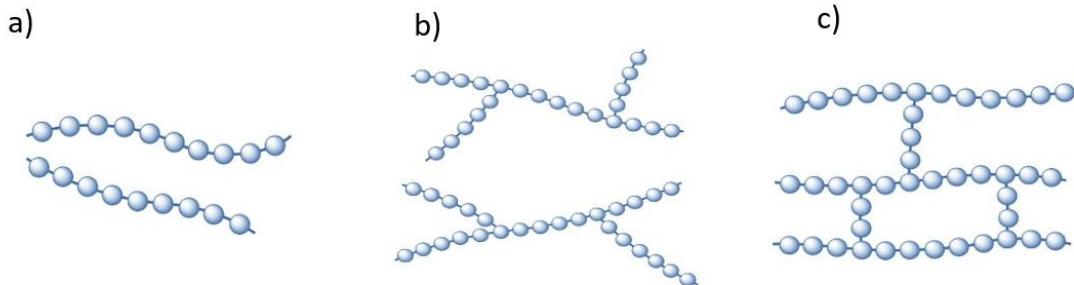


Figura 2. Estructura de un polímero lineal (a), ramificado (b) y entrecruzado (c).

### *Composición según el número de monómeros en la cadena polimérica*

Los polímeros pueden ser clasificados de acuerdo con el número de monómeros de diferente naturaleza química en su estructura que los constituyen; estos se clasifican en homopolímeros y copolímeros.

Los homopolímeros constan de un único tipo de estructura monomérica que se repite indefinidamente formando una cadena polimérica, que, dependiendo de la estructura química del monómero precursor, se obtiene el polímero con características físicas y químicas definidas.

Los copolímeros son aquellos donde se combinan dos o más tipos de monómeros para impartir propiedades y características especiales al polímero provenientes de cada monómero, como una mayor resistencia, tenacidad y estabilidad térmica. Los copolímeros se pueden dividir en cuatro tipos, aleatorios, alternados, en bloques y de injerto (14) (15).

Los copolímeros al azar corresponden a estructuras en las cuales los monómeros se incorporan a la cadena polimérica de forma desordenada, sin un orden o repetición específica. Los alternados presentan estructuras en las que los monómeros se alternan uno a uno en la cadena. Los copolímeros en bloque son estructuras en las que los monómeros se agrupan y repiten en bloques en la cadena, por ejemplo, tres monómeros de un tipo y dos monómeros de otro, en forma alternada; y por último los copolímeros injertados, tienen una estructura obtenida

cuando una cadena lineal formada por un monómero presenta injertos o ramificaciones de otros monómeros (14). Figura 3.

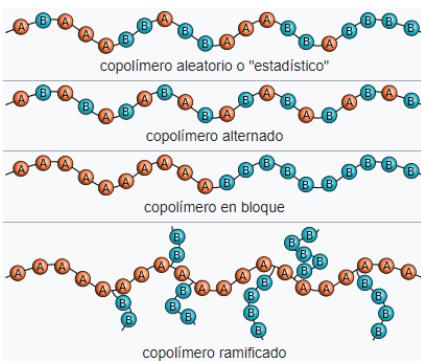


Figura 3. Tipos de Copolímeros.

#### Por su respuesta mecánica frente a la temperatura

Los polímeros por su respuesta mecánica a la temperatura se clasifican en termoplásticos y termoestables.

Los polímeros termoplásticos son aquellos que pueden cambiar su forma cuando son sometidos a cambios de temperatura al alcanzar la temperatura de reblandecimiento o de fusión sin sobrepasar la temperatura de descomposición y se endurecen al enfriarse. Estos materiales, a nivel molecular, a medida que la temperatura aumenta la fuerza de los enlaces secundarios se debilitan y eso facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo, son relativamente blandos y dúctiles. En su mayoría los polímeros lineales y de estructura ramificada pertenecen a esta clasificación (8) (13).

Los polímeros termoestables, no pueden termoformarse es decir no sufren una deformación por el incremento de la temperatura y generalmente son polímeros entrecruzados o redes poliméricas. El entrecruzamiento dificulta el movimiento de vibración y rotación de las cadenas poliméricas a temperaturas elevadas. Solo a temperaturas excesivamente altas se genera la ruptura de estos enlaces, degradando al polímero. Los polímeros termoestables son generalmente más duros, y con mejor estabilidad dimensional que los termoplásticos (8).

### *Por su mecanismo de reacción de polimerización*

La polimerización de monómeros puede llevarse a cabo por diferentes mecanismos de reacción, que consisten en un proceso químico por el cual, varias unidades de un monómero se agrupan para formar moléculas con una estructura de cadena que tendrá propiedades distintas a las moléculas de partida; estas reacciones se dan mediante calor, energía mecánica o luz (16).

Se clasifica en dos grupos a los mecanismos de polimerización.

- Polimerización por pasos o etapas
- Polimerización en cadena

La diferencia entre los mecanismos de pasos o etapas y cadena está en la identidad de las especies que pueden reaccionar entre sí, otra diferencia es la manera en la cual el tamaño del peso molecular depende del grado de conversión; la polimerización en cadena requiere dobles enlaces (alquenos), y la polimerización en pasos o etapas necesita monómeros con al menos dos grupos reactivos entre sí.

#### *Polimerización en cadena*

Este tipo de polimerización se diferencia, de la polimerización por etapas, debido a que aquí la reacción inicia por una especie química llamada iniciador para generar un centro reactivo  $R^*$ ,  $R^+$ ,  $R^-$ . El centro reactivo puede ser un radical libre, un catión o un anión (17). La polimerización ocurre por propagación del centro reactivo por la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómero en una reacción en cadena. La característica distingüible es que la polimerización en cadena no toma lugar por el crecimiento de especies de diferente tamaño tales como dímeros, trímeros etc. si no que se produce mediante la adición de una unidad a la vez al extremo de la cadena de crecimiento activo, por lo que las cadenas poliméricas se forman desde el comienzo de la polimerización, durante todo el proceso y con mayor rapidez (18) (19).

En la polimerización en cadena las concentraciones de monómeros disminuyen constantemente durante la polimerización y todo el proceso, desde el inicio de la reacción el incremento del peso molecular es muy alto y el consumo del monómero

es lento. Otra característica de este mecanismo es que no se forma ningún tipo de subproducto. Además, la macromolécula formada y el monómero tienen la misma fórmula empírica, repitiéndose la estructura del monómero a lo largo de la cadena polimérica (9) (12).

La polimerización en cadena se da en aquellas moléculas insaturadas, es decir, moléculas con dobles enlaces, carbono-carbono ( $C=C$ ) que se rompan homolíticamente o heterolíticamente, dando lugar a centros reactivos de tipo radical libre, anión o catión, para la unión sucesiva de monómeros, favoreciendo reacciones en cadena (20).

La polimerización por adición puede llevarse a cabo vía radicales libres o iónicamente.

#### *Polimerización vía radicales libres*

Los alquenos pueden considerar monómeros que polimerizan mediante una reacción en cadena generalmente vía radicales libres. Los pasos de la polimerización por radicales libres son (21):

- Iniciación
- Propagación
- Terminación (reacciones de combinación, desproporción y transferencia de cadena)

Previo a la etapa de iniciación este mecanismo involucra la generación de radicales libres, que pueden darse en los mismos monómeros o en especies químicas llamadas iniciadores, un ejemplo es el peróxido de benzoilo (BPO). La generación de radicales libres se logra por una ruptura homolítica en el iniciador (primer radical), Figura 4. Esta ruptura se logra por efecto de la temperatura, radiación visible o gamma, entre otras, estos radicales libres tienen un tiempo de vida media dependiendo de la temperatura (9).

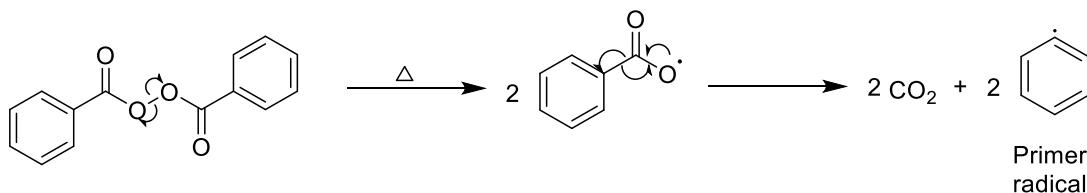


Figura 4. Formación de radicales libres del BPO.

**Iniciación:** La reacción de iniciación consta de dos reacciones, la primera es la formación de primer radical a partir de un iniciador, y la segunda reacción involucra la reacción del primer radical con el monómero, produciendo el macro radical. Esto se logra poniendo en contacto a las moléculas de monómeros con radicales libres (22).

El proceso de iniciación de la polimerización por adición está representado en la Figura 4. En la reacción de iniciación el monómero (por ejemplo, el estireno) en presencia del primer radical sufre una ruptura homolítica en el enlace C=C y reacciona con el radical primario formando un enlace covalente entre ellos dejando un electrón del doble enlace desapareado (10). Este proceso hace que el primer radical se una por un lado del monómero, formando un nuevo radical libre en el otro extremo de este, llamado macroradical, porque posee un electrón provocando que sea una especie química, muy reactiva y tiende a reaccionar en cadena con otras moléculas de monómero (22) (Figura 5).

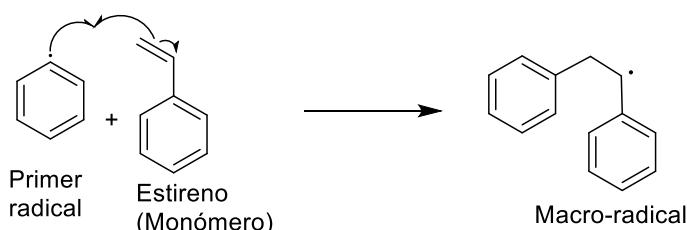


Figura 5. Reacción de iniciación de la polimerización del estireno.

**Propagación:** Es una reacción en cadena que se produce mediante la adición sucesiva de monómero al macro radical. El producto resultante es capaz de reaccionar nuevamente con otro monómero y el proceso de la polimerización se propaga a lo largo del sistema obteniendo una cadena, en crecimiento, (10) Figura 6.

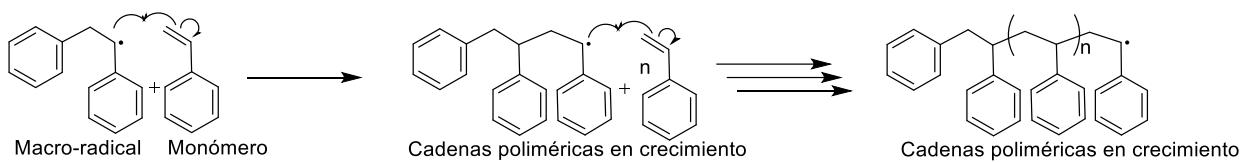


Figura 6. Propagación de la polimerización del estireno

**Terminación:** La reacción de terminación en una polimerización puede ocurrir por:

- Combinación: Dos cadenas en crecimiento reaccionan entre sí para formar una sola cadena polimérica sin radicales libres (23). Se obtiene una sola cadena polimérica muerta, como se muestra en la Figura 7.

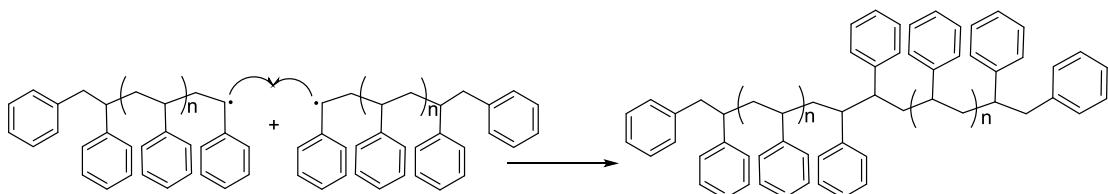


Figura 7. Terminación por adición de dos cadenas en crecimiento de estireno.

- Terminación por desproporción: Se produce cuando un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena en crecimiento, pasa o se transfiere al extremo de otra cadena de crecimiento, quedando ambas cadenas “muertas”, esto porque una cadena termina con una insaturación en el extremo y la otra saturada al aceptar el átomo de hidrógeno (10) (23) Figura 8.

#### Terminación por dismutación

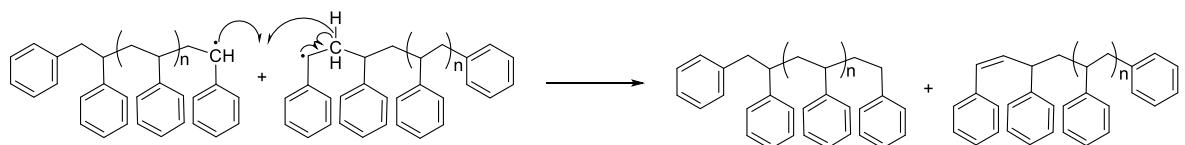


Figura 8. Terminación de la polimerización del estireno mediante desproporción.

#### Polimerización iónica

La polimerización iónica es una reacción en cadena, que sigue los tres pasos de la polimerización vía radicales libres (iniciación, propagación y terminación). La

diferencia entre ellas es que esta polimerización es iniciada por un ion y no por un radical libre.

### *Polimerización catiónica*

Se denominan polimerizaciones catiónicas aquellas cuyos centros reactivos tienen una carga positiva, es decir un carbocatión. Y, por lo tanto, monómeros con un grupo R donante de electrones son los más apropiados para esta polimerización.

Esta polimerización es iniciada generalmente por un ión  $H^+$  que es cedido por un ácido fuerte. Un catión de esta naturaleza se une a una molécula de monómero aceptando un par de electrones del monómero, formando un nuevo catión (18). La polimerización solo es posible cuando las condiciones termodinámicas y cinéticas permiten que el carbocatión reaccione con otros monómeros (24).

### *Polimerización aniónica*

Una polimerización aniónica es aquella en la que el centro reactivo en el extremo de la cadena en crecimiento tiene carga negativa. En este caso la especie es un carbanión.

La polimerización aniónica se lleva a cabo por la adición de un anión, que se forma por la disociación de bases fuerte como hidróxidos, alquil-litio o alcóxidos que reaccionan con el monómero para formar un centro reactivo aniónico. La propagación se efectúa mediante la adición de unidades de monómero al extremo de la cadena que tiene la carga negativa. La terminación ocurre solo por transferencia de carga ya sea del monómero o del disolvente o por la adición de un agente que neutraliza la solución (22).

### *Polimerización por pasos o etapas*

La diferencia entre los mecanismos en cadena y pasos o etapas está en la identidad de la especie que puede reaccionar entre sí.

La polimerización por etapas implica la reacción entre dos moléculas con al menos dos centros reactivos, obteniéndose dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. hasta obtener polímeros (12). También los dímeros y trímeros pueden reaccionar

consigo mismo o entre ellos para dar oligómeros, y así sucesivamente; es por esto que la formación de polímeros por este mecanismo es relativamente lenta, ya que la reacción sucede paso a paso, es decir: primero se unen dos monómeros para formar un dímero, luego un trímero, después un tetrámero y así sucesivamente. En algunos casos el proceso de polimerización tiende a detenerse antes de que la cadena alcance un tamaño muy grande, debido a que mientras crece la cadena, esta tiene menos movimiento, y su capacidad de encontrar más monómeros con los cuales reaccionar se reduce (9) (20). Polímeros como los poliésteres se producen mediante este tipo de polimerización, a partir de sustitución nucleofílica acílica, esterificación en medio ácido y por transesterificación, que se emplea para producir polietilen tereftalato (PET). Un ejemplo de la formación de un poliéster, a través de reacciones de condensación de tipo sustitución nucleofílica acílica se observa en la Figura 9.

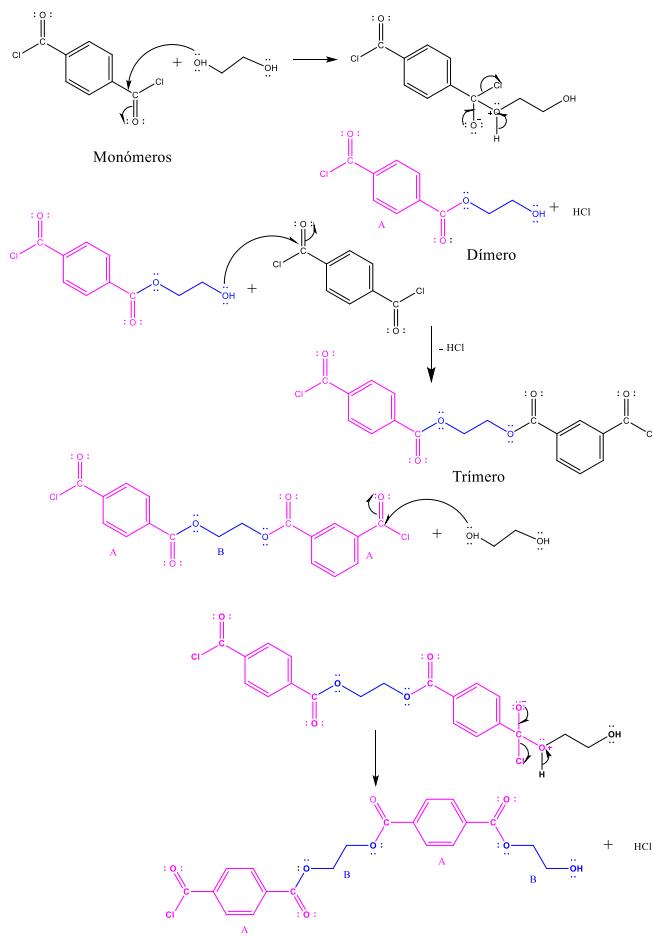


Figura 9. Polimerización por pasos o etapas del PET.

### I.3 Materiales compuestos

Un material compuesto puede definirse como un sistema o combinación de materiales constituido a partir de la unión de dos o más componentes, que da lugar a uno nuevo con propiedades y características específicas (25). Los materiales compuestos generalmente se conforman de una matriz (material continuo) y una fase dispersa (partículas, fibras, hojuelas etc.), que actúan como refuerzo. Generalmente estos materiales o fases son insolubles uno en el otro y debe existir una fuerte adhesión entre ambas (Figura 10).

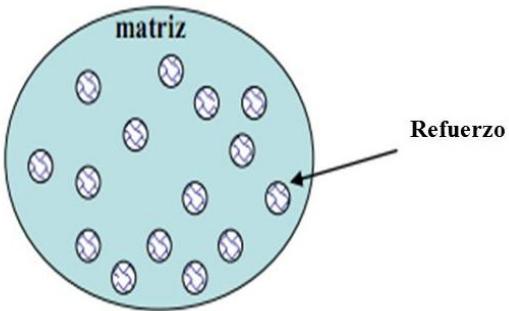


Figura 10. Componentes de un material compuesto.

Los materiales compuestos tienen un amplio rango de aplicación y evolución de entre ellos encontramos, compuestos biodegradables y compuestos biomédicos, con aplicaciones en ingeniería de tejidos y ortodoncia estética, debido a que cuentan con propiedades superiores a la de sus componentes de manera individual.

#### I.3.1 Clasificación de los materiales compuestos

Los materiales compuestos se clasifican de acuerdo a la matriz:

- Materiales compuestos de matriz metálica (MCM): Incluyen aluminio, magnesio, cobre, níquel y aleaciones, reforzados con fibras cerámicas y metálicas. Poseen alta resistencia, dureza, alta conductividad eléctrica y térmica y tienen aplicación en un amplio rango de temperaturas. Son empleados en componentes aeroespaciales y automotrices (25).
- Materiales compuestos de matriz cerámica (MCC): Las matrices cerámicas incluyen aquellos sólidos inorgánicos no metálicos, como silicatos y óxidos. Resisten elevadas temperaturas, por lo que se utilizan como materiales refractarios, también tienen una elevada resistencia de compresión (26).
- Materiales compuestos de matriz polimérica (MCP): La matriz orgánica está constituida por un polímero, reforzada con algún tipo de fibra o partícula (25). El refuerzo brinda las mejores propiedades mecánicas al material, mientras que la matriz orgánica distribuye las cargas y aumenta la resistencia al desgaste y a la corrosión, por lo que las propiedades mecánicas resultan directamente proporcionales a las propiedades del refuerzo (14). Estos

materiales son de mayor aplicación industrial, tienen buenas propiedades mecánicas, resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, y por sus características particulares pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas. Un ejemplo son las resinas compuestas para uso dental (5).

## I.4 Biomateriales Dentales

### I.4.1 Historia

La historia asociada al desarrollo de biomateriales dentales de tipo de las resinas dentales tuvo sus inicios durante la primera mitad del siglo XX. En ese entonces, los únicos materiales que tenían color del diente y que podían ser empleados como material de restauración estética eran los silicatos. Estos materiales tenían muchas desventajas siendo la principal, el desgaste que sufrían al poco tiempo de ser colocados (27).

A finales de los años 40, las resinas acrílicas de polimetilmetacrilato (PMMA) reemplazaron a los silicatos (Figura 11), que en esos años eran los materiales estéticos disponibles. El metacrilato de metilo se polimeriza rápidamente y se utilizó, para rellenos dentales directos, pero estos eran defectuosos principalmente debido a su alta contracción por polimerización, baja resistencia al desgaste, y alto coeficiente de expansión térmica y en consecuencia mucha filtración marginal (27).

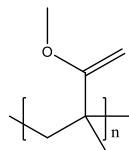
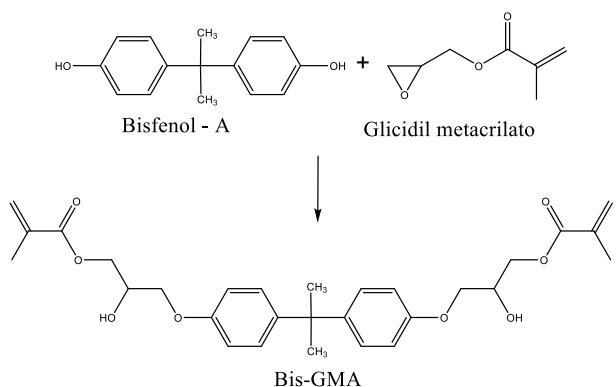


Figura 11. Estructura del PMMA.

En 1955 Buonocore utilizó ácido ortofosfórico para incrementar la adhesión de las resinas acrílicas en la superficie del tejido adamantino. En 1962 Bowen desarrolló el monómero bisfenol-A-glicidil metacrilato (BisGMA). El BisGMA es un monómero sintetizado de la reacción entre el bisfenol-A y el glicidilmetacrilato.

(Figura 12). El BisGMA presenta como ventajas un alto peso molecular y una contracción de polimerización menor al monómero metacrilato de metilo (28).



*Figura 12. Síntesis del BisGMA.*

A partir de 1970 aparecieron los materiales compuestos polimerizados mediante radiación, utilizando luz ultravioleta (365 nm), pero ante sus efectos iatrogénicos y su poca profundidad de polimerización, fue sustituida por luz visible (427 -291 nm), que actualmente está en uso y sigue en desarrollo. Estos materiales composites de curado químico exigían mezclar la pasta base con el catalizador, y presentaban algunos problemas derivados de la proporción, mezclado y estabilidad de color (29).

Las resinas dentales compuestas se componen de una matriz orgánica, relleno inorgánico y un agente de acoplamiento. La matriz orgánica es una mezcla de monómeros sintéticos, que son una combinación de compuestos orgánicos, típicamente dimetacrilatos. El relleno, normalmente son de vidrio radiopaco, cuarzo o sílice. Los agentes de acoplamiento son compuestos que unen el relleno a la matriz polimérica (36). La matriz orgánica de resinas dentales comerciales está hecha de bisfenol-A-aglidildimetilacrilato (Bis-GMA) como su monómero base predominante y debido a su alta viscosidad, el Bis-GMA se mezcla con otros dimetacrilatos, como TEGDMA, UDMA u otros monómeros de menor peso molecular para reducir la viscosidad (30).

La principal innovación en la formulación de resinas dentales compuestas fue la matriz orgánica constituida de bisfenol-A-glicidil metacrilato (Bis-GMA) y un

agente de acoplamiento o silano que une la matriz orgánica con las partículas del relleno. Desde ese entonces, las resinas compuestas han sido testigo de numerosos avances y su futuro es aún más prometedor, ya que se están investigando prototipos que superarían sus principales deficiencias, sobre todo para resolver la contracción de polimerización y el estrés asociado a esta (30).

Las restauraciones y prótesis dentales, en comparación con la dentición natural, soportan retos adicionales para resistir el entorno oral; pues estas deben retenerse en su posición, es decir que la interfase diente/material sea fuerte y duradera, resistir las cargas repetidas durante la masticación, y su color puesto que sus propiedades ópticas deben ser semejantes al diente natural (31). En la actualidad, las consideraciones antes mencionadas en los materiales restauradores y protésicos han cobrado mayor importancia, lo que ha impulsado la investigación para el desarrollo de nuevos materiales que puedan ser aplicados en la formulación de resinas dentales compuestas que, brinden las mejores propiedades tanto mecánicas como ópticas.

#### I.4.2 Definición de biomateriales

Un biomaterial es un material diseñado para actuar con sistemas biológicos para aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo. En odontología se utilizan biomateriales dentales restauradores como amalgamas, composites, aleaciones para prótesis, porcelana dental, cementos dentales y materiales de impresión, entre muchos.

#### I.4.3 Clasificación general de los biomateriales dentales

Los biomateriales dentales están clasificados en cuatro categorías, que son metálicos, poliméricos, cerámicos, y compositos; diferenciándose entre sí por su densidad, dureza, translucidez, procesamiento, aplicación y costo.

En la aplicación para restauraciones dentales como la intracoronaria existen varios tipos de materiales apropiados, mientras que para implantes de endodoncia

solo algunos materiales cumplen con las características que se requieren, como la estética, dureza, e integración ósea, de estos dependerá el tipo del material a utilizar (32).

### *Metales y aleaciones*

Los metales tienen propiedades ópticas, físicas, químicas, térmicas y eléctricas, que les permiten ser una opción útil para aplicaciones dentales; a pesar de que actualmente se busca que estas tengan una apariencia más natural y parecida a la dentina, los metales proveen resistencia, rigidez, y larga duración, por lo que este tipo de materiales son utilizados en casi todos los aspectos de la práctica dental (33).

### *Cerámicos*

Material inorgánico no metálico, que normalmente es procesado a altas temperaturas hasta alcanzar las propiedades deseadas. Estos materiales son duros, presentan baja tenacidad en comparación con los metales, son rígidos, con baja conductividad eléctrica y térmica, y pueden ser colados o maquinados para fabricar restauraciones dentales. Dentro de esta clasificación están también los óxidos metálicos (34).

## I.5 Resinas Compuestas Dentales

Una resina compuesta dental es un material compuesto de una matriz orgánica (polímero) y un refuerzo (relleno), utilizado para la restauración de la estructura de los dientes, tales como esmalte y dentina (35). Son materiales sintéticos y se definen como “combinaciones tridimensionales de por lo menos dos materiales químicamente diferentes con una interfase distinta, dando como resultado propiedades superiores a las que presentan sus constituyentes de manera individual”.

### I.5.1 Composición

Las resinas compuestas para uso dental están constituidas por una matriz orgánica polimérica, partículas de un relleno inorgánico y un agente de acoplamiento para unir las partículas del relleno inorgánico a la matriz polimérica (35). En la actualidad se añaden aditivos que brindan una apariencia más cercana al diente natural (Figura 13).

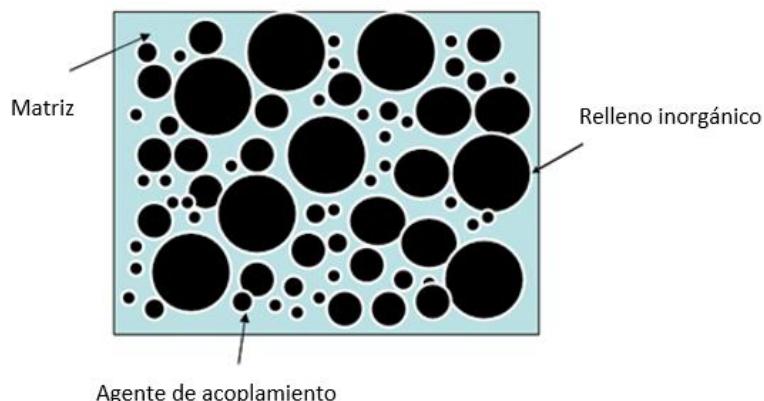
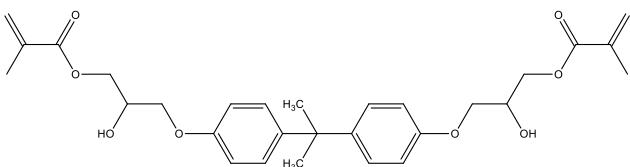


Figura 13. Composición de una resina compuesta.

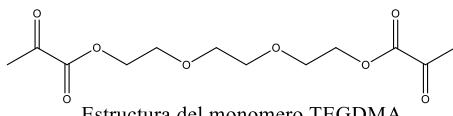
#### Matriz Orgánica

La matriz orgánica de las resinas compuestas para uso dental está generalmente constituida por una mezcla de monómeros aromáticos y alifáticos fotopolimerizables (20). Los monómeros más utilizados para la obtención de resinas dentales son el monómero bisfenol-A-glicidil metacrilato (BisGMA) y el trietilenglicol-dimetacrilato (TEGDMA) (36).

El monómero BisGMA tiene un alto peso molecular (326 g/mol) y cuenta con dos grupos hidroxilo y dos grupos metacrilato en su estructura, es altamente viscoso (34), lo que hace difícil su manipulación y la incorporación de relleno inorgánico, por esta razón se diluye con otros monómeros de baja viscosidad (bajo peso molecular) como el dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), que por su estructura química y carencia de grupos funcionales que formen puentes de hidrógeno consigo mismo es menos viscoso y de menor peso molecular (286 g/mol ) (33). Figura 14.



Estructura del monómero BisGMA



Estructura del monomero TEGDMA

*Figura 14. Estructura de los monómeros que componen la matriz orgánica de las resinas compuestas dentales.*

### Relleno inorgánico

El relleno inorgánico está conformado por partículas de carga que proporciona estabilidad dimensional y mejora significativamente las propiedades mecánicas de la matriz orgánica, como la resistencia a la tracción, compresión, abrasión y rigidez. También permite reducir el coeficiente de expansión térmica, disminuir la contracción por polimerización de los monómeros que forman la matriz orgánica, disminuye la sorción acuosa, mejora la manipulación e incrementa la estética.

Se utilizan diversos tipos de rellenos inorgánicos variando su forma, tamaño y composición. Los más utilizados son el dióxido de silicio y silicato de boro.

El relleno inorgánico representa el mayor volumen y peso de una resina compuesta (33).

### Agente de acoplamiento

Las propiedades óptimas de las resinas dependen de la formación de una unión fuerte y homogénea entre el relleno inorgánico y la matriz orgánica. Esto es posible al hacer reaccionar las partículas de relleno con un agente de acoplamiento, normalmente se utiliza el compuesto 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS) (33).

Figura 15.

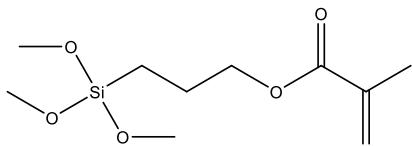


Figura 15. Estructura química de la molécula de MPS.

### Sistema iniciador-acelerador

El cambio de estado líquido a sólido de la mezcla de monómeros se consigue a través de la reacción de polimerización. La reacción de polimerización es iniciada con la adición del iniciador de radicales libres, que son generados a través de una reacción química por la absorción de energía externa en forma de luz.

La selección de los iniciadores en una reacción de polimerización depende del tipo de energía que se necesite utilizar durante la reacción de polimerización y de la naturaleza del monómero. Los tipos de energía que pueden iniciar la formación de radicales libres son: energía térmica, radiación visible, radiación ultravioleta, radiación gamma, radiación de electrones entre otras.

El sistema iniciador/coiniciador más utilizado en las resinas dentales fotopolimerizables es la combinación del compuesto canforquinona (CQ) / (dimetilamina) benzoato (EDAB) que al ser expuesta a la luz azul con longitud de onda de 465 nm, genera los radicales libres que inician el proceso de polimerización, esta reacción es acelerada por la presencia de una amina, la cual puede ser alifática o aromática como el EDAB (36). Figura 16.

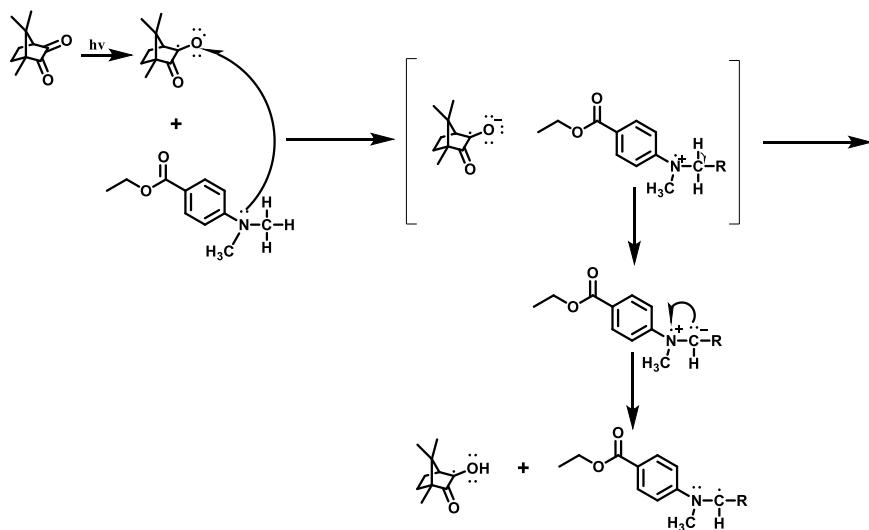


Figura 16. Formación de radicales libres que inician la reacción de fotopolimerización.

## I.6 Propiedades de las resinas dentales

El desempeño de las resinas dentales compuestas está estrechamente relacionado con las propiedades, las cuales dependen de los componentes, desde la matriz orgánica, el relleno inorgánico y el agente de acoplamiento (33).

Propiedades como el módulo elástico, la rigidez, resistencia a la abrasión y el coeficiente de expansión térmica están relacionadas con el relleno inorgánico y el agente de acoplamiento, mientras que la resistencia flexural, la estabilidad del color, la conversión de dobles enlaces, la contracción volumétrica, la profundidad de curado y la tendencia a reblanecer se atribuyen a la matriz orgánica. También hay propiedades que dependen de todos los componentes en conjunto, como son la sorción acuosa y la solubilidad (8) (20). A continuación, se describen algunas propiedades que caracterizan a las resinas dentales, las cuales fueron evaluadas en las resinas experimentales formuladas durante el desarrollo del presente trabajo.

### I.6.1 Conversión de dobles enlaces

Esta propiedad está directamente relacionada con las propiedades mecánicas, la contracción volumétrica y la resistencia al desgaste. La conversión de dobles enlaces se utiliza normalmente para medir la eficiencia de la reacción de

polimerización, cuantificando la cantidad de dobles enlaces remanentes. La medición de la conversión de dobles enlace en general suele realizarse mediante espectroscopia de infrarrojo o raman donde se compara la altura de la banda de absorción del modo de vibración de elongación del doble enlace C=C terminal antes y después de la polimerización (33).

### I.6.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de una resina dental compuesta están fuertemente influenciadas por el relleno inorgánico y el agente de acoplamiento, sin embargo, es importante mencionar que la matriz orgánica también juega un papel significativo en algunas propiedades como la resistencia flexural (38).

Una resina compuesta debe tener una resistencia a la flexión elevada y un módulo elástico parecido a los tejidos que está sustituyendo, con el fin de promover una adecuada distribución de esfuerzos entre la resina la pieza dentaria. El módulo elástico, la resistencia a la flexión, y resistencia a la fractura, se mide realizando una prueba de flexión en tres puntos, sobre probetas de 25 mm x 2 mm x 2 mm, de acuerdo con la especificación de la norma ISO 4049 (33).

### I.6.3 Sorción acuosa y solubilidad

Existe un fenómeno que provoca la reducción en la dureza de la superficie y de la resistencia al desgaste en las resinas dentales compuesta, debido a que la matriz orgánica puede absorber agua; este fenómeno es denominado sorción acuosa. Generalmente se describe a la sorción acuosa en redes poliméricas por una teoría dual, en la que se asume que la cantidad de moléculas adsorbidas consiste en dos poblaciones. Una debida a la disolución ordinaria de la matriz polimérica de acuerdo con la ley de Henry y la segunda debido a las moléculas atrapadas en el micro-hueco del polímero a partir de la isoterma de Langmuir (33).

La sorción acuosa es una propiedad atribuida a la fase orgánica, por lo tanto, entre más relleno inorgánico sea incorporado a la resina ésta disminuye. La absorción de

agua provoca una expansión en el material que pudiera aliviar parcialmente un poco el estrés generado por la contracción al polimerizar, sin embargo, el proceso es sumamente lento, normalmente la máxima expansión se registra hasta después de cuatro días (33).

#### I.6.4 Contracción volumétrica y estrés de polimerización

La contracción volumétrica por polimerización es el mayor problema que presentan las resinas de restauración dental. La contracción se debe a que las moléculas de los monómeros se encuentran interactuando entre sí por enlaces secundarios de tipo puente de hidrógeno u otras fuerzas dipolo-dipolo, y al ser polimerizados los monómeros forman redes poliméricas con mucha menor distancia debido a la formación de enlaces covalentes o enlaces primarios. Por lo tanto, la reacción de polimerización genera una disminución en su volumen, llamada contracción volumétrica. En términos de distancias los enlaces secundarios miden 0.340 nm, y al formarse enlaces covalentes entre las moléculas de monómeros esta distancia disminuye a 0.154 nm. Al final y en conjunto, el material polimerizado es más compacto y con un menor volumen con respecto al mismo material cuando no está polimerizado (38) (39).

La tendencia de la resina compuesta a sufrir una contracción provocada por la reacción de polimerización puede generar tensiones lo suficientemente grandes para romper la unión entre el diente y la restauración, creando brechas entre ellos. Estas brechas resultantes pueden provocar sensibilidad y caries secundarias. La contracción volumétrica es uno de los principales problemas involucrados en el desempeño clínico de este tipo de restauraciones (33).

La polimerización de una resina compuesta puede dividirse en dos etapas, la primera es la etapa pre-gelación y la segunda es la etapa post-gelación. En la primera etapa, los radicales libres formados presentan movilidad suficiente para reordenarse y compensar la contracción volumétrica, sin generar cantidades significativas de esfuerzos internos e interfaciales. Después de la gelación, la formación de una red polimérica semirrígida impide la deformación plástica de la

resina compuesta. Por lo tanto, la contracción generada por la polimerización a partir de este punto, junto con el aumento en el módulo elástico del material genera tensiones dentro del material, en la interfaz restauración/dientes y la estructura dental. Es posible que el estrés generado facilite la formación de huecos, lo que puede afectar la vida útil de la restauración (30) (40) (41).

#### I.6.5 Profundidad de curado

Para llevar a cabo una fotopolimerización eficiente, la lámpara utilizada en el procedimiento debe cumplir tres características: salida de luz adecuada, rango de longitud de onda apropiado y tiempo de exposición suficiente. Otros factores que afectan la profundidad del curado son: el tipo de resina compuesta, el tono, la translucidez, así como el grosor de la capa o incremento, la distancia desde la punta de la unidad de fotocurado hasta la restauración, el tiempo posterior a la irradiación y el tamaño y distribución de las partículas de relleno. Cuando la cavidad es grande, se puede utilizar incrementos de aproximadamente 2 mm de espesor. Esta técnica se utiliza para evitar la limitación de la profundidad de curado y para reducir los efectos de contracción de la polimerización (40) (41).

La polimerización inadecuada puede dar como resultado la degradación de la resina compuesta, malas propiedades físicas y reacciones biológicas adversas debido a la liberación de los componentes monoméricos de la resina. Existe varias desventajas asociadas con las técnicas incrementales, como la incorporación de huecos, la contaminación entre las capas, fallas en la unión entre capas, dificultad de colocación debido al acceso limitado en pequeñas cavidades y un tiempo de tratamiento extendido para la colocación de capas y su correcta polimerización (40).

Se han empleado varias técnicas para determinar la profundidad de polimerización. La norma ISO 4049 para los compuestos dentales menciona que se debe realizar una medición de la longitud de la muestra establecida. Y por último dividir el resultado entre dos. Otras técnicas han implicado la medición de la dureza de las superficies superior e inferior, así como la determinación de su grado de conversión. La microscopía óptica también se ha utilizado para determinar la

profundidad de polimerización, donde existe un límite visual entre el material curado y el material no curado (40).

#### I.6.6 Color y Translucidez

El color y la translucidez son características estéticas de los dientes y de los materiales restauradores. El color inicial de un material restaurados antes de ser polimerizado debe tener similitud con el color del diente a ser reparado, la estabilidad de esa similitud de color debe mantenerse después de que se complete el proceso de polimerización y después de que el material alcance el equilibrio con su ambiente (42) (43). La translucidez es la propiedad de un material que permite el paso de la luz, dispersándola, provocando que los objetos no puedan verse claramente a través del material. Por lo tanto, la translucidez se puede describir como un estado entre la opacidad completa y la transparencia. La translucidez de las resinas compuestas dentales depende de su grosor, así como de los coeficientes de dispersión y adsorción de luz de la resina, las partículas de relleno, los pigmentos y opacificadores. La translucidez de un material generalmente se determina con el parámetro de translucidez (TP), definido como la diferencia de color de un material sobre un fondo blanco y negro, y corresponde directamente a evaluaciones visuales comunes de translucidez. Si el material es absolutamente opaco, el valor de TP es cero. Cuanto mayor es el valor de TP, mayor es translucidez real de un material. Cuando el color de una restauración se combina con la translucidez adecuada, la restauración puede coincidir estrechamente con la estructura dental circundante. Además del color y la translucidez, otros parámetros, como el acabado de la superficie (brillo), la fluorescencia y la opalescencia, y el grosor de la capa de cualquier agente adhesivo que interviene entre el compuesto de resina restauradora y la pared de la cavidad del esmalte influyen en la apariencia de una restauración dental (42) (43).

#### I.6.7 Fluorescencia

La fotoluminiscencia es la capacidad de una sustancia de emitir luz desde estados electrónicamente excitados al pasar a su estado basal, inmediatamente después de la absorción de la radiación. Se observa en todos los estados de la materia, 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 (hay un cambio en el espín electrónico). En la fluorescencia, se produce la emisión de fotones desde el estado singlete, y esta transición permitida tiene emisiones mucho más rápidas (no hay cambio en espín electrónico), con tiempos de vida cercanos a los 10 nano segundos ( $10 \times 10^{-9}$  segundos). Una sustancia puede exhibir fosforescencia, fluorescencia o ambas, dependiendo de las especies luminiscentes en su composición. 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. En 1911, Stübel sugirió que los dientes de los conejos, cuando se colocaron bajo la luz ultravioleta, cambiaron su coloración a blanco azulado. En 1928, Benedict observó que la fluorescencia de la dentina en los humanos era más grande y azul que el esmalte. Este hecho lo asoció a la cantidad de materia orgánica fluorescente, lo que luego se confirmó por Armstrong en 1963. Benedict también observó que las áreas de las lesiones del esmalte blanco mostraron una fuerte reducción de la intensidad de la fluorescencia, que era indicativa de actividad cariogénica. 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, dispropasio y/o samario. Las primeras evidencias sobre la fluorescencia en los dientes naturales fueron entre los años 20's y 50's. La propiedad de fluorescencia debe ser considerada durante la fabricación de resinas dentales 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 controvertido. Según los estudios, las proteínas de dentina muestran un comportamiento óptico similar al del aminoácido triptófano, a la tirosina e hidroxipiridina. Sin embargo, según Fukushima et al., 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. 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 disminuyen 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. Los compuestos que presentan fluorescencia con mayor intensidad son aquellos capaces de generar transiciones  $\pi-\pi^*$  de baja energía, compuestos aromáticos y compuestos con grupos carbonilos en estructuras alifáticas y acílicas o estructuras con dobles enlaces altamente conjugados.

En la naturaleza existen productos naturales fluorescentes, entre estos productos naturales se encuentran las cumarinas que son una familia de compuestos de origen natural o sintético constituidas por un anillo de benceno condensado a un anillo de  $\alpha$ -pirona. Se conocen también como benzopironas y se producen de forma natural en plantas y microorganismos de los que se han aislado aproximadamente 1300 derivados de más de 800 especies. Las cumarinas se han aislado de plantas de la familia de las Angiospermas, tales como Apiácea, Rutácea, Asterácea y Umbelífera. El primer representante de esta familia, la cumarina, fue aislado por August Vogel en el año 1820 del cumarú que es de donde procede el nombre de esta familia de compuestos. Las cumarinas también se han empleado para la fabricación de materiales compuestos híbridos con aplicaciones en diodos emisores de luz debido a su sistema  $\pi$  conjugado que facilita la deslocalización electrónica. Sin embargo, no existen reportes de biomateriales compuestos híbridos fluorescentes a base de cumarinas, con aplicaciones odontológicas (44). Es de interés para este trabajo la formulación de materiales compuestos de uso odontológico a base del precursor 7H4MC, que fue utilizado para sintetizar el monómero 4MC7AC que se unirá covalentemente a la estructura, actuando como un aditivo para mejorar las propiedades de la resina dental compuesta.

#### I.6.8 Citotoxicidad

La composición de las resinas compuestas dentales es químicamente distinta ya que contienen diferentes monómeros, rellenos y aditivos. Estudios anteriores han informado que los monómeros aditivos y/o productos de polimerización pueden liberarse hacia los tejidos adyacentes y la cavidad oral. La liberación de estos componentes en el tejido circundante puede causar una reacción local adversa o incluso efectos sistémicos (45). Se ha reportado en algunos estudios que las resinas compuestas de uso dental pueden causar inflamaciones de la pulpa; así como efectos genotóxicos o mutagénicos a causa de extractos de compuestos provenientes de las resinas compuestas, cementos y adhesivos. También, mediante *in vivo* se ha demostrado que algunos compuestos como el peróxido de benzoilo

(BPO) o la 2-hidroxo-4-metoxibenzofenona pueden causar inflamaciones pulparas si no se usan revestimientos protectores de la cavidad. Además, se ha documentado que monómeros como el EGDMA y el TEGDMA pueden promover la proliferación de microorganismos cariogénicos como el *Lactobacillus acidophilus* y el *Streptococcus sobrinus* (45). Por lo que es evidente que las bacterias que proliferan dentro del espacio de las restauraciones dentales podrían ser un factor causal para las alteraciones de la pulpa. Factores como, el área de contacto con la dentina, la difusión a través de la dentina y la acumulación en la pulpa, están correlacionados con el riesgo de que los compuestos que conforman a los materiales de restauración dental produzcan un daño a los tejidos adyacentes a las restauraciones. De acuerdo con la norma ISO 10993-5 estos parámetros deben tenerse en cuenta al seleccionar métodos o ensayos de evaluación biológica de biomateriales dentales. El riesgo biológico de estos compuestos puede estimarse en parte mediante pruebas de citotoxicidad. En general, los cultivos celulares se utilizan para la detección y clasificación del potencial citotóxico de las resinas compuestas dentales y de sus componentes individuales antes de la polimerización. La mayoría de estos estudios se han realizado con diferentes tipos de células primarias y permanentes utilizando diversas técnicas de ensayo (46).

## JUSTIFICACIÓN

Las afecciones dentales como caries, fracturas y desgaste de la estructura dental, representan uno, de los principales problemas de salud bucal que afectan a más del 40% de la población mundial según registra la Organización Mundial de la salud (OMS) en el informe sobre la salud bucodental del 2020, perjudicando significativamente la calidad de vida de las personas. Estas patologías no solo comprometen la funcionalidad de la dentición, sino que también tienen un impacto estético, emocional y económico considerable en la población. En la actualidad, la odontología restauradora no solo busca materiales que presenten un buen desempeño mecánico, sino que también exige características estéticas que imiten de manera más fiel la apariencia natural de los dientes. Por ello el desarrollo de materiales dentales compuestos representa un área de gran relevancia en la investigación científica y clínica. En este contexto la síntesis de nuevos monómero capaces de mejorar las características ópticas de las resinas compuestas dentales resulta fundamental para responder a las crecientes demandas de los pacientes y del campo odontológico. Este trabajo responde a dicha necesidad mediante la síntesis y caracterización de un nuevo monómero, el 4-metilcumarin-7-alilcarbonato, que puede ser incorporado como aditivo fluorescente en resinas dentales compuestas. La incorporación de este monómero permite mejorar significativamente la fluorescencia y la translucidez de las resinas, sin comprometer sus propiedades mecánicas fundamentales como la resistencia a la flexión, el módulo de elasticidad y la profundidad de curado. Esto representa una alternativa viable para el desarrollo de nuevos materiales dentales con propiedades ópticas avanzadas, contribuyendo tanto el ámbito clínico como el científico, al ofrecer una opción innovadora para mejorar la estética de las restauraciones dentales.

## OBJETIVOS

### *Objetivo General*

Sintetizar y caracterizar el monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato con el fin de evaluarlo como aditivo fluorescente en la formulación de resinas dentales compuestas, que mejore sus propiedades ópticas sin comprometer las propiedades mecánicas, mediante compuestos orgánicos no citotóxicos como alternativa segura y eficiente a los materiales convencionales que emplean tierras raras para obtener esta propiedad de fluorescencia.

### *Objetivos Específicos*

- Sintetizar el nuevo monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato con el fin de evaluarlo como aditivo fluorescente en la formulación de resinas dentales compuestas.
- Caracterizar el monómero sintetizado por medio de RMN  $^1\text{H}$  Y FTIR.
- Formular resinas dentales compuestas con el precursor y el nuevo monómero sintetizado
- Evaluar la resistencia a la flexión y módulo de flexión de las resinas dentales compuestas elaboradas con el precursor y el nuevo monómero.
- Evaluar su desempeño como material restaurativo dental, con prueba de citotoxicidad, sorción acuosa y solubilidad.
- Determinar el efecto que tiene el monómero y su precursor como aditivos fluorescentes sobre las resinas dentales compuestas.

## Capítulo II Metodología experimental

### II.1 Síntesis del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato (4MC7AC)

En un matraz balón de una boca de 100 mL con un agitador magnético se colocó 1g (5.14 mmol) de 7-Hidroxi-4-Metil cumarina (7H4MC) y 68 mL de acetona ( $C_3H_6O$ ). El matraz fue puesto en agitación a 40°C, cerrado con un septa hasta que la cumarina 7H4MC estuvo disuelta en la  $C_3H_6O$ . Posteriormente el sistema se colocó en un baño de hielo y se adicionaron lentamente 0.66 mL (6.18 mmol) de cloroformiato de alilo y 0.4888 mL (6.18 mmol) de piridina (Figura 17). El sistema se mantuvo en agitación constante durante 24h. Al término de la reacción se evaporó la  $C_3H_6O$ , usando aire, obteniendo un sólido blanco. Se realizaron 3 lavados con agua destilada. Se secó el producto en una estufa a 60°C. El producto se purificó mediante cromatografía en columna empleando sílica como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil.

NMR  $^1H$  (400 MHz, DMSO)  $\delta$  7.84 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 1H, H3), 7.41 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H, H1), 7.31 (dd,  $J$  = 8.7, 2.3 Hz, 1H, H2), 6.40 (s, 1H, H5), 6.02 (ddt,  $J$  = 17.6, 10.8, 5.6 Hz, 1H, H7), 5.43 (dq,  $J$  = 17.3, 1.7 Hz, 1H, H8), 5.33 (dq,  $J$  = 10.5, 1.6 Hz, 1H, H8'), 4.77 (d,  $J$  = 5.8 Hz, 2H, H6), 2.44 (s, 3H, H4). FT-IR ( $cm^{-1}$ ): 1752 (vC=O), 1723 (vC=O,  $\alpha$ -pirona), 1630 (vC=C,  $\alpha$ -pirona), 1506 (vC=C, aromático), 1252 (vC-O-C), 1615 (vC=C, alifático).

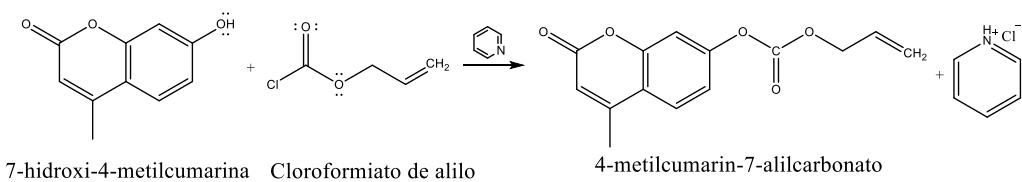


Figura 17. Síntesis del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato.

## II.2 Pruebas de solubilidad

Se realizaron pruebas de solubilidad, solubilizando 0.3 mg del monómero 4MC7AC en 1mL de diferentes disolventes orgánicos, así como en la mezcla de monómeros BisGMA/TEGDMA. Estas pruebas también se realizaron con el precursor del monómero 7H4MC.

## II.3 Formulación de resinas compuestas y obtención de probetas

Se formuló la resina compuesta utilizando 70/30 de SiO<sub>2</sub>/matriz orgánica. Se seleccionó la concentración de 1% en peso del monómero 4MC7AC con respecto al 70% de la matriz inorgánica. La concentración del sistema iniciador fue de 0.8% en peso de canforquina (QC) y 1.6% en peso de EDAB del 30% en peso de la matriz orgánica Tabla 1.

Utilizando las mismas concentraciones se formularon resinas con el 7H4MC, así como la resina control sin el uso del nuevo monómero o la cumarina 7H4MC.

Tabla 1. Concentraciones de los componentes de las resinas.

	Matriz Orgánica (30%)			Relleno Inorgánico (70%)	
	Mezcla de monómeros (BisGMA/TEGDMA) 70/30 (%)	Sistema Coiniciador		SiO <sub>2</sub> sin silanizar (%)	Aditivo Fluorescente (%)
		Canforquinona (%)	EDAB (%)		
<b>Control</b>	19.32/8.28	0.8	1.6	70	0
<b>Exp. 1 (7H4MC)</b>	19.32/8.28	0.8	1.6	69	1
<b>Exp. 2 (4MC7AC)</b>	19.32/8.28	0.8	1.6	69	1

## II.4 Preparación de la resina dental compuesta

En un vaso de precipitado se colocó el 70% de la composición total del relleno inorgánico SiO<sub>2</sub> sin silanizar, y el monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato (1%, en

peso) con 1 mL de acetona. Después se puso en agitación hasta que el disolvente se evaporara por completo, de esta forma el relleno inorgánico quedó impregnado con el monómero. Posteriormente en un vidrio de reloj se pesó la mezcla de monómeros BisGMA/TEGDMA, el sistema coiniciador CQ y EDAB. Ahí se adicionó el SiO<sub>2</sub> impregnado, para ser integrados mezclando manualmente hasta obtener una pasta homogénea. Se realizó un grupo control en las mismas condiciones sin el monómero experimental. Las mezclas fueron introducidas en tubos eppendorf y colocadas en la centrifuga en períodos de 5 min, 3 veces.

## II.5 Valoración Mecánica

Se realizó el ensayo de flexión de 3 puntos para determinar la resistencia a la flexión y módulo de elasticidad de acuerdo con la metodología establecida en el punto 7.11 de la Norma Internacional ISO 4049, Denstry polymer based filling, restorative and luting materials (Materiales de uso odontológico de base polimérica para la cementación y restauración). Se realizaron probetas de 25 x 2 x 2 mm en un conformador de acero inoxidable, colocando en la parte inferior una película transparente de acetato y en un portaobjetos de vidrio de aproximadamente 1mm de espesor. La parte superior del molde se deja libre para agregar el material compuesto previamente estudiado. hasta llenar el espacio. Se asegura que el molde se llene correctamente, se cubre con la película de acetato y otro portaobjetos de vidrio de 1 mm de espesor, se aplica presión suficiente para eliminar el exceso de muestra. Se inicia la polimerización con 30 segundos de irradiación, comenzando 10 segundos por el centro y luego 10 segundos en cada extremo, realizando el mismo procedimiento del lado opuesto, finalmente, la probeta es desmoldada, y se obtuvieron 10 probetas. Posteriormente las probetas se mantuvieron en agua destilada a 37 °C durante 24 horas. Antes de realizar el ensayo se retiraron los excedentes o rebabas con papel de lija de grano 140. Posteriormente, se midieron sus dimensiones de la probeta con una exactitud de 0.01 mm utilizando un calibrador vernier digital, y se registran los datos. El ensayo de flexión de 3 puntos se realizó en la máquina electromecánica de ensayo universal Instron. Las probetas

fueron colocadas sobre dos soportes cilíndricos de 2 mm de diámetro paralelos entre sí, con una distancia entre sus centros de 20 mm, como se muestra en la Figura 18. La máquina cuenta con un tercer soporte de 2 mm de diámetro centrada entre ambos soportes de modo que existen 3 barras en combinación. La prueba mecánica se realizó utilizando una celda de carga de 1 kN, con una velocidad del cabezal de 1 mm por minuto. Se registró la carga aplicada sobre la muestra. Para la captura de datos se utiliza el programa Series IX.

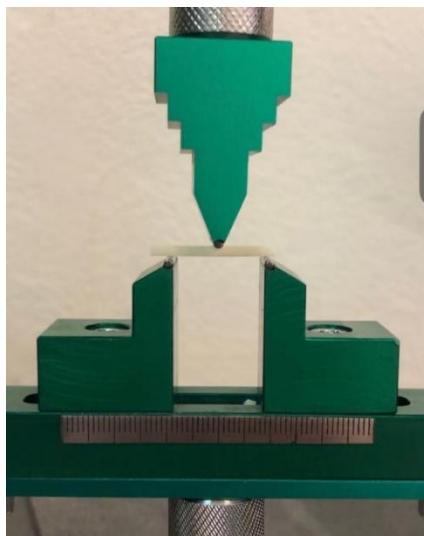


Figura 18. Fotografía de la maquina Universal Instron.

La resistencia flexural se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$\sigma$  = resistencia flexural (MPa),

F = fuerza al momento de la fractura (N),

I = 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 fórmula:

$$E = \frac{F_1 l^3}{4bh^3d} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

E= módulo de flexión (MPa),

F<sub>1</sub>= fuerza registrada donde la deformación deja de ser directamente proporcional a la fuerza registrada en el gráfico (N),

I= distancia entre los dos soportes,

b= ancho de la probeta (mm),

h= altura de la probeta (mm),

d= deflexión del a probeta (mm).

Se determinó un total de 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.

## II.6 Profundidad de curado

La valoración de esta propiedad se realizó de acuerdo con la metodología descrita en la norma estándar ISO 4049. Se colocó el conformador cilíndrico (molde) de 6 mm de largo por 4 mm de diámetro, sobre sobre una tira de película transparente en un portaobjetos de vidrio y se relleno con la resina, cuidando de no generar burbujas de aire, una vez que el molde está lleno se cubre con otra película transparente y se elimina el exceso se coloca también un portaobjetos de 1 mm de espesor sobre la película transparente para asegurar una superficie plana. Se polimerizó irradiando luz visible de una lampara dental durante 30s; al pasar el tiempo de curado, con una espátula se retira el material que no polimerizó, y se extrae la muestra polimerizada del conformador. La muestra se limpia y se mide la altura con un calibrador vernier con una precisión de ± 0.1mm, esta medición es dividida entre dos y registrada como profundidad de curado. Para cada muestra se realizaron tres mediciones. El análisis estadístico se llevó a cabo en ANOVA.

## II.7 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). Se realizaron 3 mediciones por cada formulación experimental. Se colocó una pequeña muestra de la resina compuesta experimental sobre la celda de diamante en la unidad ATR. Se capturó un espectro antes de polimerizar la muestra, después se polimerizó la muestra irradiando 30 segundos y se capturó cada espectro. En cada uno de los espectros obtenidos se midieron dos alturas, la altura de la banda de absorción del enlace alifático  $\nu C=C$  situada a  $1635\text{ cm}^{-1}$  y la altura de la banda de absorción del enlace aromático  $\nu C=C$  situada a  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Se utilizó la siguiente ecuación para la determinación de la conversión de dobles enlaces:

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

Dónde:

- $A_{1636}$  es la altura máxima de la banda a  $1636\text{ cm}^{-1}$
- $A_{1609}$  es la altura máxima de la banda a  $1609\text{ cm}^{-1}$

El término “mon” corresponde al espectro de la mezcla de monómeros no polimerizada, y el término “pol” se refiere al espectro del material polimerizado. Para calcular la cinética de polimerización se filmó la pantalla mientras el proceso de fotoactivación ocurría. La lámpara para llevar a cabo la fotopolimerización se fijó, para asegurar que todas las muestras fueran irradiadas de luz visible a la misma altura. Se aseguró que la reacción de fotopolimerización y filmación de la pantalla estuvieran sincronizados. Una vez grabada la pantalla y obtenidos los videos, con el Software AviTricks se generaron fotogramas por segundo. Posteriormente mediante Microsoft Paint se editó cada una de las imágenes obtenidas por AviTricks, se trazó una línea de  $1660$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Por último, se realizó el cálculo de cinética. Con ayuda del programa ImageJ, midiendo las distancias entre la línea

trazada y el punto más alto en  $1635\text{ cm}^{-1}$  y  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Los valores se registraron 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 analizaron con el programa OriginPro V8.

## II.8 Valoración de la sorción acuosa y solubilidad

La realización del ensayo de sorción acuosa se llevó a cabo siguiendo la metodología de acuerdo con la norma ISO 4049 para materiales dentales a base de polímero. Se formuló 1 gramo de resina compuesta del monómero 4M7AC y del precursor 7H4MC, así como una resina control, siguiendo la metodología antes descrita. Se realizaron 6 probetas redondas con un conformador de acero inoxidable, se cubrió un extremo del conformador con un acetato y un portaobjetos de vidrio de 1mm de espesor, la mezcla se introdujo por la parte superior del conformador hasta llenarlo, se aseguró de no dejar burbujas, se cubrió con un acetato y portaobjetos de vidrio y se polimerizó por 30 segundos irradiando luz de cada lado, una vez polimerizadas se desmoldaron. Las probetas fueron identificadas y pesadas, posteriormente se colocaron dentro de una burbuja con un desecante. Al paso de 24 horas las probetas se volvieron a pesar y se registró el peso, este paso se repitió hasta que las probetas mantuvieron un peso estable. Este último peso se denomina como  $m_1$ . También se registra el grosor de las probetas ( $h$ ) y el diámetro en 2 puntos equidistantes ( $D_1$  Y  $D_2$ ).

El volumen de las probetas se calculó empleando la siguiente ecuación:

$$V = \frac{\pi(\frac{D_1+D_2}{2})h}{4} \quad \text{Ecuación 4}$$

La segunda parte de la experimentación se realizó colocando las probetas en un tubo tipo eppendorf de 1.5mL con agua desionizada, sin dejar burbujas de aire entre las probetas para asegurar que toda la superficie de estas se encuentre en contacto con el agua. Las probetas se mantuvieron dentro de una estufa a  $37^\circ\text{C}$  durante 7 días. Al pasar los 7 días, fueron extraídas del agua, secadas superficialmente, y pesadas ( $m_2$ ).

Las probetas se colocaron nuevamente dentro de la burbuja hasta mantener un peso estable ( $m_3$ ).

La sorción acuosa es calculada haciendo uso de la siguiente fórmula establecida en la norma:

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{v} \quad \text{Ecuación 5}$$

Y la solubilidad utiliza la siguiente ecuación:

$$W_{sl} = \frac{m_1 - m_3}{v} \quad \text{Ecuación 6}$$

Para ambos casos los datos de los pesos deben estar registrados en  $\mu\text{g}$  y el volumen en  $\text{mm}^3$ .

## II.9 Valoración de la contracción

La contracción volumétrica fue obtenida midiendo la densidad por el principio de Arquímedes. Las medidas fueron realizadas usando una balanza analítica acoplada a un kit de determinación de densidad. Para la obtención de medidas se llevó a cabo el siguiente procedimiento en una habitación libre de humedad, y a temperatura estable. Se pesaron pequeñas esferas de resina dental compuesta de cada mezcla, resina con el precursor 7H4MC, el monómero sintetizado 4MC7AC y de la resina control.

La medición se realizó pesando primero las esferas de resina sin polimerizar dentro y fuera del solvente, de la manera más rápida posible para evitar que el disolvente fluyera a través de la muestra del soporte de la balanza. Después se realizó el mismo procedimiento, pero ahora con las esferas polimerizadas.

Para la determinación de la densidad de las esferas se utilizó la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{m_{agua}}{m_{aire} - m_{agua}} (\rho_{agua} - \rho_{aire}) + \rho_{aire} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

- $\rho$  es la densidad del material
- $m_{agua}$  es el peso en gramos de la muestra en agua

- $m_{aire}$  es el peso en gramos de la muestra en aire
- $\rho_{agua}$  es la densidad del agua a la temperatura de la medición
- $\rho_{aire}$  es la densidad del aire (0.0012 g/cm)

En base a los resultados se aplicó la siguiente ecuación para la determinación de la contracción:

$$\Delta V = \left( \frac{1}{\rho_{pol}} - \frac{1}{\rho_{sp}} \right) \frac{1}{\rho_{sp}} 100\% \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

- $\Delta V$  es el porcentaje de cambio de volumen (contracción)
- $\rho_{pol}$  es la densidad de las muestras polimerizadas
- $\rho_{sp}$  es la densidad de las muestras sin polimerizar.

## II.10 Medición de Color y Translucidez

Para la obtención de los valores colorimétricos de las resinas dentales compuestas formuladas con 7H4MC, y el monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato, se utilizó un colorímetro (CR-20); estos valores, son útiles para el análisis del color de restauraciones directas o indirectas y para la, reproducción y verificación del color de restauraciones indirectas, por lo que proporcionan la información que se requiere para una determinación predecible del color. El colorímetro CR-20 utiliza el sistema

de notación CIE L\*a\*b\*, desarrollado por la Commission Internationale de L'Eclairage (Comisión Internacional sobre Iluminación). El espacio de color CIE L\*a\*b\* 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. Para la medición de color y translucidez se llevó a cabo la siguiente metodología:

Se formuló 1 g de cada una de las resinas compuestas con 7H4MC, el monómero 4M7AC y de la resina control, de acuerdo con la metodología. Se

elaboraron 7 probetas circulares de cada formulación siguiendo la metodología antes mencionada. Antes de tomarse las lecturas, se calibró el equipo en blanco, posteriormente se tomó cada probeta con pinzas de biseción, y se tomó la lectura en blanco, así como en negro, se identificaron los datos de acuerdo con el número de probeta.

## II.11 Fluorescencia

No existe una norma específica para evaluar esta propiedad; sin embargo, se ha reportado que en el estudio de materiales dentales se emplea la comparación de fluorescencia mediante fotografías.

Para medir la fluorescencia en este estudio, se fabricaron probetas redondas de la resina control, así como de las resinas formuladas con el precursor 7H4MC y el monómero 4MC7AC, siguiendo la metodología descrita previamente.

Las probetas de las resinas junto con una muestra de diente bovino (por su fluorescencia similar a la de los dientes humanos) fueron expuestas a una lámpara de luz ultravioleta y posteriormente se ajustaron las condiciones de captura para tomar la fotografía.

Una vez obtenida la imagen, se procesó con un software de edición como Photopea o Photoshop. A través del muestreo de luminosidad, se determinaron los valores de luminosidad de las muestras. Este parámetro indica la cantidad de luz reflejada o emitida por un objeto. Para una evaluación precisa, el análisis se realizó utilizando el histograma en el canal RGB (por sus siglas en inglés R red, G green y B blue); un modelo de color que permite definir e identificar colores de manera uniforme, ya que cada color del modelo RGB contiene rojo verde y azul como componentes principales y se componen de mezclas adicionales de estos colores.

Los canales RGB imitan en gran medida la forma en que los receptores de color del ojo humano perciben los colores y son empleados en monitores de computadoras y dispositivos de escaneo de imágenes. Para obtener valores numéricos precisos que

faciliten un análisis estadístico confiable, es necesario que las mediciones de la muestra tengan un valor fijo.

## II.12 Valoración de Citotoxicidad

Se prepararon probetas circulares siguiendo la metodología mencionada anteriormente en este trabajo. 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 2x10<sup>4</sup> 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 estreptomicina (100 U/mL). Las células fueron incubadas a 37 °C bajo una atmósfera de 95% de aire y 5% de CO<sub>2</sub> 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% CO<sub>2</sub>. Después de este tiempo, el medio fue aspirado, y una solución de tipo WST-1 fue aplicada. 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.

## Capítulo III. Resultados y discusión

### III.1 Síntesis y caracterización del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato

Se obtuvo un nuevo monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato (4MC7AC), en estado sólido, Figura 19a.



(a)



(b)

Figura 19. Fotografía del monómero sólido (a) y fotografía del monómero bajo la lámpara UV (b).

El monómero 4MC7AC, fue obtenido a través de una reacción de sustitución nucleofílica acílica entre 7H4MC y el cloroformiato de alilo, con un rendimiento cuantitativo. El monómero 4MC7AC es un sólido blanco cristalino fluorescente en estado sólido y en solución. Esta propiedad se observó al colocar el monómero 4MC7AC bajo una lámpara UV-Vis. En el Esquema 1, se muestra el mecanismo de reacción por el cual se llevó a cabo la síntesis el monómero 4MC7AC.

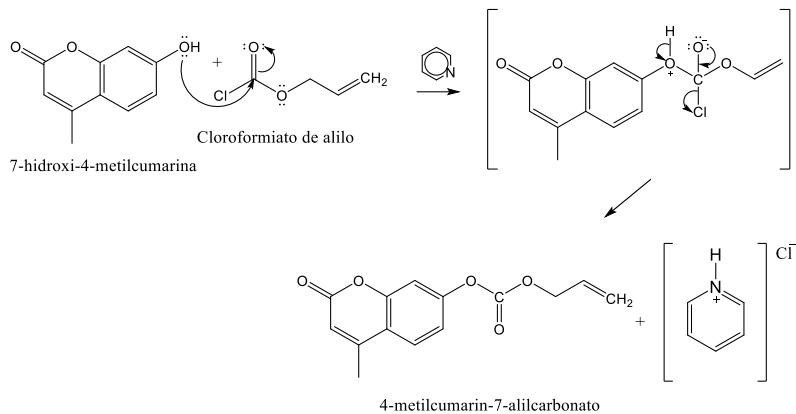


Figura 20. Esquema 1. Mecanismo del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato.

### III.2 Solubilidad

De las pruebas de solubilidad se encontró que el monómero es soluble en disolventes orgánicos no polares y polares como se muestra en la Tabla 2, y también es soluble en la mezcla BisGMA/TEGDMA, además conserva su propiedad de fluorescencia en solución. Esta característica lo convierte en un buen aditivo para ser utilizado en la formulación de resinas dentales compuestas para conferir fluorescencia a la resina. Además, es un compuesto orgánico que posee dobles enlaces que le permiten unirse covalentemente a la matriz orgánica.

Tabla 2. Solubilidad del monómero 4MC7AC.

Disolvente	Solubilidad
Acetona	Si
Acetato de etilo	Si
Metanol	Si
Diclorometano	Parcialmente
Hexano	Si
Etanol	Si
Tetracloruro de carbono	No
Cloroformo	Parcialmente
Ciclohexano	No
BisGMA	Sí

### III. 3 Caracterización por espectroscopia FTIR y RMN $^1\text{H}$ del 4MC7AC

#### III.3.1 Caracterización por la espectroscopia FTIR

En la Figura 20, se muestra el espectro FTIR del compuesto 4MC7AC y de su precursor 7-hidroxi-4-metilcumarina. En el espectro del monómero 4MC7AC la principal evidencia de la obtención del monómero, son las bandas del nuevo grupo funcional alilcarbonato. Las bandas de absorción en 1747 ( $\nu\text{C=O}$ ) y 1256 ( $\nu\text{C-O-C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden al grupo carbonato. Otra evidencia es la presencia de las bandas de absorción de la  $\alpha$ -pirona; en 1704  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda de absorción debida al modo de vibración de alargamiento del  $\text{C=O}$  y en 1573  $\nu\text{C=C}$ . Finalmente, la banda de absorción en 1616  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de elongación del enlace  $\nu\text{C=C}$  del doble enlace terminal del grupo alílico. Finalmente, otra evidencia es la ausencia de la banda de absorción en 3128  $\text{cm}^{-1}$  del hidroxilo del precursor ( $\nu\text{O-H}$ ).

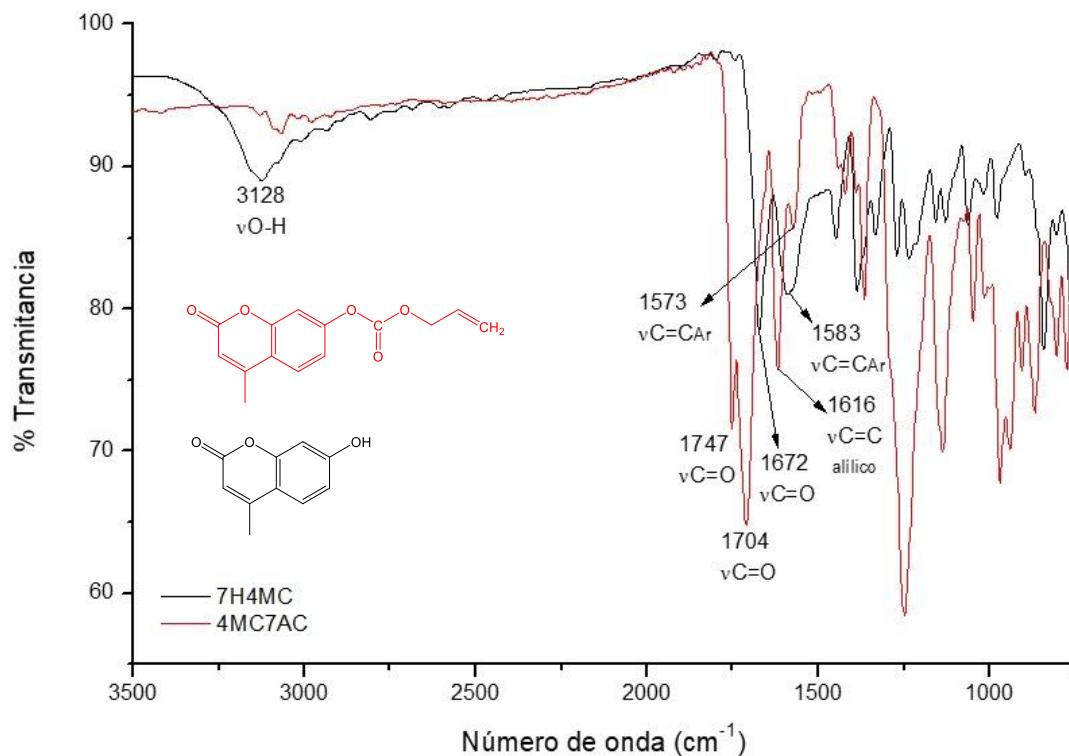


Figura 21. Espectro FT-IR del monómero 4-metilcumarin-7alilcarbonato y 7-hidroxi-4-metilcumarina.

### III.3.2 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del 4MC7AC

En la Figura 21, se muestra el espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 4MC7AC. El espectro muestra un total de nueve señales, que corresponde al número de tipo de protones que se encuentra en el monómero. La principal evidencia de la obtención del monómero son las señales que se encuentran de 4.8 a 6 ppm correspondientes al grupo alílico.

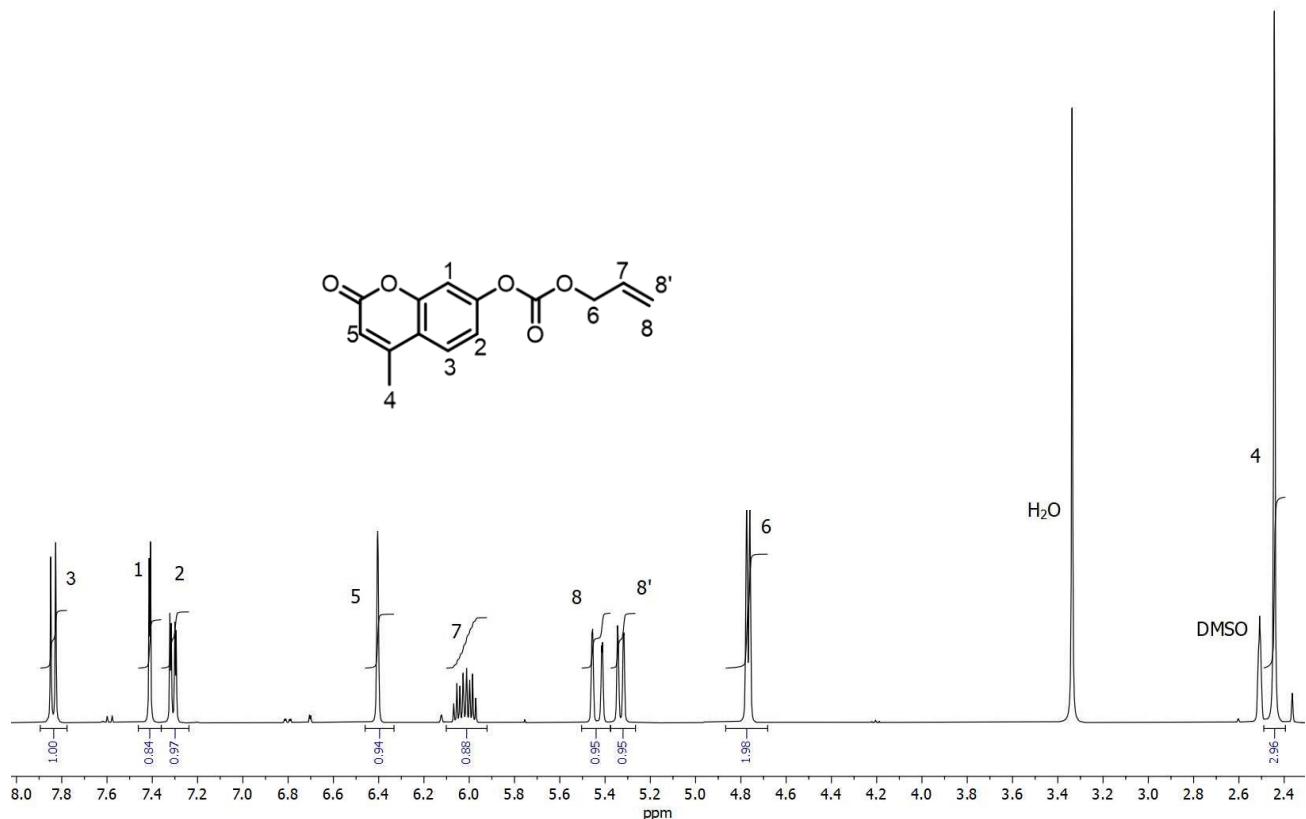


Figura 22. Espectro de RMN-  $^1\text{H}$  a 400 MHz del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato.

### III.3 Conversión de dobles enlaces y cinética de polimerización

El porcentaje de conversión de dobles enlaces es el porcentaje de dobles enlaces de los monómeros presentes en la matriz orgánica que se transformó en enlaces simples, es decir porcentaje de conversión de alqueno a alcano. También indica la concentración de los monómeros que han reaccionado y forman parte de la red polimérica en la resina. En las resinas dentales actuales este grado varía entre un 35% y un 80%. Se ha reportado que entre mayor sea el porcentaje de conversión de dobles enlaces, las propiedades mecánicas mejoran. La conversión incompleta aporta a la resina cierta elasticidad, propiedad que puede beneficiarnos ya que reduce las tensiones generadas en la interfase adhesivo-diente. Un mayor grado de conversión confiere a las resinas mejores propiedades mecánicas, pero con el inconveniente de una mayor contracción de polimerización. Ferracane y colaboradores determinaron que el grado de conversión óptimo para que el

comportamiento de una resina dental sea adecuado es de 55% (38). Se ha demostrado que en aquellas resinas en las que no se logra una polimerización completa son más propensas a formar brechas en la interfase diente-resina, permitiendo la filtración de fluidos orales. Además, un grado de conversión incompleto hace que la resina tienda a decolorarse, y se ha sugerido, que la presencia del monómero libre dentro de la cavidad puede ser tóxico para la pulpa. El porcentaje de conversión de dobles (DC) de la resina compuesta formulada con el monómero 4MC7AC como aditivo, mostró un porcentaje mayor en comparación con la resina compuesta formulada con el precursor 7H4MC y la resina control, Tabla 3. Esto se debe a que el monómero 4MC7AC tiene un doble enlace que se une covalentemente a la matriz orgánica, provocando un pequeño incremento en la conversión de dobles enlaces, aunque esta diferencia no sea estadísticamente significativa.

*Tabla 3. Porcentaje de conversión de dobles enlaces (DC).*

Grupo	DC (%)	Contracción por polimerización (mm)	Profundidad de curado (mm)
<b>Control</b>	61.33(0.72) <sup>a</sup>	2.4(5.64) <sup>a</sup>	3.56(0.15) <sup>a</sup>
<b>7H4MC</b>	61.12(1.48) <sup>a</sup>	2.1(5.71) <sup>b</sup>	3.64(0.24) <sup>a</sup>
<b>4MC7AC</b>	62.82(0.69) <sup>a</sup>	2.2(2.61) <sup>b</sup>	3.18(0.34) <sup>a</sup>

*Las letras minúsculas iguales indican la ausencia de diferencias estadísticamente significativas entre las diferentes formulaciones para cada grupo.*

La velocidad de polimerización de la resina compuesta formulada con el monómero 4MC7AC mostró una mayor velocidad en comparación con la resina formulada con el precursor 7H4MC, y menor que la resina control, Figura 22. Este resultado es de esperarse, porque se sabe que los monómeros alílicos debido a su auto inhibición presentan una menor velocidad de polimerización que los monómeros de tipo metacrilato. Este resultado concuerda con los resultados previos de conversión de dobles enlaces. Porque a menor velocidad de polimerización la velocidad de vitrificación también disminuye provocando que las cadenas en crecimiento tengan mayor difusión durante la reacción de polimerización y por ende el porcentaje de conversión de dobles enlaces incrementa.

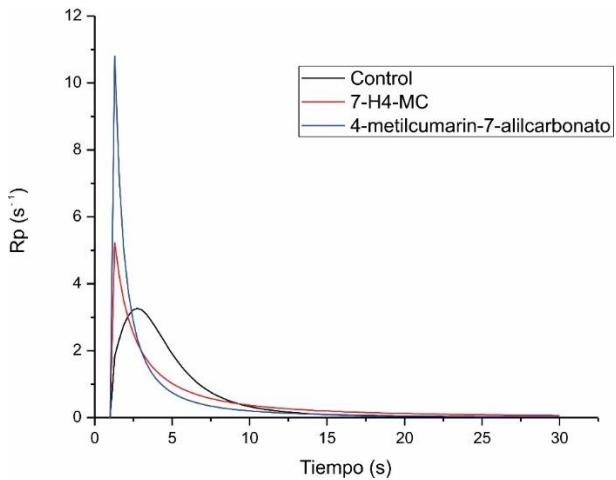


Figura 23. Velocidad de polimerización de los materiales compuestos.

### III.4 Contracción

La contracción por polimerización es la disminución de volumen durante la reacción de fotopolimerización. Esto se debe a la formación de enlaces covalentes entre las moléculas de monómero; los monómeros polimerizan a través de la ruptura homolítica de los dobles enlaces carbono-carbono para formar enlaces covalentes entre sí y formar una red polimérica, esa formación de enlaces covalentes entre las moléculas de monómeros es lo que provoca la disminución del volumen. Entre menor sea la contracción se evita la formación de microfiltraciones y por lo tanto incrementa la vida útil de las resinas.

El valor promedio de la contracción volumétrica obtenida para la resina experimental que contiene el precursor 7H4MC y el monómero experimental 4MC7AC fueron menores que el valor obtenido para el control. Estas diferencias resultaron estadísticamente significativas ( $p<0.05$ ), Tabla 3. Lo cual es un resultado satisfactorio para las resinas dentales. La contracción por polimerización de los materiales compuestos es una propiedad que depende de la concentración y tipo de monómeros en la matriz orgánica, la concentración de iniciadores, así como la cantidad de relleno inorgánico utilizado para la formulación del material. En este caso se mantuvo constante la concentración del relleno y el sistema fotoiniciador. Por lo tanto, el uso de estos dos compuestos en la formulación de las dos resinas experimentales, provocan menor contracción por polimerización por el volumen

ocupado en la red polimérica a través de la formación de puentes de hidrógeno y enlaces covalentes en el caso del monómero 4MC7AC.

### III.5 Valoración de profundidad de curado

El valor de la profundidad de curado es importante ya que determina la distancia en mm que puede penetrar la luz durante la reacción de fotopolimerización, para esta prueba se utiliza como fuente de luz una lámpara de fotocurado odontológico. Esta característica influye directamente en las propiedades mecánicas, la conversión de dobles enlaces, la solubilidad y la sorción acuosa. Una adecuada profundidad de curado permite asegurar que las capas internas de la resina alcancen un grado de conversión suficiente, promoviendo así la durabilidad y el desempeño clínico del material. Los resultados se muestran en la Tabla 3, donde se observa que las resinas experimentales no muestran diferencias estadísticamente significativas, es decir la formulación con 7H4MC y el monómero experimental 4MC7AC, no tienen influencia en la profundidad de curado, debido a su baja concentración.

### III.6 Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión

El análisis estadístico de la resistencia flexural y el módulo de flexión de las resinas formuladas con el monómero 4MC7AC, el precursor 7H4MC, y control se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Evaluación de las propiedades mecánicas de los materiales.

Grupo	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)
Control 0.8 / 1.6	51.72 (4.84) <sup>ab</sup>	9.96 (0.57) <sup>a</sup>
7H4MC	47.15 (5.12) <sup>b</sup>	11.21 (1.22) <sup>b</sup>
4MC7AC	53.95 (5.75) <sup>a</sup>	10.63 (0.43) <sup>ab</sup>

Para cada columna, letras superíndice diferentes indican la presencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p<0.05$ ).

De acuerdo con el análisis estadístico en la resistencia a la flexión no hay diferencias significativas entre los grupos evaluados y la resina control. Sin embargo, entre las resinas experimentales si existe una diferencia significativa esto se debe a que la cumarina 7H4MC no se une covalentemente a la matriz orgánica, mientras que el monómero 4MC7AC si se une covalentemente a la matriz orgánica incrementando la resistencia a la flexión. Está reportado que la resistencia a la flexión es una propiedad que depende de la matriz orgánica en las resinas. Si existe mayor conversión de dobles enlaces, así como mayor entrecruzamiento la resistencia a la flexión incrementa. Como el 4MC7AC tiene un doble enlace, el entrecruzamiento, así como la conversión de dobles enlaces incrementan y favorece el incremento de esta propiedad.

Por otro lado, el módulo elástico tiene diferencias estadísticas con la resina experimental que contiene el precursor 7H4MC y con la resina que tiene el monómero 4MC7AC no presenta diferencia estadísticamente significativa. Esto se debe a que el compuesto 7H4MC tiene una mayor interacción por puentes de hidrógeno con el  $\text{SiO}_2$  por la presencia del grupo hidroxilo en su estructura (-OH), su menor tamaño, nula reactividad con la matriz orgánica y además se distribuye homogéneamente entre la matriz orgánica y el  $\text{SiO}_2$  interactuando entre ambos por fuerzas intermoleculares de tipo puente de hidrógeno. En el caso de la resina formulada con el monómero 4MC7AC, como este es de mayor tamaño y no tiene el grupo hidroxilo, la interacción a través de puentes de hidrógeno disminuye y por lo tanto permanece sin diferencias estadísticas con el control.

### III.8 Sorción acuosa y solubilidad

Los valores promedio para la sorción acuosa y la solubilidad de las resinas evaluadas se muestran en la Tabla 5. Las resinas dentales compuestas, formuladas con el monómero 4MC7AC y el precursor 7H4MC, presentan valores menores de sorción acuosa en comparación con la resina control, este comportamiento podría deberse a un aumento en la densidad de entrecruzamiento debido a valores mayores de conversión de dobles enlaces.

Es necesario que los monómeros utilizados en las resinas compuestas dentales presenten bajos niveles de sorción y solubilidad acuosa, debido a que este fenómeno podría desencadenar una variedad de procesos físicos y químicos, que podrían causar complicaciones y degradaciones en la estructura, y por lo tanto en las propiedades de la matriz polimérica, dichas complicaciones podrían verse como cambios volumétricos (hinchamiento y plastificación), al igual que cambios químicos como hidrólisis.

*Tabla 5. Sorción acuosa y solubilidad*

Grupo	Sorción acuosa	Solubilidad
<b>Control</b>	23.97(5.64) <sup>a</sup>	8.68(6.01) <sup>a</sup>
<b>7H4MC</b>	21.47(5.71) <sup>a</sup>	4.74(0.19) <sup>ab</sup>
<b>4MC7AC</b>	22.07(2.61) <sup>a</sup>	2.51(2.90) <sup>b</sup>

*Las letras minúsculas iguales indican la ausencia de diferencias estadísticamente significativas entre las diferentes formulaciones para cada*

### III.10 Propiedades Ópticas; Translucidez y Fluorescencia

Los resultados de la translucidez se presentan en la Tabla 6. En cuanto al parámetro de translucidez, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los materiales experimentales y control evaluados. El monómero alílico 4MC7AC utilizado en este estudio como aditivo, así como el precursor, contienen grupos cromóforos específicos responsables de la su propiedad de fluorescencia y, en este caso, ninguno de estos grupos funcionales produce alteración en la translucidez en las resinas experimentales. Por otro lado, la Tabla 6 también muestra los resultados de fluorescencia de las resinas experimentales, control y diente bobino.

La prueba ANOVA indicó la presencia de diferencias estadísticamente significativas entre el diente bobino y las resinas control y la experimental formulada con el monómero 4MC7AC [28], sin embargo, no mostró diferencias estadísticamente significativas entre el diente bobino y la resina formulada con el precursor 7H4MC. Este resultado implica que la fluorescencia exhibida por las resinas experimentales a una concentración del 1 % es similar a la de los dientes naturales. Esta conclusión se confirmó por la fotografía de la Figura 23.

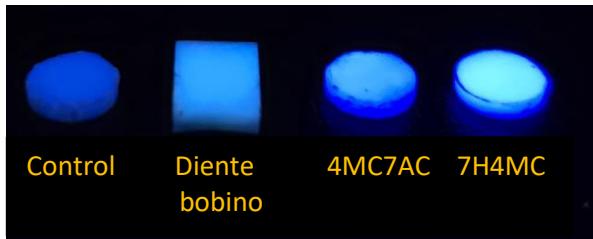


Figura 24. Fluorescencia visual de los materiales evaluados.

Tabla 6. Evaluación de las propiedades ópticas de los materiales

Grupo	Fluorescencia (u.a.)	Parámetro de translucidez (%)
Diente Bovino	100 (0.013) <sup>a</sup>	
Control 0.8 / 1.6	52 (0.01) <sup>b</sup>	42.47 (1.22) <sup>a</sup>
7H4MC	98 (0.01) <sup>a</sup>	42.42 (2.01) <sup>a</sup>
4MC7AC	94 (0.01) <sup>c</sup>	45.53 (1.51) <sup>b</sup>

Para cada columna, letras superíndice diferentes indican la presencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p<0.05$ ).

### III. 7 Citotoxicidad

Los resultados de la viabilidad celular de las resinas dentales compuestas formuladas para esta investigación en fibroblastos de ratón (L929) están representados en la Figura 25. Las resinas control y experimental muestran un resultado mayor al 70% de porcentaje de viabilidad celular, por lo que se considera que ninguna de ellas tiene un efecto potencialmente citotóxico en las células. De acuerdo con lo establecido en la norma ISO 10993-5 el uso de 4MC7AC y 7H4MC como aditivos no tiene efecto citotóxico en las células.

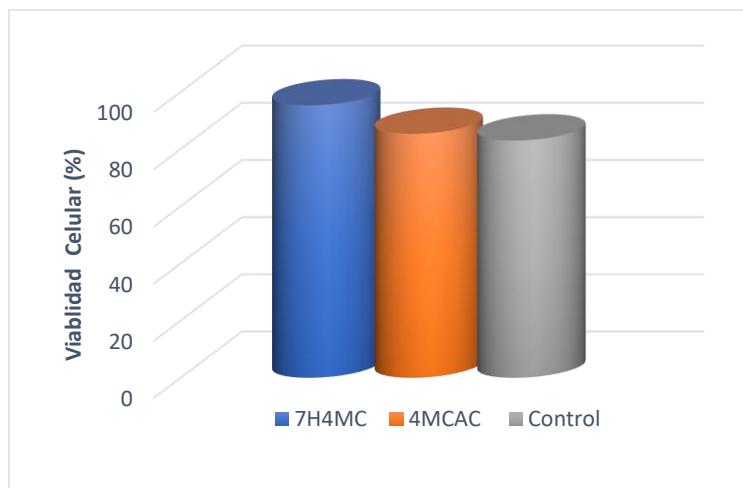


Figura 25. Viabilidad celular (%) de las resinas.

## Conclusiones

Las restauraciones no solo deben coincidir con el color de los dientes y bajo la luz solar directa e indirecta, sino también bajo fuentes de luz artificial comúnmente utilizadas por la noche o en combinación con otras condiciones de iluminación. Para mejorar la estética de las resinas dentales en todas las condiciones de iluminación se debe incluir aditivos fluorescentes. Dada esta limitación, en este trabajo se obtuvo el monómero orgánico fluorescente 4-metilcumarin-7-alilcarbonato y se usó el precursor 7-hidroxi-4-metilcumarina como aditivos para conferir fluorescencia a resinas experimentales porque, ambos son solubles en BisGMA/TEGDMA. Con el uso del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato en la formulación de resinas dentales el módulo de elasticidad, resistencia a la flexión y profundidad de curado, no tienen diferencias significativas cuando son comparadas con la resina control. Sin embargo, si existe un cambio significativo en la velocidad de polimerización debido a la presencia del monómero fluorescente que tienen la capacidad de absorber radiación incrementando la velocidad de reacción, así como la conversión de dobles enlaces y la profundidad de curado. De esta forma, el uso del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato en la formulación de resinas compuestas les confiere propiedades ópticas similares a los dientes naturales, mejorando la estética, sin afectar las propiedades mecánicas. En el caso del compuesto precursor 7-hidroxi-

4-metilcumarina, al igual que en el monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato todas las propiedades determinadas no tienen diferencias significativas con el control, excepto el módulo a la flexión y la fluorescencia. El incremento del módulo elástico se debe a que el compuesto 7-hidroxi-4-metilcumarina actúa como un agente entrecruzante por la formación de puentes de hidrógeno con la matriz orgánica y el relleno inorgánico y su propiedad de fluorescencia es conservada en las resinas a muy bajas concentraciones.

## Referencias

1. Braga R.R., Ballester R.Y., Ferracane J.L. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dental Materials*. 2005; 21(10): p. 962-970.
2. Stansbury J.W., Trujillo-Lemon M., Ge J., et al. Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dental Materials*. 2005; 21(1): p. 56-67.
3. Chawla, K.K. (2012). *Composite Materials Science and Engineering*. (Tercera Edición). Springer. EE.UU.
4. Mirau, P.A; Jelinski, L. W. y Bovey, F. A. (2001). Macromolecules, Structure. Encyclopedia of Physical Science and Technology. Polymers. (Tercera Edición. 857-901 pp). Academic Press. EE.UU.
5. Shackelford, J.F. (2005). *Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros* (Sexta Edición). Pearson Educación. España.
6. Painter, P.C. y Coleman, M.M (1996). *Fundamentos de Ciencia de Polímeros Un Texto Introductorio*. CRC Press Taylor & Francis Group. EE.UU.
7. Jones RG, Kahovec J, Stepto R, Wilks ES, Hess M, Kitayama T, et al. 1: Glossary of Basic Terms in Polymer Science (1996). In: Jones RG, Kahovec J, Stepto R, Wilks ES, Hess M, Kitayama T, et al., editors. *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC RECOMMENDATIONS 2008*: The Royal Society of Chemistry; 2009.
8. Callister WD. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*: Reverté; 1996.
9. Odian GG. *Principles of polymerization*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience; 2004.
10. Seymour, R. B., Chrables Jr, E. (2021). *Introducción a la química de los polímeros*. Reverté
11. Vela MCV, Blanco SÁ, Carbonell JLZ. *Ciencia y tecnología de polímeros*: Editorial UPV; 2006.
12. Billmeyer FW. *Ciencia de los polímeros*: Reverté; 1975.
13. Gomis Marcilla Antonio, Beltrán Rico Maribel. *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades*. España, Universidad de Alicante, 2012.
14. Askeland, D. R., Wright, W. J. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales* (Vol.3). México: International Thomson Editores.
15. Vollmert, B. (2012). *Polymer chemistry*. Springer Science & Business Media.
16. Cortés Hernández, M. Tesis de Licenciatura, Síntesis y caracterización de polímeros vía radicales libres usando xantos. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), 2006.

17. Wade, L. G. Química Orgánica. México Pearson Educación, 2004.
18. Vicent Vela María C; Álvarez Blanco Silva, Zaragoza Carbonell José L. Ciencia y Tecnología de Polímeros. España, Universidad Politécnica de Valencia 2006.
19. Beltrán Rusca Joan, Núñez Delgado Javier. Problemas de Química Física. Delta, 2007
20. Anusavice KJ, Phillips RW. Phillips Ciencia de los materiales dentales. 11th ed. Madrid, España.: Saunders; 2004.
21. Seymour RB, Carraher CE. Introducción a la química de los polímeros: Reverté; 1995.
22. Floger Scott, H. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. México, Prentice Hall, 2001.
23. McCabe JF, Walls A. Applied dental materials. 9th ed. Oxford, UK ; Ames, Iowa: Blackwell Pub.; 2008.
24. Ceaușescu, E. Tesis: La polimerización estereoespecífica del isopreno. México D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, 1984.
25. Besednjak, Alejandro. Materiales compuestos. Barcelona España, Universidad Politécnica de Catalunya, 2005.
26. Peters, S. T. (Ed.). (2013). Handbook of composites. Springer Science & Business Media
27. Acta Odontológica Venezolana. (2008). Evolución y tendencias actuales en resinas compuestas. Acta Odontológica, 46(3)
28. Conceição, Ewerton Nocchi. Odontología restauradora. Buenos Aires Argentoma. Medica Panamericana, 2008.
29. Hadis, M. A., Shortall, A. C., & Palin, W. M. (2024). The power of light – From dental materials processing to diagnostics and therapeutics. Biomaterial Investigations in Dentistry, 11, p. 1–22. <https://doi.org/10.2340/biid.v11.40308>
30. Cuevas Suárez, C. E. Tesis de licenciatura, Resina polimerizada por apertura de anillos, nueva posibilidad de material compuesto en odontología. San Agustín Tlaxiaca, Hgo., Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2010.
31. Duarte Jr., S., & Palacios, R. (2025). Advances in dental restorations: A comprehensive review of materials, properties, and clinical applications. Journal of Esthetic and Restorative Dentistry.
32. Sakaguchi, R.L and J.M. Powers, Craig's Restorative Dental Materials-E-Book. 2012:Elsevier Health Sciences.
33. González López, J. A. Tesis de Doctorado, Síntesis y evaluación de monómeros fotocurables con aplicaciones en resinas dentales. Pachuca de Soto, Hgo; Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2020.

34. Kelly, J.R; I. Nishimura, and S.D. Campbell, Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. *The Journal of prosthetic dentistry*, 1996. 75 (1): p. 18-32.
35. Craig RG, Powers JM. Restorative dental materials. 13th ed. St. Louis: Mosby; 2011.
36. Turssi, C.P; J.L. Ferracane, and L.L Feracane, Wear and fatigue behavior of nano-structured dental resin composite. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2006. 78(1): p. 196-203.
37. Vasudeva, G; Monomer systems for dental composites and their future: a review. *Journal of the California Dental Association*, 2009. 37(6): p. 389-398.
38. M. Dewaele, D. Truffier-Boutry, J. Devnaux, and G. Leloup, "Volume contraction in photocured dental resins: The shrinkage-conversion relationship revisited," *Dental Materials*, 2006. vol. 22 (4): p. 359-365.
39. Al Sunbul, H; N. Silikas, and D.C. Watts, Polymerization shrinkage kinetics and shrinkage-stress in dental resin-composites. *Dental Materials* 2016. 32(8): p. 998-1006.
40. Moore, B.K; et al; Depth of cure of dental resin composites: ISO 4049 depth and microhardness of types of materials and shades. *Operative dentistry*, 2008.33(4): p. 408-412.
41. Alrahlah, A; N. Silikas, and D. Watts, Post-cure depth of cure of bulk fill dental resin-composites. *Dental Materials*, 2014. 30(2): p- 149-154.
42. Johnston, W.M. and M. Reisbick, Color and translucency changes during and after curing of esthetic restorative materials. *Dental Materials*, 1997.
43. Alburquerque, P.P.A; et al; Color stability, conversion water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems. *Journal of dentistry*, 2013. 41: p. e67-e72.
44. Volpato, C. A. M., Pereira, M. R. C., & Silva, F. S. (2018). Fluorescence of natural teeth and restorative materials, methods for analysis and quantification: A literature review. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 30(5), p. 432–439. <https://doi.org/10.1111/jerd.12421>.
45. Al-Hiyasat, A; H. Darmani, and M. Milhem, Cytotoxicity evaluation of dental resin composites and their flowable derivatives. *Clinical oral investigations*, 2005. 9(1): p. 21-25.

## ANEXOS



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales  
XVI Encuentro de Investigación del AACTyM



### Síntesis del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato, útil en la formulación de resinas dentales compuestas fluorescentes

Anakaren Flores Téllez Girón<sup>1</sup>, Carlos E. Cuevas-Suárez<sup>2</sup>, Nayely Trejo Carbajal<sup>3</sup> y Ana M. Herrera-González<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Licenciatura en Ingeniería de 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.

<sup>2</sup>Instituto de Ciencias de la Salud, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

<sup>3</sup>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.

#### Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato, así como su evaluación como aditivo fluorescente en la formulación de resinas dentales compuestas. El monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato fue obtenido a través de una reacción de sustitución nucleofílica acílica. El nuevo monómero fue adicionado al 1% en peso en la formulación de una resina compuesta a base de BisGMA/TEGDMA y óxido de silicio como relleno. El material fue caracterizado midiendo la resistencia a la flexión, módulo de elasticidad, profundidad de curado, parámetro de translucidez y fluorescencia. Las técnicas espectroscópicas de FTIR y RMN de <sup>1</sup>H corroboraron la obtención del monómero. En la valoración mecánica, no hubo diferencias estadísticamente significativas entre el grupo control y los materiales experimentales para las propiedades de resistencia a la flexión, módulo de elasticidad y profundidad de curado ( $p>0.05$ ). La fluorescencia y el parámetro de translucidez fueron significativamente mayores para el material formulado con el monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato ( $p<0.05$ ). El uso del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato en la formulación de resinas compuestas permite una mejoría significativa en las propiedades ópticas de estos materiales.

#### Introducción

Una resina compuesta para uso dental es un material polimérico entrecruzado reforzado con partículas dispersas de relleno unidas a la matriz polimérica; formada por cuatro materiales químicamente diferentes: matriz polimérica o matriz orgánica, partículas de relleno inorgánico, agente de acoplamiento y un sistema iniciador-coiniciador. El principal objetivo del uso de resinas dentales compuestas es actuar como restauradores funcionales y estéticos de la estructura de los dientes. En la actualidad, las consideraciones antes mencionadas en los materiales restauradores y protésicos han cobrado mayor importancia, lo que ha impulsado la investigación para el desarrollo de nuevos materiales que puedan ser aplicados en la formulación de resinas dentales compuestas que, brinden las mejores propiedades tanto mecánicas como ópticas. En este trabajo se presenta la síntesis de un nuevo monómero y el uso de una cumarina en la formulación de resinas compuestas para uso dental.

#### Metodología

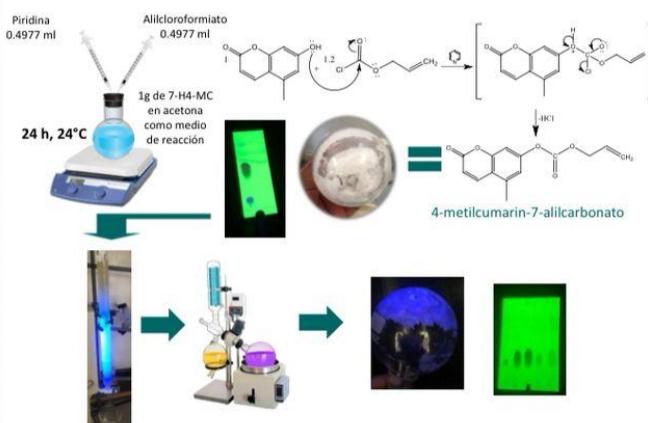


Figura 1. Síntesis del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato.



Figura 2. Preparación y caracterización de los materiales compuestos.

#### BIBLIOGRAFÍA

- Amancio-Villalba, J. Philip. *Philips' Compendio de los materiales dentales*. 11th ed. Madrid, España: Saunders, 2004.
- Michelbacher, J. F. (2010). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros* (M. Martín-Romero (Ed.)). Pearson.
- Craig, R. G., O'Brien, W. J., & Powers, J. M. (1996). *Materiales dentales: propiedades y manipulación*. Madrid: Mosby.
- Cuevas Suárez, C. E. (2012). *Preparación y valoración de resinas compuestas para uso dental basadas en nuevas matrices orgánicas* [Tesis que para obtener el grado de: Maestro en ciencias. Biomédicas y de la Salud]. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Instituto de Ciencias de la Salud

#### Resultados

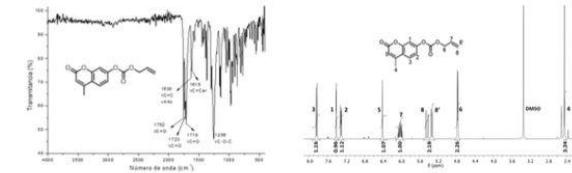


Figura 3. Espectro FT-IR del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato

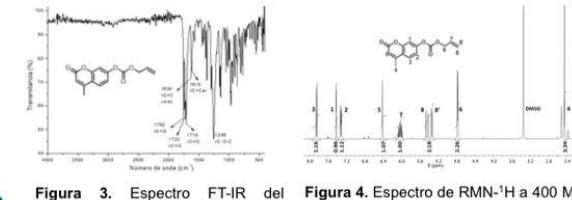


Figura 4. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H a 400 MHz del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato



Figura 5. Velocidad de polimerización de los materiales compuestos.

Tabla 1. Evaluación de las propiedades mecánicas de los materiales.

Grupo	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)	Profundidad de curado
Control 0.8 / 1.6	51.72 (4.84) <sup>ab</sup>	9.96 (0.57) <sup>b</sup>	1.78 (0.07) <sup>ab</sup>
7-H4-MC	47.15 (5.12) <sup>b</sup>	11.21 (1.22) <sup>b</sup>	1.85 (0.08) <sup>a</sup>
4-metilcumarin-7-alilcarbonato	53.95 (5.75) <sup>a</sup>	10.63 (0.43) <sup>ab</sup>	1.67 (0.07) <sup>b</sup>

Para cada columna, letras superíndice diferentes indican la presencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p<0.05$ ).

Tabla 2. Evaluación de las propiedades ópticas de los materiales.

Grupo	Fluorescencia (u.a.)	Parámetro de translucidez (%)
Control 0.8 / 1.6	0.52 (0.01) <sup>c</sup>	42.47 (1.22) <sup>b</sup>
7-H4-MC	0.98 (0.01) <sup>a</sup>	42.42 (2.01) <sup>b</sup>
4-metilcumarin-7-alilcarbonato	0.94 (0.01) <sup>b</sup>	45.53 (1.51) <sup>a</sup>

Para cada columna, letras superíndice diferentes indican la presencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p<0.05$ ).

#### Conclusiones

Con el uso del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato en la formulación de resinas dentales el módulo de elasticidad, resistencia a la flexión y profundidad de curado, no tienen diferencias significativas cuando son comparadas con la resina control. Sin embargo, si existe un cambio significativo en la velocidad de polimerización. Además, la incorporación del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato le confiere a la nueva resina fluorescencia similar a la de un diente natural y un parámetro de translucidez mayor a los observados en el grupo control. De esta forma, el uso del monómero 4-metilcumarin-7-alilcarbonato en la formulación de resinas compuestas les confiere propiedades ópticas similares a los dientes naturales sin afectar las propiedades mecánicas.

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

# RECONOCIMIENTO

a

*Flores Téllez Girón Anakaren, Trejo Carbajal Nayely, Cuevas Suárez Carlos Enrique, Herrera González Ana María*

Por el trabajo presentado en la modalidad de Poster con el título "Síntesis del monómero 4-meticumarin-7-alícarbonato, útil en la formulación de resinas dentales compuestas fluorescentes" 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"



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

Dr. Félix Sánchez de Jesús  
Jefe del AACTyM

Dr. Otilio A. Acevedo Sandoval  
Director del ICB