

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

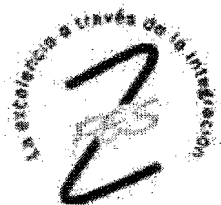
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

Síntesis del monómero 4-Metacriloxietil Trimelítico Anhídrido (4-META) para uso odontológico

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
C I R U J A N A D E N T I S T A
P R E S E N T A :
NORMA ANGELICA MUÑOZ ABARCA

DIRECTOR: DR. FEDERICO HUMBERTO BARCELÓ SANTANA

ASESOR: DR. JOSÉ FRANCISCO MURRIETA PRUNEDA



MÉXICO, D. F.

MAYO 2007.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Esta tesis fue realizada con el estímulo económico del programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica (PAPIIT)

Proyecto No. IN117603

Desarrollo de moléculas orgánicas para la preparación de materiales restaurativos estéticos de uso dental.

Responsable:

Dr. Federico Humberto Barceló Santana

Corresponsable:

Dr. Carlos Álvarez Gayosso

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por su inagotable amor, por brindarme su apoyo, por ser el artesano de mi vida, por darme libertad en mis decisiones y por creer en mí.

Al Dr. José Francisco Murrieta Pruneda, que sin su apoyo nada de esto hubiera sido posible, gracias por hacerme una amante de la investigación, por su confianza, paciencia, amistad, sabiduría, sensatez, sinceridad, por compartir su extraordinaria forma de ver la vida a través de su enseñanza.

A unas extraordinarias personas: la Dra. Rebeca Romo Pinales y la Mtra. Silvia Hernández, por introducirme al interesante mundo de la investigación, por enseñarme a hacer investigación de calidad al servicio de los demás y a ser perseverante en lo que me proponga. Gracias por su cariño, confianza, apoyo, amistad, por compartir su amor a su trabajo, sus conocimientos y sus consejos que me servirán por el resto de mi vida.

Al Dr. Federico Humberto Barceló Santana, por su confianza y su gran corazón, por abrirme las puertas de la DEPEL de la FO y permitirme hacer lo que más amo, la investigación; por su amistad, sus conocimientos y su ejemplo de sensatez como ser humano.

Al Dr. Carlos Álvarez Gayosso, por su extraordinaria energía al emprender una investigación, por su confianza, por el tiempo invertido, por su amistad y por ser una persona extraordinaria.

Al Mtro. Jorge Guerrero, por compartir sus conocimientos y su tiempo.

A todo el personal del Laboratorio de Materiales Dentales, muchas gracias.

A la Dra. Mirna Estrada Yáñez, por su confianza, paciencia, amistad y por compartir ideales de justicia, dignidad, libertad y sobre todo el pensamiento de que "todo se puede si se tiene voluntad"; por compartir sus conocimientos, instalaciones y sus libros, gracias.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, por compartir sus instalaciones y sus libros.

A la C. D. Clementina Soto Sámano por compartir conmigo sus conocimientos y por brindarme su apoyo en todo momento.

A la FES Zaragoza y a la Universidad Nacional Autónoma de México por los excelentes maestros y por los recursos materiales invertidos, que ayudaron a formarme como profesionista.

A mi padre, por sus consejos, por su amor y su gran apoyo, por los valores, por su paciencia, por enseñarme a mirar siempre en alto, por ayudarme a fortalecer mis alas y dejarme volar.

A mi madre, por darme la vida, por su apoyo, por enseñarme el valor del respeto, por los magníficos momentos compartidos en familia, por tener el tiempo para escucharme, por tener siempre el corazón abierto, por sus consejos y su amor.

A mi hermano por ser un luchador incansable, por ser un ejemplo de dignidad, por sus consejos, por las divertidas experiencias compartidas, por tu cariño y por enseñarme a volar al infinito y más allá.

A la Familia Abarca Sedano, Cruz Abarca y Carrillo Cruz, a mi Tío Carlos, por su amor, su comprensión, apoyo y su felicidad compartida, son lo máximo.

A mi Tía Gloria, por amarme siempre y aunque no esta conmigo siento su presencia y su amor cerca de mi, nunca la voy a olvidar.

A mi Tía Josefina, por los grandes momentos que nunca voy a olvidar, por su presencia, su amor y su extraordinaria capacidad para ser feliz.

A Judith, por ser la mejor amiga, por su confianza, consejos, por enseñarme a ver la vida de una forma que jamás imaginé, por las aventuras vividas, por su perseverancia, anhelos, ideales y apoyo que siempre tendré presentes.

A Enrique, por enseñarme a convertir algo simple en algo extraordinario y estar al pendiente en todo momento para poder entrar al rescate.

Al padre Rogelio, por ayudarme a entender lo que no entendía, por sus regaños, por su amistad, por su sinceridad, por hacerme reír y por hacerme llorar, por enseñarme a disfrutar de las gotas de lluvia, y a no llorar por el tiempo perdido sino disfrutar del tiempo que viene, aprovecharlo y dar fruto. Gracias por enseñarme a ser feliz.

A mis amigas, Aura, D'Jami, Mariana, por su comprensión, apoyo y por compartir su vida conmigo. A mis amigos del propedéutico por ser unos chicos excepcionales.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACIÓN	3
III. PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA	4
IV. MARCO TEÓRICO	5
4.1 POLIMEROS	5
4.2 POLIMERIZACIÓN	6
4.3 INHIBICIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN	10
4.4 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS	11
4.5 PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS	12
4.6 EFECTOS BIOLÓGICOS	13
4.7 PLÁSTICOS	14
4.8 RESINAS SINTÉTICAS	15
V. AGENTES DE CEMENTACIÓN	17
5.1 CEMENTOS ADHESIVOS	17
5.2 CEMENTOS A BASE DE RESINA	19
5.3 RESINA ADHESIVA	22
VI. 4-METACRILOXIETIL TRIMELÍTICO ANHÍDRIDO (4-META)	24
6.1 RESEÑA HISTÓRICA DEL CEMENTO ADHESIVO	24
6.2 CEMENTO ADHESIVO	27
6.3 APLICACIONES DEL CEMENTO ADHESIVO	30
6.4 CARACTERÍSTICAS DEL MONÓMERO	32
6.5 SÍNTESIS DEL MONÓMERO	33

VII. OBJETIVOS	35
7.1 GENERAL	35
7.2 ESPECÍFICO	35
VIII. HIPÓTESIS	35
IX. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	36
9.1 TIPO DE ESTUDIO	36
9.2 UNIVERSO DE ESTUDIO	36
9.3 VARIABLES	
<i>OPERATIVIZACIÓN DE VARIABLES</i>	37
X. MATERIAL Y MÉTODOS	40
10.1 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE LA MOLÉCULA 4-META	40
10.2 CARACTERIZACIÓN	44
10.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICOS	48
XI. RESULTADOS	49
XII. DISCUSIÓN	54
XIII. CONCLUSIONES	59
XIV. REFERENCIAS	61

I. INTRODUCCIÓN

La odontología ha visto el desarrollo de varios monómeros adhesivos durante las últimas dos décadas. Los productos comerciales derivados de ese desarrollo son conocidos como agentes adhesivos y cementos adhesivos a base de resina. Los monómeros adhesivos incorporados en monómeros base como metil metacrilato (MMA), bisfenol A-glicidil metacrilato (Bis-GMA), dimetacrilato de uretano (UDMA) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA) realzan la fuerza de adhesión de los productos finales de la estructura del diente, aleaciones dentales y porcelana. La mayor parte de los monómeros adhesivos contienen grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en sus moléculas, este diseño molecular es un promotor importante en el incremento en las fuerzas de adhesión.

El 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META), se presenta como un monómero adhesivo que tiene la misma estructura que los monómeros adhesivos comúnmente encontrados actualmente en la odontología; tiene grupos hidrofílicos (-COO-) y grupos hidrofóbicos fenol y alquil.¹³

Los agentes de cementación que contienen 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META), han sido reportados en la literatura dental por más de 20 años. Recientemente el sistema adhesivo 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META)/ Metilmetacrilato (MMA)- Tributillborano (TBB), se ha usado mucho en área odontológica como un cemento adhesivo o un sistema de adhesión directa que

produce excelentes resultados, ya que proporciona una elevada fuerza de adhesión, es fácil de usar y es biocompatible con la estructura dental (dentina, esmalte y cemento), hueso y piel.

El monómero adhesivo sintetizado en este estudio fue el 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META). La importancia de ésta síntesis, se debió al interés y la necesidad del Laboratorio de Materiales Dentales de la División de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPeI) de la Facultad de Odontología (FO) en elaborar materiales dentales a base de 4-META con autosuficiencia en México, sin depender de la importación y disponibilidad del 4-META en el extranjero.

II. JUSTIFICACIÓN

El monómero 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META), se sintetizó en el Laboratorio de Materiales Dentales de la División de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPEI) de la Facultad de Odontología (FO) debido al interés en el estudio de esta molécula, además de que no cuenta con un protocolo para su obtención. Esto es, debido a que la síntesis química se realiza principalmente en el extranjero. Así, la adquisición de éste, tiene inconvenientes en cuanto a disponibilidad e importación, lo que limita su disponibilidad para realizar investigaciones en estudios de adhesión.

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Después del estudio de la literatura hasta ahora consultada sobre la molécula 4-META como material de adhesión dental, la dificultad para obtenerlo en el mercado extranjero y la necesidad del Laboratorio de Materiales Dentales de la División de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPeI) de la Facultad de Odontología (FO) de estudiar el comportamiento del 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META) en el área de adhesión. Se plantea lo siguiente:

¿Cómo sintetizar el monómero 4-META en el Laboratorio de Materiales Dentales de la División de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPeI) de la Facultad de Odontología (FO) para que a partir de él se puedan desarrollar nuevos adhesivos de uso odontológico?

IV. MARCO TEÓRICO

4.1 POLIMEROS

El desarrollo de la química de los polímeros empezó en los años 20 del siglo pasado, con la investigación del comportamiento desconcertante de ciertos materiales incluidos la madera, el algodón y el hule. Esta investigación fue y sigue siendo relevante para muchos científicos en el área del conocimiento y tecnología, debido a que el entendimiento de su estructura abrió el camino para la fabricación de polímeros; que ahora se manifiesta en casi todos los aspectos de nuestra vida diaria, tanto doméstica como el área de la salud.

Un polímero es un compuesto molecular que se distingue por tener una masa molar grande que abarca desde miles a millones de gramos, y por estar formado por muchas *unidades simples repetidas* llamadas monómeros.^{1,2}

Para mejorar las propiedades físicas de un polímero, pueden combinarse dos o más monómeros químicamente diferentes, cada uno con propiedades deseables, a éste polímero se le llama *copolímero* y sus procesos de formación se conocen como *copolimerización*.

Los polímeros son divididos en dos grupos: los *polímeros sintéticos*, sintetizados por científicos, ej: resinas sintéticas; y los *biopolímeros* (polímeros naturales), sintetizados por organismos, ej: DNA.³

4.2 POLIMERIZACIÓN

El polímero se genera mediante el proceso de polimerización, que es la unión de moléculas pequeñas para dar origen a moléculas muy grandes. Los polímeros se generan según dos métodos generales:

- a) En la **polimerización por reacción en cadena**, ocurren una serie de reacciones, cada una de las cuales consume una partícula reactiva y produce otra similar, por lo que cada reacción individual depende de la anterior. Dichas partículas reactivas pueden ser *radicales libres, cationes o aniones*.

Polimerización por radicales libres

Este método de polimerización depende de la formación de un componente con un electrón impar (radical libre). Estos radicales libres se generan en presencia de un *iniciador*, un iniciador es una sustancia capaz de activar el proceso de polimerización. Esta activación se da cuando las moléculas del iniciador son energizadas o activadas, formando un radical libre que interactúa con las moléculas del monómero. Cuando un radical libre se aproxima a un doble enlace carbono-carbono (C=C), puede aparearlo con uno de los electrones en el enlace extra dejando el otro miembro del par libre (Fig. 1).

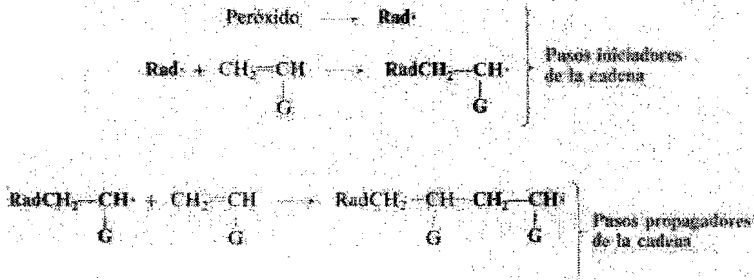


Fig. 1. Polimerización por radicales libres. La polimerización implica la adición de radicales libres al doble enlace del monómero: al principio, la adición del radical libre generado a partir del iniciador, y después, el de la molécula creciente de polímero.

Los radicales libres pueden ser generados por activación de las moléculas de monómero con *calor, química y luz*.

Activación por calor. La mayor parte de las resinas para base de prótesis son polimerizadas por activación de calor. Esto es, los radicales libres se obtienen por medio el peróxido de benzoilo (iniciador) caliente. Durante el calor, las moléculas del peróxido de benzoilo se fragmentan en dos radicales libres, los cuales inician la polimerización del monómero de metilmetacrilato (MMA).

Activación por medio de un proceso químico. Esta se genera en un ambiente a la temperatura de la boca. Este sistema consiste en dos reactivos que, cuando se mezclan se inicia una reacción química que genera radicales libres. Durante el almacenamiento, estos dos componentes pueden ser separados uno de otro; es por

ello que los sistemas químicamente inducidos constan de dos o más partes. Un ejemplo de estos sistemas es la amina terciaria (N, N-dimetil-p-toluidina), el *activador*, y el peróxido de benzoilo, el *iniciador*; que al mezclarse, las aminas catalizadoras dividen a la molécula de benzoilo en dos radicales libres para iniciar la polimerización de las resinas de autocurado.

Activación por luz. En este sistema, los fotones activan al iniciador generando radicales libres que pueden iniciar el proceso de polimerización. Este sistema fotoactivado puede emplear luz ultravioleta o una luz de rango visible (azul) para activar los radicales libres. En las restauraciones curadas por luz visible, la camforquinona (fotoiniciador que está presente en la resina en un 0.2% aprox. del peso total del compuesto) y el dimetilaminoetilmetacrilato, una amina, genera radicales libres cuando es irradiada por luz visible. Para activar esta reacción se necesita luz de longitud de onda cercana a 470 nanómetros. Como ocurre polimerización apreciable a la temperatura ambiente en la oscuridad, tal composición puede ser una parte del sistema, por lo cual debe estar almacenado y no debe estar expuesto a la luz. Sin embargo, los factores como la intensidad de luz y la distancia de la fuente de luz puede afectar significativamente el número de radicales libres que están formándose, haciendo que este sistema sea una técnica sensible.

Polimerización por cationes o aniones

La reacción de polimerización en cadena puede proceder con iones en lugar de radicales libres, como partículas propagadoras de la cadena: éstas pueden ser cationes o aniones, dependiendo del tipo de iniciador empleado.

La *polimerización catiónica* es iniciada por un ácido (Fig. 2).

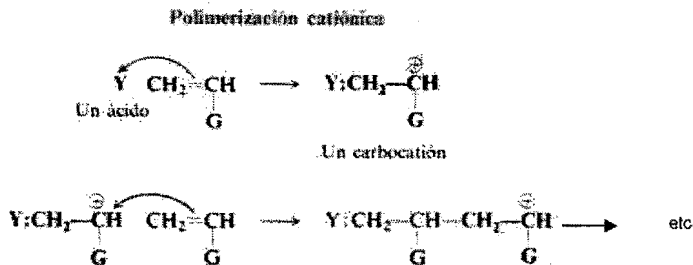


Fig. 2. En la polimerización catiónica, el ácido rompe el doble enlace del isobutileno, dejando un carbocatión libre, el cual actúa como propagador de la cadena uniéndose a otra molécula.

Mientras que, la *polimerización aniónica* se inicia con bases (Fig.3).

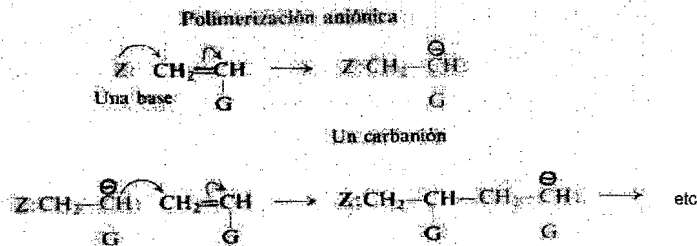


Fig. 3. La polimerización se inicia cuando una base reacciona con el doble enlace del monómero, dejando libre un carbanión, que continuará la reacción uniéndose al doble enlace del siguiente monómero.

b) La reacción de **polimerización por etapas**, consta de una serie de reacciones que esencialmente son dependientes entre sí; se forma un polímero simplemente porque el monómero tiene más de un grupo funcional. Si cada molécula de monómero contiene justamente dos grupos funcionales, el crecimiento sólo puede ocurrir en dos direcciones, con lo que se obtiene un polímero lineal. Pero si la reacción sucediera en más de dos posiciones de un monómero, se generaría un polímero de red espacial, muy entrecruzado en sus enlaces.

Como alternativa existe un sistema de clasificación menos significativo: polimerización por adición, en la cual simplemente se adicionan las moléculas del monómero; y polimerización por condensación, en la que se combinan las moléculas del monómero con pérdida de moléculas sencillas, como el agua. Casualmente los dos sistemas llegan a coincidir; casi todos los casos de polimerización por reacción en cadena implican polimerización por adición y, la mayoría de los casos de reacción de polimerización por etapas implican polimerización por condensación.^{4, 5, 6}

4.3 INHIBICIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN

Cualquier impureza en el monómero que pueda reaccionar con los radicales libres inhibe o retarda la reacción de polimerización. Puede reaccionar con el iniciador activado, con cualquier núcleo activado o con cadenas en crecimiento para evitar crecimiento adicional, la presencia de tales inhibidores influye en la longitud del periodo inicial así como en el grado de polimerización.

La presencia de oxígeno también causa retardo en la reacción de polimerización porque el oxígeno reacciona con los radicales libres. La influencia del oxígeno sobre la polimerización es controlada por algunos factores, como la concentración, la temperatura y la intensidad de luz. Esto es importante para distinguir los efectos de inhibición del oxígeno sobre el proceso de polimerización. En las resinas de enlace debe evitarse el aire para optimizar el curado en las regiones más importantes de las restauraciones.⁵

4.4 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros se clasifican de varias formas: según la manera en que las moléculas son sintetizadas, en función de su estructura molecular y por su familia química. Sin embargo, el método más usado para describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico.

Clasificación en función de su comportamiento mecánico y térmico.




Polímeros termoplásticos. Se componen de largas cadenas producidas al unir monómeros y se comportan de una manera plástica y dúctil, al ser calentados a temperaturas elevadas. Se pueden reciclar con facilidad.

Polímeros termoestables compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Éstos son más resistentes que los termoplásticos. Los

termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados.

Los elastómeros. Tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Éstos tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanente. Algunos de estos elastómeros se usan en odontología como materiales de impresión. (Tabla No.1).^{7,8}

Tabla No. 1. Comparación de las tres clases de polímeros.

Comportamiento	Estructura general	Diagrama
Termoplástico	Cadenas lineales flexibles	
Termoestable	Red rígida tridimensional	 Con enlaces cruzados
Elastómero	Cadenas lineales con enlaces cruzados	 Con enlaces cruzados

4.5 PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

Las propiedades de los polímeros dependen de:

1. Las uniones fundamentales (monómeros o comonómeros)
2. El grado de polimerización (número de unidades de monómero por macromolécula).
3. La estructura molecular, la cantidad y el tipo de uniones no saturadas del monómero.
4. El grado de entrecruzamiento de las cadenas de polímero, o aún de cristalización.
5. La cantidad de ramas y uniones cruzadas. Cuanto más largas sean las cadenas, más grandes serán las unidades o más complicada será la red; por lo tanto, aumentará la dureza, la rigidez y la fragilidad mientras la resistencia transversal y al impacto serán menores.
6. La temperatura reduce la resistencia y produce propiedades gomosas.⁹

4.6 EFECTOS BIOLÓGICOS

Los polímeros totalmente polimerizados tienden a ser inertes, pero la mayoría de los monómeros, activadores e iniciadores pueden ser irritantes intensos. Los problemas pueden surgir cuando los tejidos se ponen en contacto con polímeros no curados completamente, son los siguientes:

1. Los materiales que producen radicales libres pueden unirse en forma cruzada con las proteínas provocando irritación tisular.
2. Debido a su falta de estabilidad dimensional, algunos materiales poliméricos utilizados en odontología restaurativa pueden provocar microfiltración en torno a las restauraciones, lo que trae como resultado la irritación de la pulpa debido a la introducción de bacterias provenientes de la saliva.
3. Los polímeros, los monómeros, los iniciadores o los activadores pueden provocar reacciones alérgicas.¹⁰

4.7 PLÁSTICOS

Algunos polímeros ocurren naturalmente como los polisacáridos, las proteínas y ácidos nucleicos; otros son hechos por el hombre, como los elastómeros, fibras y plásticos.

Un material plástico es una sustancia que además de tener estabilidad dimensional en su uso normal, es moldeable en alguna etapa de su manufactura.

La estructura de los plásticos es de dos tipos generales: moléculas largas, lineales o ramificadas; y moléculas de red espacial.

Los polímeros lineales y ramificados, pueden ser más o menos cristalinos, e incluyen algunos de los materiales que también se usan como fibras. Estos

polímeros se ablandan por calentamiento, razón por la que se denominan termoplásticos: en este estado blando se puede moldear o extruir.

Los **polímeros de red espacial** (o resinas) tienen muchos enlaces cruzados, formando estructuras tridimensionales, aunque irregulares y rígidas. El enlace cruzado proporciona un número suficiente de puentes entre las macromoléculas lineales para formar una red tridimensional que altere la resistencia a la solubilidad y la reabsorción de agua de las resinas. El calentamiento no los ablanda, puesto que requiere la ruptura de enlaces covalentes, incluso, puede generar enlaces cruzados adicionales, lo que endurece el material aún más.⁶

4.8 RESINAS SINTÉTICAS

Las resinas sintéticas a menudo se conocen como plásticos. Éstas corresponden a un grupo de polímeros sintéticos orgánicos sintetizados a partir de reacciones orgánicas.

Las resinas sintéticas han sido introducidas en el área de Ciencias Médicas y Odontológicas, en ésta última han tenido un enorme impacto y son actualmente un importante campo de estudio dentro de sus distintas especialidades como Cirugía Maxilofacial, Prótesis, Ortodoncia, Parodoncia, entre otras.

El avance tecnológico ha marcado un auge impresionante en la odontología, especialmente desde la introducción de las resinas sintéticas. La gran cantidad de aplicaciones de las resinas sintéticas dentro de éste campo, se debe a que algunas

de sus propiedades pueden ser modificadas para cubrir los requerimientos específicos de cada material.

Investigaciones realizadas sobre resinas sintéticas, han mejorado sus propiedades para cumplir requisitos como: baja toxicidad, fácil manipulación, resistencia a la abrasión, estabilidad dimensional y de color, y resistencia a fluidos orales. Lo anterior, ha modificado la inclinación o preferencia de muchos profesionales para elegir resinas sintéticas en comparación con otros productos existentes en el mercado, debido a la mejoría en los resultados obtenidos.

Los odontólogos utilizan muchas resinas sintéticas. La mayor parte de los sistemas de resina usados en odontología se basan en el metacrilato, particularmente en el metilmetacrilato. Sin embargo, debido a que este campo es dinámico y están empezando a desarrollarse nuevos tipos de resina, los odontólogos deben conocer los conceptos básicos de la química de las resinas y evaluar críticamente los nuevos desarrollos.

Las resinas sintéticas son compuestos de moléculas muy grandes. La forma particular y morfología de las resinas determinan si el plástico es una fibra, una resina dura o un producto elástico. Según su comportamiento se dividen en resinas termoplásticas y termofraguadas.

Las resinas termoplásticas, suavizan cuando son calentadas por arriba de la temperatura de transición del vidrio (T_g), como los compuestos de impresión y acrílicos.

Las resinas termofraguadas, endurecen permanentemente cuando se calientan por encima de la temperatura crítica y no suavizan cuando se recalientan y están casi siempre en estado de enlace cruzado. En general son insolubles y no fusionables.

Las resinas sintéticas se utilizan como ingredientes de algunos materiales de restauración, cementos, adhesivos, materiales de impresión, selladores de foseas y fisuras, así como para la fabricación y reparación de prótesis, y *agentes de enlace o agentes de cementación*.^{5,6}

V. AGENTES DE CEMENTACIÓN

Los agentes de cementación o mejor conocidos como cementos, son sustancias moldeables para sellar un espacio o cementar dos componentes. Existen distintos tipos de cementos para cada situación en particular, incluso algunos de ellos han ampliado su formulación para abarcar distintos usos.

Los cementos son usados como: barnices cavitarios, bases cavitarias, forros cavitarios, cementos de restauración, cementos de relleno cavitario, *cementos adhesivos o agentes adhesivos*.

Actualmente hay numerosos materiales empleados como *cementos adhesivos*, como el fosfato de cinc, silicofosfato, policarboxilato, ionómero de vidrio, óxido de cinc y eugenol (ZOE) y *cementos a base de resina*.

5.1 CEMENTOS ADHESIVOS

Los *cementos adhesivos*, son sustancias adhesivas capaces de adherir diferentes cuerpos generalmente aplicados como líquidos o fluidos viscosos. Estos cementos son empleados para la adhesión de restauraciones y prótesis a la estructura dental. Estas restauraciones incluyen, coronas, inlays, postes metálicos, entre otros. En general, ellos son de naturaleza permanente, sin embargo, también son usados para aplicaciones temporales; ambos son similares en composición, excepto que los

cementos temporales son designados para adhesiones débiles para facilitar una futura remoción.¹¹

En Odontología, las resinas termofraguadas han sido manipuladas para ser empleadas como cementos adhesivos. Las fórmulas de los agentes adhesivos varían según el sistema. Las variaciones suelen limitarse a la incorporación de controladores de la viscosidad, como TEG-DMA y resinas hidrofílicas (p. Ej., HEMA), para mejorar la humectancia.¹² Actualmente, se han desarrollado varios monómeros adhesivos durante las dos últimas décadas. Los productos comerciales derivados de éstos son conocidos como *resinas adhesivas* y *cementos adhesivos a base de resina*.¹³

Requisitos de los cementos adhesivos

Un cemento adhesivo debe tener mínima solubilidad en fluidos orales acuosos mientras dispone de buena propiedad de humedecimiento. Este deberá poseer una baja viscosidad inicial para permitir el apropiado asentamiento de la restauración y para la adecuada reducción del margen entre la restauración y el diente. Un margen amplio, con una gruesa capa de fluido pobre, cemento viscoso en el espacio adherente, puede causar exposición proporcional de un área grande de cemento en el entorno oral con una subsecuente erosión, el desarrollo de microfiltración, y caries secundaria resultado del ingreso de bacterias. El cemento no deberá ser tóxico o irritante a la pulpa, deberá proveer un aislamiento térmico y eléctrico ideal, rasgos

distintivos de particular importancia para el aglutinante en restauraciones metálicas, como coronas de oro. En un proceso aglutinante ideal, el cemento debería adherirse químicamente al esmalte y restauración adherente; con los materiales actualmente disponibles, sin embargo, el efecto de adhesión es en su mayoría o exclusivamente un mecanismo de ensamblaje micromecánico, puesto que el material utiliza la rugosidad de la superficie existente, fluye dentro y ocupa, el intersticio microscópico sobre la superficie adherente. Una vez endurecido en el montaje, el cemento debe asumir suficiente fuerza para las protrusiones microscópicas dentro de los intersticios (para resistir sin fractura las fuerzas de oclusión masticatoria (compresión y deformación) que se ejercen dentro del diente restaurado.¹¹

5.2 CEMENTO A BASE DE RESINA

Una variedad de cementos a base de resina están ahora disponibles, debido al desarrollo de resinas de relleno directo con propiedades mejoradas. Están básicamente compuestas de poli(metil metacrilato), pertenecen al grupo de polímeros termoestables con enlaces cruzados y han sido seleccionados por sus ventajas mecánicas y propiedades adhesivas comparadas con cementos adhesivos convencionales.

Hay una extensa variación de las propiedades entre uno y otro, estas se asocian a las diferencias en composición, las cantidades de monómeros diluyentes y niveles de relleno.

Composición y química

La composición de los cementos modernos a base de resina es similar a la de los materiales de relleno de compuestos a base de resina, es decir, una matriz de resina con rellenos inorgánicos tratados con silano.

La mayor parte de la superficie del diente preparado es dentina, por lo tanto, los monómeros con grupos funcionales que han sido usados para inducir la adhesión a la dentina, se incorporan en estos cementos de resina. Entre éstos se incluyen: organofosfatos, hidroxietil metacrilato (HEMA) y el sistema 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META).⁵ La adhesión del cemento al esmalte se puede obtener a través de la técnica de grabado con ácido.

La polimerización se puede realizar por un sistema de inducción convencional de peróxido-amina o por activación de luz. Muchos sistemas usan ambos mecanismos y se refieren como sistemas de curado dual. Los rellenos son los usados en los compuestos (sílice o partículas de vidrio de 10 a 15µm de diámetro) y el sílice coloidal es el que se usa en las resinas de microrrelleno.

Propiedades

Los cementos a base de resina como grupo son insolubles en los fluidos bucales, aunque hay una extensa variación entre uno y otro debido a su composición, las cantidades de monómeros diluyentes y nivel de relleno.

Propiedades biológicas

Los cementos a base de resina, como las resinas para restauración, son irritantes de la pulpa. Obviamente, si el área de adhesión implica sólo el esmalte, o si el grosor de la dentina es suficiente, las propiedades de irritación de los monómeros no son significativas.

Manipulación

Las versiones de activación química de estos son proporcionadas por un sistema de dos componentes: un polvo y un líquido o dos pastas.

El peróxido iniciador está contenido en un componente, y el activador de amina está contenido en el otro. Los dos componentes se combinan por una mezcla en una almohadilla de papel por 20 a 30 segundos. Es crítico el tiempo de remoción del exceso. Si se hace durante la etapa de caucho, el cemento se puede quitar debajo del margen de la restauración, dejando agujeros que incrementan y riesgo de placa y caries secundaria. La remoción del exceso de cemento es difícil si se retrasa hasta que el cemento polimerice. Es mejor remover el exceso de cemento inmediatamente, después de que se cementa la restauración.

Los cementos fotocurados son sistemas de un componente individual como las resinas de relleno fotocuradas. Se usan para la cementación de la porcelana y restauraciones de cerámica-vidrio, y para la adhesión directa de brackets de

ortodoncia de cerámica. El tiempo de exposición nunca debe ser menor a 40 segundos.

Los sistemas de curado dual son sistemas de dos componentes y requieren mezclado similar al de los sistemas de activación química. La activación química es lenta y proporciona extenso tiempo de trabajo hasta que el cemento se exponga a la luz, en cuyo punto el cemento se solidifica en forma rápida. Después continúa ganando resistencia por un extenso periodo por polimerización activada químicamente.

Aplicaciones

Los cementos a base de resina se utilizan para: puentes adheridos con resina, brackets ortodónticos y restauraciones de cerámica vidrio, por mencionar algunos.⁵

5.3 RESINA ADHESIVA

Las *resinas adhesivas* o *agentes adhesivos* son compuestos especiales de resina bifásica, es decir, están presentes ambos constituyentes moleculares hidrofílicos e hidrofóbicos para mejorar la retención de la estructura dental a las restauraciones (esta distinción es una hazaña para la adhesión de porcelana a la estructura dental).

Las resinas adhesivas, se usan para unir resinas a la estructura dental. Éstas incorporan sistemas de adhesión de monómeros 2-Hidroxietil metacrilato (HEMA) o

4-Metacriloxietil Trimelítico Anhídrido (4-META), por lo general desarrollan resistencia a la adhesión razonablemente buena a la dentina y esmalte.

Los materiales de resina compuesta presentes en el mercado no poseen por sí solos propiedades adhesivas a la estructura del diente. Por lo tanto, se requiere de un agente que adhiera la resina a la estructura dental. Aquí se hacen presentes las resinas adhesivas, como *parte complementaria de los materiales de resina compuesta*; de manera que no sólo participan como cementos adhesivos o sellantes sino que también se emplean como rellenos cavitarios.

Resinas de tipo bifásico encuentran su mayor uso como agentes adhesivos de dentina. Uno de estos agentes adhesivos es el 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META) como monómero funcional mezclado con metilmetacrilato (MMA), el cual es combinado con el iniciador preoxidado tri-n-butilborano (TBB) antes de su aplicación.¹¹

VI. 4-METACRILOXIETIL TRIMELÍTICO ANHÍDRIDO (4-META)

Es necesario estudiar el 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido, para entender el comportamiento y la influencia que ejerce como monómero funcional de un sistema adhesivo, así como los factores que inducen la adhesión al sustrato y permiten que las fuerzas de unión sean altas.

6.1 RESEÑA HISTÓRICA DEL CEMENTO ADHESIVO

En 1978 Nakabayashi y col.,¹⁴ desarrollaron un nuevo agente adhesivo que consistía en el 3% del 2-hidroxi-3-B-naftoxipropil metacrilato en metil metacrilato (MMA), polvo de poli-MMA y un iniciador de polimerización como el tri-n-butil borano.

En el mismo año Takeyama y col.,¹⁵ incrementaron la intensidad de adhesión de la resina acrílica a 175kg/cm² (17.7MPa) con esmalte de bovino por adición de un nuevo material descubierto, 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META), y tri-n-butil borano (TBB) a la resina.

En 1980, Yasuda y col., probaron la resistencia a la tensión de la unión 4-META en la dentadura de base de resina con aleaciones dentales. Takeyama y col., también encontraron que la microfiltración de la resina 4-META con aleaciones dentales fue mucho menor que la resina convencional.

Algunas resinas comerciales contienen 4-META, como serían:

Orthomite Super-Bond, Super Bond C&B, Metadent y Meta-Fast (Sun Medical Company Kyoto, Japón), y Cover-Up, C&B Metabond, Amalgabond, Cover-Up II, Acrylic Solder, Etch-Free, Amalgabond Plus, Easy Bond y Total Bond (Parkell, Farmingdale, N.Y.) (Tabla No. 2).

Tabla No. 2. 4-META Información del producto*

Nombre del producto	Uso	Distribuidor	Disponible
Orthomite Super-Bond	Adhesivo de brackets ortodónticos	Sun Medical Co, Kyoto, Japan	1980-actualmente
Super-Bond C&B	Agente aglutinante	Sun Medical Co	1982-actualmente
Meta-Dent	Heat-polymerizing denture base resin	Sun Medical Co	1981-actualmente
Meta-Fast	Autopolymerizing denture base resin	Sun Medical Co	1985-actualmente
Cover-Up	Tooth-colored resin	Parkell, Farmingdale, N.Y.	1987-1992
Acrylic Solder	Autopolymerizing denture base resin	Parkell	1987-actualmente
Cover-Up II	Agente adhesivo de dentina	Parkell	1988-1995
Amalgabond	Agente adhesivo de dentina	Parkell	1989-1996
C&B Metabond	Agente aglutinante	Parkell	1990-actualmente
Etch-Free	Porcelain priming agent	Parkell	1990-actualmente
Amalgabond Plus	Agente adhesivo de dentina	Parkell	1995-actualmente
EasyBond	Agente adhesivo de dentina	Parkell	1997-actualmente
TotalBond	Agente aglutinante	Parkell	2000-actualmente

* Fuente: Chang CJ, Hurst LT, Hart AD, Estley WA. 4-META use in dentistry: a literature review. J Prosthet Dent. 2002 ; 87: 216-24.

Orthomite Super-Bond fue primero desarrollado como cemento ortodóntico en Japón y es relativamente desconocida en los Estados Unidos. La primera resina adhesiva 4-META, Super-Bond C&B es un agente aglutinante para dentaduras parciales fijas. Meta-Dent fue desarrollado como una resina acrílica polimerizada con calor para bases de dentadura. El material contiene el polimetil metacrilato convencional (PMMA)/MMA, resina acrílica pero tiene el 5% de 4-META en el monómero. En comparación con la resina convencional, la cual no tiene o tiene muy poca unión química, esta resina adhesiva muestra incremento en la fuerza de unión a las

aleaciones dentales. Meta-Dent fue el primer material adhesivo para la base de las dentaduras en ser usado en los Estados Unidos, en donde se esperaba tener buena aceptación por los profesionales dentales. Desafortunadamente la base de la dentadura terminada quedaba con una tinta rojo azulada.

Meta-Fast fue introducido los Estados Unidos en 1985, esta resina autopolimerizable para base de dentaduras es similar en composición al Acrylic Solder.

La primera resina 4-META producida en los Estados Unidos por Parkell fue Cover-Up. Esta resina autopolimerizable matizada del color de los dientes intentó ser usada como un material que cubría los broches antiestéticos de las dentaduras parciales removibles y restauraciones de amalgama. Desafortunadamente la selección limitada de matices, no permitieron la estética.

Otros dos agentes de adhesión autopolimerizables para la dentina son: Amalgabond y Amalgabond Plus¹⁵, ambos consisten en un activador y un adhesivo (catalizador y base). Amalgabond Plus puede también ser usado en sensibilidad dental. Amalgabond fue introducido a la profesión varios años atrás. Inicialmente, este producto fue comercializado para adherir aleación de amalgama a la dentina.

Los más recientes 4-META producidos por Parkell son Easy Bond (introducido en 1998) y Total Bond polimerizada con luz. Dos diferentes tipos de adhesivos, resinas

4-META y resinas 10-MPD bis GMA, recientemente han sido desarrolladas para mejorar la adhesión a los metales.

Super-Bond C&B¹⁶ es activado por combinación del 4-META y monómeros tri-n-butilborano y la adición de polvo polímero para activar el líquido. La polaridad de la molécula 4-META es la llave de este mecanismo de adhesión. La molécula se orienta hacia el oxígeno o grupos hidroxil en la capa metálica y forma una unión hidrógeno.

Algunos de los productos adhesivos nuevos pueden tener una alta fuerza de adhesión, pero la fuerza óptima para los materiales adhesivos no han sido determinados clínicamente. Para la facilidad de uso y la consecuencia de los resultados, el adhesivo 4-META, parece ser una buena elección. La composición de los cementos modernos a base de resina es similar a la de los materiales de relleno de compuestos a base de resina (es decir, una matriz de resina con rellenos inorgánicos tratados con silano).¹⁷

6.2 CEMENTO ADHESIVO

Los sistemas adhesivos son clasificados en dos tipos de acuerdo al monómero funcional incluido: resina fosfórica o resina carboxílica. El 4-META/MMA-TBB es una de las resinas carboxílicas representativas.¹⁸

El 4-META es empleado como cemento adhesivo, se presenta como una resina adhesiva y un cemento a base de resina. El primero se basa en 4-META/MMA-TBB, y se comercializa como Amalgabond (Parkell), producto que contiene acondicionador y preparador. En el segundo se complementa 4-META/MMA-TBB, con polvo de metilmetacrilato (PMMA), y se comercializa como C&B Metabond (Parkell).¹⁷

El agente adhesivo 4-META comprende los siguientes pasos.

Cemento:

1. Pretratamiento corto (10 a 30s) de preparado de la superficie dentinal con el familiar sistema ácido cítrico-cloruro férrico(III) (10% y 3%, respectivamente, en agua)
2. Aplicación de resina adhesiva, compuesta de 5% 4-META en MMA y premezclado con el iniciador, tri-n-butilborano (TBB) parcialmente oxidado.
3. La resina adhesiva se reviste con una delgada capa de polvo de poli(metil metacrilato) PMMA, seguido de la colocación de la resina compuesta.

Resina adhesiva:

La resina adhesiva sólo comprende los pasos anteriores 1 y 2, excluyendo al PMMA.

El ácido grabador de cloruro férrico, remueve el lodo dentinario y actúa como agente descalcificador. Se presenta para promover la penetración del monómero acrílico dentro del grabado y la superficie dentinaria parcialmente desmineralizada.

Restringir la duración del tratamiento de grabado a un período corto es un prerrequisito vital para la fuerte unión dentina-compuesto. Esto mantendrá la depresión de desmineralización por debajo de $5\mu\text{m}$ ($2\mu\text{m}$ en dentina sin caries) y mantiene la fase de colágeno en un estado reactivo (no desnaturalizado), asegurando así la completa penetración del estrato desmineralizado por el agente MMA/4-META debajo de la matriz de dentina virgen (calcificada) antes de la polimerización bajo la influencia del iniciador borano.

El agente adhesivo interpenetrado 4-META, pertenece a los *adhesivos químicamente reactivos*, es decir, es un sistema de un sólo componente, que está formado por una sola resina polimérica y se cura por exposición a la humedad y al oxígeno. Este agente adhesivo hidrofóbico-hidrofilico, es retenido dentro de la zona desmineralizada, por adsorción del campo hidrofóbico-hidrofilico presente en esa zona (el grupo hidrofilico se adhiere a la dentina y el hidrofóbico a la resina), de modo que en la polimerización, la *zona híbrida* es generada, la cual consiste en resina-reforzada de material dentinario capaz de copolimerizar con la restauración compuesta, es decir, es tejido dentinario desmineralizado encapsulado por resina fluida.

La dentina híbrida tiene dos ventajas: promueve la interconexión mecánica (debido a la formación de lengüetas de resina polimerizada dentro de los túbulos dentinarios), que permite el incremento en la fuerza de adhesión de la resina; y funciona como una membrana impermeable, que previene estímulos nocivos provenientes de la

invasión del tejido pulpar via túbulos dentinarios. Lo que disminuye el riesgo de microfiltración, la incidencia de caries secundaria e hipersensibilidad posoperativa provocada por filtración.

La *polimerización por reacción en cadena* es iniciada por una serie de reacciones inducidas por radicales libres (partículas reactivas). La humedad de la superficie dental en combinación con el aire (activadores) disparan la generación de radicales libres, y en consecuencia la iniciación de la polimerización por el Tri-n-butilborano (iniciador de la polimerización) en la interfase de dentina a lo largo del volumen de la capa de resina, como en otros sistemas iniciadores de radicales libres. Una ventaja sobresaliente del borano derivado, como iniciador del sistema adhesivo 4-META, es que detiene su activación por agua y oxígeno como lo describe Nakabayashi y *cía*.

El polímero conteniendo 4-META, pertenece al *grupo de polímeros termoestables*, es decir, es un proceso irreversible que presenta enlaces cruzados que forman una estructura de red tridimensional ^{11, 19, 20, 21}

El sistema adhesivo 4-META, es un agente adhesivo eficaz para la adhesión de aleaciones Ni-Co, Co-Cr, acero inoxidable (SUS-304), plata-estaño* (aleación de amalgama) a la estructura dental; puentes metálicos al esmalte grabado de la estructura del diente, postes, muñones, restauraciones directas e indirectas de material compuesto (composite), cementar y reparar restauraciones de porcelana, así como también para adherir brackets.^{15, 16, 18, 24, 25}

El ensamble esmalte-metal con 4-META, ha logrado una fuerza de tensión cerca de 26 Mpa, en comparación con fuerzas de unión de 18MPa a 20MPa normalmente obtenidas de la dentina a la base de las aleaciones metálicas. La unión dentina-resina compuesta con adhesivos conteniendo 4-META, logra una alta fuerza de tensión de 17-18 MPa.^{11, 26}

Una investigación de Sadao Morita y cols.,²⁶ reportó que el cemento 4-META/MMA-TBB se adhiere al hueso, así como también a partículas de hidroxiapatita. La experimentación en animales demuestra que el cemento hidroxiapatita (HA) conteniendo 4-META, no perturba el hueso en formación, e incluso el nuevo hueso

* La asociación Dental Norteamericana (ADA), en su Especificación núm. 1, recomienda que la aleación de amalgama sea predominantemente plata y estaño. Sin embargo, se permiten cantidades no específicas de otros elementos como cobre, cinc, oro y mercurio en menor concentración que los contenidos de plata y estaño.
Fuente: Anusavice KJ. La ciencia de los materiales dentales. 10^o ed. México: Mc Graw-Hill Interamericana; 1996.

fue capaz de tener contacto con el cemento directamente. Los investigadores concluyeron que el cemento 4-META, con o sin partículas de HA se puede adherir al hueso *in vivo*. Este artículo reporta un estudio que demuestra la fuerza de tensión que alcanza la resina 4-META/MMA-TBB al adherirse a los cerámicos, hidroxiapatita (HA) y un compuesto de HA y fluoroapatita, la fuerza de adhesión que alcanza es a 15MPa.

En 1995 Miyakoshi y cols., reportaron que el sistema adhesivo 4-META puede ser también usado para adherir piel.²⁷

Recientemente un estudio reportó el uso del adhesivo 4-META/MMA-TBB en la adhesión de fracturas radiculares, ya que posee una excelente fuerza de tensión, resistencia a la contaminación con sangre, biocompatibilidad y mínima citotoxicidad.²⁸

Existen artículos que mencionan la aplicación del sistema adhesivo 4-META, sin embargo no describen exactamente que es lo que ocurre para que se dé la reacción de polimerización en algunos de ellos, como es el caso de adhesión a piel y hueso.

Este tipo de cuestionamientos son de interés para entender y profundizar en el conocimiento del 4-META y posteriormente desarrollar y mejorar adhesivos dentales en la DEPEl de la FO.

6.4 CARACTERÍSTICAS DEL MONÓMERO

El 4-META es un monómero carboxílico funcional,²² que de acuerdo a su estructura se identifica como monómero de monometacrilato,¹¹ debido a que sólo presenta un grupo metacrilato en su cadena. Los grupos metacrilato se encuentran al final de la cadena o al final de las cadenas ramificadas.⁵ Este monómero se presenta en la naturaleza como una estructura blanca cristalina con un punto de fusión de 95° C a 96° C.¹⁷

El 4-META, tiene la misma estructura que aquellos comúnmente encontrados en la mayoría de los monómeros adhesivos disponibles actualmente en odontología. Tiene ambos grupos, hidrofílicos (-COO-), e hidrofóbicos fenol y alquil.¹³

Este monómero de monometacrilato, es considerado bifuncional debido a que exhibe un grupo metacrilato hidrofóbico y un grupo anhídrido aromático hidrofílico. Funcionalmente, el grupo metacrilato hidrofóbico es capaz de combinarse con resinas en compuestos adhesivos acrílicos, mientras que el grupo anhídrido aromático hidrofílico es capaz de promover la adhesión en la superficie del diente (Fig. 4). Esto es responsable de la adhesión química a aleaciones dentales. Uno a 5% por volumen agregado al monómero parece proveer una óptima fuerza de adhesión de la resina acrílica. Se ha pensado que el incremento de la fuerza de unión es el resultado de la habilidad del 4-META para mejorar la difusión dentro la superficie del diente.^{17, 23}

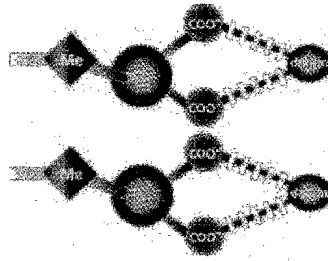


Fig. 4. Representación esquemática estructural de la molécula 4-META.

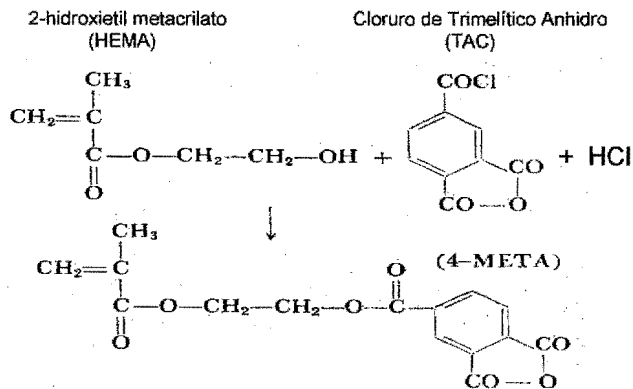
En esta imagen se puede observar el enlace del grupo hidrofílico del monómero 4-META con la dentina e hidrofóbico con la resina (rojo). El sistema 4-meta monometacrilato entrega solamente un enlace cruzado. Adicionalmente los enlaces cruzados crean una matriz de resina mucho más resistente, una superior adhesión química y una resistencia cohesiva más alta.

Fuente: Especificaciones del producto Alloy Bond, [sede web]. Fabricante SDI Limited; 2006. Disponible en: <http://www.sdi.com.au/alloybond/specs.asp>

6.5 SÍNTESIS DEL MONÓMERO

En 1978, Takeyama y col.,²⁹ crearon un adhesivo que en su composición incluía el 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META), Metil metacrilato (MMA) y tributilborano (TBB). Desde entonces la formulación del adhesivo ha sido la misma, mientras que la mayoría de los agentes adhesivos disponibles han tenido cambios directos desde la primera generación hasta la quinta.

Actualmente sólo hay una formulación para la obtención del monómero 4-META (Fig. 5). Ésta es a través de la condensación del 2-hidroxietil metacrilato (2-HEMA) y el cloruro trimelítico anhídrido (TAC) en presencia de piridina.



4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META)

Fig. 5. Estructura del monómero

Esta formulación, no describe con exactitud cuales son los pasos a seguir ni cuales son los factores que influyen para la obtención y purificación del 4-META. Por consiguiente, es importante definir el método para sintetizar el monómero y los factores que influyen para la obtención del mismo.

La síntesis del 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido permitirá profundizar sobre el conocimiento del monómero y contribuir al desarrollo de nuevas propuestas de tratamiento en el área odontológica. Para continuar con el desarrollo y mejoramiento de sistemas adhesivos en la DEPel de la FO, sin depender de la importación y de la disponibilidad en el extranjero.

VII. OBJETIVOS

7.1 GENERAL:

Sintetizar y caracterizar el 4-META, para el desarrollo de nuevos sistemas de adhesión en el área odontológica.

7.2 ESPECÍFICO:

1. Obtención del 4-META.
2. Caracterizar el monómero 4-META, mediante análisis de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y punto de fusión.

VIII. HIPÓTESIS

1. La condensación del 2-hidroxietil metacrilato (2-HEMA) y el cloruro trimelítico anhidro (TAC) en presencia de piridina producirá el 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META).

IX. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

9.1 TIPO DE ESTUDIO

El presente es un estudio observacional, retrolectivo, transversal y descriptivo, en el cual se sintetizará y caracterizará el monómero 4-META mediante espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y punto de fusión, para comprobar la obtención del monómero.

9.2 UNIVERSO DE ESTUDIO

Se realizaron dos reacciones químicas de las cuales se obtuvo una muestra por cada reacción química.

OPERATIVIZACIÓN DE VARIABLES

Variables Independientes

VARIABLE	DEFINICIÓN DE VARIABLE	CLASIFICACIÓN	NIVEL DE MEDICIÓN	CATEGORÍAS
2-hidroxietil metacrilato (2-HEMA)	Monómero funcional perteneciente al grupo hidroxilo	Cuantitativa	Continua	Mililitros (mL)
Cloruro trimelítico anhídrido (TAC)	Son cristales irregulares de color blanco, pertenece a la clasificación de compuestos aromáticos.	Cuantitativa	Continua	Gramos (g)
Piridina anhidra	Es un líquido incoloro de olor desagradable, similar al pescado. Pertenece a la familia de los compuestos aromáticos heterocíclicos	Cuantitativa	Continua	Mililitros (mL)

Variables Intervinientes

VARIABLE	DEFINICIÓN DE VARIABLE	CLASIFICACIÓN	NIVEL DE MEDICIÓN	CATEGORÍAS
Temperatura	Es la suma de las energías internas de un cuerpo.	Cuantitativa	Continua	Grados centígrados (°C)
Cantidad de los reactivos	Volumen de los reactivos	Cuantitativa	Continua	Gramos (g), Mililitros (ml)
Presión atmosférica	Es la presión que ejerce la atm en la tierra	Cuantitativa	Continua	Atmósferas (atm)
Velocidad de agitación	Número de revoluciones por minuto	Cualitativa	Ordinal	Grado 1, 2, 3, 4, 5
Humedad ambiental	Cantidad de vapor de agua en el aire	Cualitativa	Nominal	Sin humedad Con humedad
Pureza de los reactivos	Es aquel reactivo exento de humedad	Cuantitativa	Discontinua	Porcentaje (%)

Variables Dependientes

VARIABLE	DEFINICIÓN DE VARIABLES	CLASIFICACIÓN	NIVEL DE MEDICION	CATEGORÍAS
4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META)	Es un monómero carboxílico funcional, que de acuerdo a su estructura se identifica como monómero de monometacrilato	Cuantitativa	Continua	Gramos (g)
Espectro infrarrojo (IR)	Es la interacción de la radiación electromagnética de la región infrarroja con la materia.	Cuantitativo	Continuo	Transmitancia (%), cm^{-1}
Resonancia magnética nuclear (RMN)	Es un método que permite estudiar los medios eléctricos en que se encuentran los núcleos con spin y las interacciones de tales núcleos.	Cuantitativo	Continua	Partes por millón (ppm)
Punto de fusión	La temperatura a la cual sucede el cambio de fase de sólido a líquido.	Cuantitativo	Continua	Grados centígrados ($^{\circ}\text{C}$)

X. MATERIAL Y MÉTODOS

10.1 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DEL MONÓMERO 4-META

Este proyecto pudo llevarse a cabo gracias al estímulo económico del programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica (PAPIIT), proyecto No. IN117603 que se incluye en el Desarrollo de moléculas orgánicas para la preparación de materiales restaurativos estéticos de uso dental; y a las facilidades otorgadas en la prestación de las instalaciones, instrumental, equipo y apoyo del personal calificado del IIM, UNAM y el Laboratorio de Materiales Dentales de la División de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPeI) de la Facultad de Odontología (FO).

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis del 4-META se consiguieron sin complicación, la síntesis del mismo se realizó en el Laboratorio de Síntesis de Química de Materiales, perteneciente al Departamento de Reología del Instituto de Investigación en Materiales (IIM), UNAM; ya que éste cuenta con el material, equipo y medidas de seguridad adecuadas para llevar a cabo la reacción.

La determinación del punto de fusión de la muestra obtenida de la síntesis, se realizó en el Laboratorio de Síntesis de Química de Materiales, perteneciente al Departamento de Reología del Instituto de Investigación en Materiales (IIM), UNAM, y la caracterización por espectroscopia infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN) se realizó en el Instituto de Química, UNAM.

Material y equipo

1. Matraz de vidrio de 1 boca de 500ml (PIREX)
2. Matraz de vidrio de 2 bocas de 250ml (PIREX)
3. Matraz de vidrio de 3 bocas 24/40 de 500ml (PIREX)
4. Agitador magnético (SCIENCEWARE, F37120-0010, 1992, USA)
5. Embudo de dosificación de 300ml
6. Termómetro de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BRANNAN)
7. Soportes con pinzas de tres dedos
8. Soportes con pinzas de dos dedos
9. Gato de tijera (KIMAX)
10. Te de distribución
11. Termos para nitrógeno
12. Parrillas de calentamiento
13. Refrigerantes
14. Trampa de humedad
15. Campana de extracción
16. Recipiente para transportar hielo
17. Filtro mediano de vidrio poroso
18. Hembras y machos
19. Te
20. Bomba
21. Mangueras
22. Parafilm
23. Teflón
24. Identificador de flujo de nitrógeno
25. Jeringa de vidrio de 20mL
26. Jeringa desechable de 10ml con manguera
27. Pistola de aire
28. Pipeta
29. Balanza analítica (OHAUS, GA200, 1989, GERMANY)

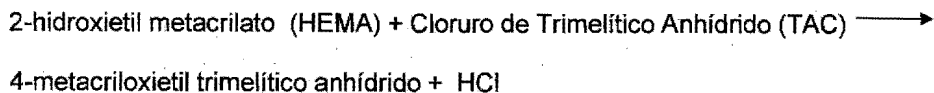
30. Vidrio de reloj chico
31. Espátula de punta fina y curva
32. Etiquetas
33. Guantes de nitrilo/ verdes/ negros
34. Guantes para transportar nitrógeno

Reactivos

1. 21g Cloruro de Trimelítico Anhídrido (TAC) grado reactivo (ALDRICH) 99%
2. 330ml Benceno anhidro (ALDRICH) 100%
3. 13g 2-hidroximetil metacrilato (HEMA) grado reactivo (ALDRICH) 95%
4. 7.9 Piridina anhidra (ALDRICH) 100%
5. Hidroquinona grado reactivo (J. T. BAKER) 99%
6. Tetracloruro de carbono anhidro (ALDRICH) 100%

A continuación se explica la parte experimental de la síntesis del 4-META.

1) Reacción química



Se realizaron cálculos estequiométricos, para obtener el volumen real de reactivo que se va a añadir a la reacción. Posteriormente, en un matraz de vidrio de 3 bocas de 24/40 de 500ml, se agregaron 21.0g (0,1mol) de Cloruro Trimelítico Anhídrido (TAC) disueltos en 130ml de benceno seco. Posteriormente en un embudo de dosificación de 300ml, se mezclaron 200ml de benceno seco con 13.0g (0.1mol) de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y 7.9g (0.1mol) de piridina purificada (Fig. 9).

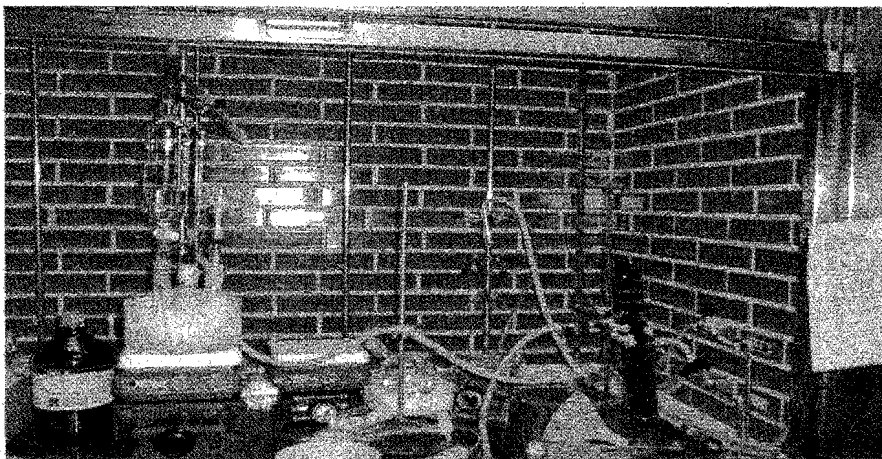


Fig. 9 Inicio de la reacción del 4-META. Laboratorio de Síntesis de Química de Materiales perteneciente al Departamento de Reología del Instituto de Investigación en Materiales (IIM), UNAM. Disolución del Cloruro Trimelítico Anhídrido (TAC) en benceno seco en un matraz de vidrio de tres bocas y en embudo de dosificación: benceno seco, 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y piridina purificada.

Se mantuvo la temperatura en el matraz por debajo de 5 °C. Duración total de la reacción: 4 horas 30 min. Se utilizó un filtro mediano de vidrio poroso para filtrar el clorhidrato de piridina. Después, la solución adherida al clorhidrato de piridina se filtró usando presión reducida. Se destiló el benceno contenido en la solución del 4-META empleando presión reducida, durante 1hr.

Al finalizar se refrigeró la solución. Se agregó poca cantidad de hidroquinona para evitar la polimerización. Se cristalizó la solución con tetracloruro de carbono y se obtuvieron 16g de cristales de 4-META.

Posteriormente se recristalizó con benceno anhidro, y se añadieron 14ml de benceno a la solución que contenía 4-META.

Se destiló el benceno a presión reducida y se obtuvieron 2.4g de cristales de 4-META (p. f. 88-94.2 °C). A través de espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, se confirmó la presencia de cristalización del monómero 4-META.

10.2 CARACTERIZACIÓN

Identificación del 4-META por espectroscopia infrarroja

Después de haber sintetizado el 4-META, se tomó una pequeña parte que se colocó en un mortero de ágata y se mezcló con 1g de bromuro de potasio. Esta mezcla se colocó en un hacedor de muestras donde se comprimió para formar un disco perfecto, casi transparente y que posteriormente fue colocado en el espectrofotómetro IR (Nicolet 5DRx) para poder obtener el espectro de infrarrojo del 4-META.

Identificación del 4-META por Resonancia Magnética Nuclear

La figura que aparece abajo es un esquema global de un típico espectrofotómetro de resonancia magnética nuclear (RMN). La sonda, sostiene la muestra que está contenida en un pequeño soporte cilíndrico y va colocada entre los polos de un gran electroimán. La bobina que transmite el campo r-f consta de dos mitades con el fin de

permitir la inserción de la sonda, y las dos mitades van colocadas en la abertura del imán. Unas cuantas vueltas de alambre alrededor del tubo de ensayo forman un arrollamiento r-f separado que recoge la señal resonante de la muestra. Este arrollamiento es perpendicular tanto al campo estacionario como a la bobina transmisora de r-f para evitar una toma difusa de estos campos. La resonancia induce a un voltaje alterno de la misma frecuencia que la resonancia magnética en la bobina de inducción. Esta señal de inducción nuclear, del orden de milivoltios, es recogida por un sensible radio sintonizado a la misma frecuencia que el transmisor de r-f y amplificada, mostrándose sobre el oscilógrafo. Las líneas espectrales aparecen representadas como intensidades frente a la potencia del campo magnético.

Preparación de la muestra

Se tomó una pequeña parte del producto y se disolvió en un volumen aproximado de 0.6ml de disolvente deuterado (aproximadamente 4cm en el tubo de RMN).

Los tubos deben estar en condiciones óptimas de uso:

- Sin riesgo en su manipulación (bordes cortantes, tapones que no ajusten, pared exterior del tubo sucia, etc.)
- Longitud mínima: 16cm

Las disoluciones deben ser claras, sin residuos sólidos, con una concentración homogénea. Todas las disoluciones se deben filtrar antes de introducir las en el tubo.

En RMN se estudian sistemas de espín nucleares, teóricamente estos núcleos absorben energía del rango de frecuencia de las ondas de radio cuando se encuentran expuestos a un campo magnético intenso y estático (B_0) y se emplea como fuente de excitación una onda electromagnética de frecuencia determinada. Una vez excitado el sistema, éste tenderá a recuperar su estado de equilibrio termodinámico, 7; la ventaja de la RMN sobre otras técnicas espectroscópicas radica en que el tiempo que invierte el sistema en recuperar su estado de equilibrio es muy grande con lo que hay gran probabilidad de que se produzcan interacciones entre los espines; interacciones que se traducirán en información estructural 5 y 6.

Determinación del punto de fusión

Se tomó una pequeña porción del 4-META y se introdujo en un tubo capilar. Se colocó en el aparato de fusión capilar y se activó. Se observó el aumento de temperatura en una parte de la mirilla y al mismo tiempo se observaba la fusión de la muestra. Cuando la muestra cambió de fase (sólido a líquido) se registró la temperatura.

1. Preparación de la muestra.

0.1 - 0.2 g de cristales secos se pulverizan con una espátula o con la parte inferior de un tubo de ensayo. Si la muestra se va a usar en la determinación de un punto de fusión mixto se debe tomar una mezcla 50:50 de los dos compuestos (aproximadamente, no es necesario pesar en la balanza) y se pulverizan en un mortero para asegurar que la mezcla sea homogénea.

2. Llenado del capilar.

El capilar se introduce por su extremo abierto en el interior del sólido pulverizado. Una pequeña cantidad quedará en la parte superior del tubo capilar. La cantidad ideal es alrededor de 1mm de longitud. El tubo capilar se golpea por su extremo cerrado en la superficie de la meseta (precaución: los tubos capilares son frágiles) hasta que el sólido pulverizado llegue hasta el fondo del tubo. Es importante que la muestra en el capilar sea solo de 1-2 mm y que quede firmemente empaquetada.

3. Punto de fusión preliminar.

Si el punto de fusión de la muestra aproximado no es conocido es conveniente hacer una medida preliminar con un segundo tubo capilar. El punto de fusión aproximado se determina por calentamiento rápido del capilar con el aparato para determinar el punto de fusión (alrededor de 10° por minuto). Este punto de fusión nos indicará en

que zona se ha calentado con cuidado cuando se quiera determinar el punto de fusión definitivo.

4. Determinación del punto de fusión.

Se inserta el capilar en el aparato. Se calienta de manera rápida hasta 10°C por debajo del punto de fusión esperado y a partir de ahí se calienta lentamente (1°C por minuto aproximadamente). Como se indicó anteriormente la temperatura a la cual se observa la primera gota de líquido es la temperatura más baja del rango de fusión y la temperatura a la cual la muestra se convierte completamente en un líquido transparente es la temperatura superior del rango de fusión. Aunque el punto final de la medida no suele presentar problemas la primera temperatura sí que suele presentarlos pues algunos compuestos orgánicos modifican su aspecto en las proximidades del punto de fusión.

Existen en el mercado numerosos tipos de aparatos para la determinación del punto de fusión. Todos poseen unos orificios para introducir el capilar con la muestra que se observa a lo largo de la medida con la ayuda de una lupa. La mayoría de los aparatos permiten introducir varios capilares de manera que se puede determinar el punto de fusión de varias muestras de forma simultánea. La velocidad de calentamiento se controla con un reóstato.

Temperatura de fusión

Se hizo estadística básica (valor promedio y desviación media) de 3 rangos de valores obtenidos del punto de fusión de dos muestras provenientes de dos reacciones químicas realizadas.

XI. RESULTADOS

SÍNTESIS DEL MONÓMERO

Se realizaron *dos reacciones químicas* de condensación con el HEMA y el TAC en presencia de piridina y benceno. En la **primera reacción**, se obtuvo un producto con las siguientes características una vez que fue purificado:

- a) Sólido blanco de aspecto húmedo.
- b) Los rangos de valores arrojados después de haber obtenido el punto de fusión de tres pruebas de la primera muestra, fueron los siguientes: 79-88 °C, 79.2-88.1 °C y 78.9-88.1 °C. El rango promedio de punto de fusión fue de 79.03-88.06 °C, con una desviación media de 0.0819. Por lo tanto, la dispersión hacia el centro de la distribución estuvo entre 78.948 y 88.1419 °C. Por lo anterior, cabe señalar que el valor promedio de punto de fusión de esta primera reacción está alejado del rango de punto de fusión real del 4-META (p. f. 95-95.8°C) especificados en la literatura.²⁹
- c) IR que muestra que el producto obtenido es 4-MET.

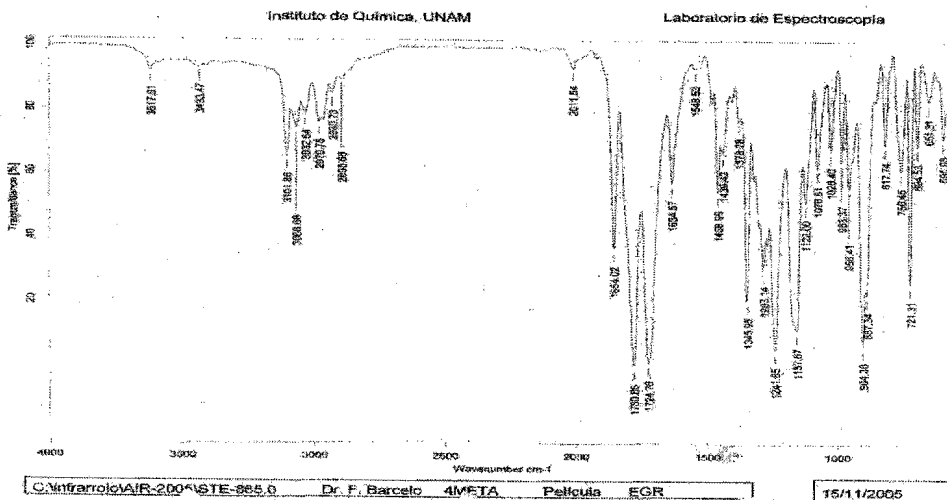
En la **segunda reacción**, se logró sintetizar un producto con las siguientes características después de la purificación:

- a) sólido blanco y seco (cristales).
- b) Los rangos de valores arrojados después de haber obtenido el punto de fusión de tres pruebas de la segunda muestra, fueron los siguientes: 88-94.2 °C, 88.1-94.2 °C, 88-94.2 °C. El rango promedio de punto de fusión fue de 88.03-94.2 °C, con una desviación media de 0.01667. Por lo tanto, la dispersión hacia el centro de la distribución estuvo entre 88.0133- 94.0366 °C. El punto de fusión promedio demuestra que se obtuvo 4-META, por la cercanía al punto de fusión real del 4-META especificado en la literatura (p. f. 95-95.8°C).²⁹
- c) IR y HRMN confirma que el producto obtenido es 4-META (Espectro No. 1 y 2).

Espectrometría de Infrarrojo (IR)

Los resultados del espectro revelan la presencia de grupos funcionales presentes en la fórmula del 4-META experimental. Se observan bandas de un metileno terminal en 3101cm^{-1} , 956.41 , 904.46 y 887.34cm^{-1} . La presencia de un anillo aromático en 3066.68cm^{-1} , 1634.57cm^{-1} y 1548.53cm^{-1} , y presencia de posición meta en 1854.02 - 1724.76cm^{-1} . Presencia de grupo metilo en 2979.75cm^{-1} , 1378.78cm^{-1} . Presencia de

grupo carbonilo, éster alifático ($-\text{COO-R}$) en $1854.02-1724.76\text{cm}^{-1}$, otro grupo éster aromático y un grupo anhídrido en 1241.85 a 1157.67cm^{-1} (ver Espectro No. 1).



Espectro No. 1. Infrarrojo del producto resultante de la segunda síntesis del monómero, el cual revela la presencia de los grupos funcionales pertenecientes a la molécula 4-META.

Interpretación de espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear de protones (HRMN)

Este espectro se obtuvo en un instrumento de 300MHz, el cual pertenece a la muestra de monometacrilato obtenido de la segunda reacción, en donde se pueden observar las bandas de absorción o señales en las cuales se identifica la ubicación y número de protones (H). En la abscisa del espectro, se observa la posición de la absorción (desplazamiento químico de las señales) en ppm, y en la ordenada se

muestra la intensidad de absorción, es decir, el número de protones presentes en esa ubicación. A continuación se presentan los resultados (Tabla 3), ver espectros No. 2 y 3.

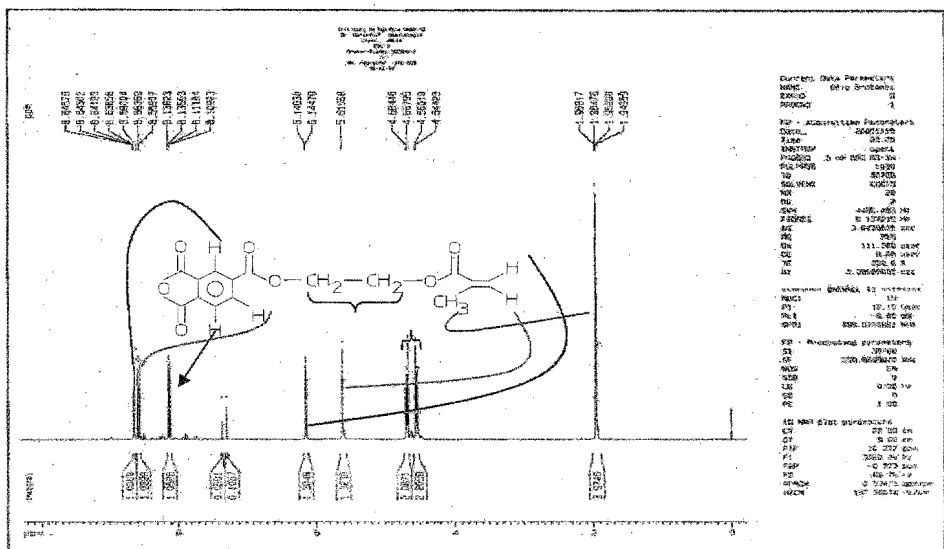
Tabla 3. Datos de RMN* del 4-metacrioxietil trimelítico anhídrido

Hidrógeno	No. de hidrógenos encontrados	Desplazamiento químico de las señales (ppm)
3	1H	8.64
5	1H	8.58
6	1H	8.12
8	2H	4.55
9	2H	4.67
11	1H	6.14
	1H	5.61
13	3H	1.95

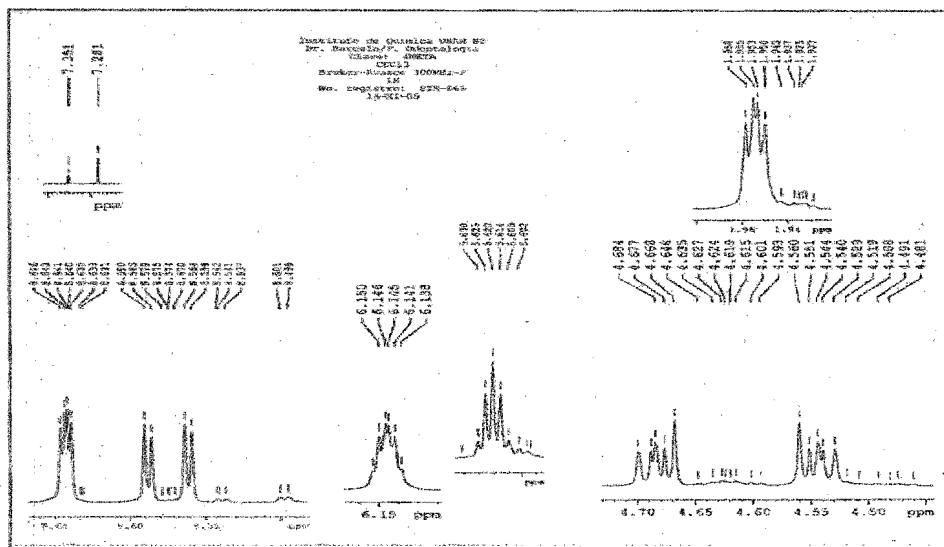
*CDCl₃ disolvente utilizado en HRMN.

Los datos anteriores se detallan de la siguiente manera:

HRMN revela la identificación de 8 tipos de protones. La primer señal aparece en alto campo en un desplazamiento químico de 1.95 ppm, y corresponde a los hidrógenos de metilo ya que integra para 3 protones; los desplazamientos químicos 4.5 ppm y 4.6 ppm, corresponden a los hidrógenos del etilo en el cual integra cada uno para 2 protones; en 5.6ppm y 6.1ppm aparecen hidrógenos unidos a dobles ligaduras de alquenos e integran para 2 protones. La posición de los protones del anillo bencénico, aparecen en campos por arriba de 7.0ppm, el cual revela hidrógenos en posición 3, 5 y 6 del anillo bencénico en sus respectivos desplazamientos químicos 8.6ppm, 8.5ppm y 8.1ppm e integra cada uno para un protón, demostrando la presencia de un anillo aromático trisustituido.



Espectro No. 2. Resonancia Magnética Nuclear tomada del producto de la segunda síntesis del monómero, el cual revela la presencia de protones en el mismo y por tanto la existencia de 4-META en la muestra.



Espectro No. 3. Ampliación de las señales obtenidas en el espectro no. 2.

XII. DISCUSIÓN

El monómero adhesivo que se logró desarrollar en este proyecto fue el 4-metacriloxietil trimelítico anhídrido (4-META), mediante la condensación del 2-hidroxietil metacrilato (2-HEMA) y el cloruro trimelítico anhídrido (TAC) en presencia de piridina.

SÍNTESIS DEL MONÓMERO 4-METACRILOXIETIL TRIMELÍTICO ANHÍDRIDO

Este estudio reveló la influencia e importancia de las condiciones: anhidra, así como la rapidez en la manipulación de los reactivos anhidros, para evitar la entrada de humedad; y la temperatura adecuada durante y después de la reacción. El descuido de los anteriores, impactaba en la reacción química desviando nuestro objetivo y dando como resultado la obtención del 4-metacriloxietil trimelítico ácido (4-MET).

La cristalización es un proceso de equilibrio y origina normalmente sólidos de elevada pureza. Si ésta no se realiza adecuadamente se corre el riesgo de obtener un producto impuro aún habiendo cuidado las condiciones anhidras y de temperatura. En la primera reacción, durante el proceso de purificación se observó que el sólido se disolvió en una cantidad excesiva de disolvente (benceno), y obtuvimos una cristalización deficiente y un sólido impuro.

La identificación y el control de los factores anteriores conducen a un 4-META puro. El comportamiento de la reacción dio pauta para identificar los factores que influyen en la obtención del 4-META, y por tanto evitarlos y mejorar las condiciones de la reacción. Se observó que la recuperación de los restos de material adherido a las paredes del matraz permite un mayor rendimiento del producto.

Asimismo, el incremento en la cantidad del benceno al realizar la purificación conduce a la obtención de un producto impuro. La purificación del producto conduce a la cristalización, y por lo tanto, a la parte final de la reacción química. En esta última parte, se disminuyó la concentración del reactivo (benceno) y se obtuvieron cristales finos y puros.

Esto se comprobó al caracterizar 4-META la muestra final mediante el punto de fusión e identificación por espectroscopia de infrarrojo. Obteniendo resultados alejados al punto de fusión de la muestra pura indicada en la literatura, así como la presencia de ácidos carboxílicos en la estructura química de la misma en el estudio de infrarrojo.

Ya que en la primera reacción se obtuvo 4-MET, se procedió a realizar una segunda reacción química para la obtención del monómero 4-META. Durante ésta, se cuidaron las condiciones que fallaron en la primera reacción y se sometió a una segunda caracterización de punto de fusión así como a un estudio de infrarrojo. Los valores obtenidos del punto de fusión de la muestra experimental 4-META, se compararon con los valores del punto de fusión especificados en la literatura, según

Takeyama y cols.²⁵ Se observó que la cercanía del valor de punto de fusión del 4-META sintetizado es cercano al valor de punto de fusión real del 4-META de la literatura

Cabe señalar que el análisis de punto de fusión de un sólido, determina si dos compuestos son idénticos; nos da una reseña de la cercanía de la obtención del producto. Es así como el punto de fusión se utiliza como criterio de pureza. Explicando lo anterior, se puede añadir que un compuesto orgánico puro funde usualmente en un rango de fusión muy estrecho (normalmente un grado o menos).

Un compuesto menos puro exhibe un rango más amplio, a veces 3° o incluso de 10-20°. Un rango de fusión de 2° o menos indica un compuesto suficientemente puro para la mayoría de los usos. Un compuesto orgánico impuro no solo muestra un rango de fusión más amplio sino también un punto de fusión más bajo que el compuesto puro.

El rango de punto de fusión del monómero 4-META sintetizado es amplio, en comparación con lo especificado en la literatura, esto significa que es un monómero menos puro.

Al comprobar la presencia del 4-META mediante el punto de fusión, se procedió a realizar la segunda caracterización, es decir, la espectrometría de infrarrojo, y al comprobar la existencia de los grupos pertenecientes al monómero se realizó un tercero (RMN), el cual fue más específico y se comprobó así el tipo y posición de los

enlaces, así como los hidrógenos presentes en la muestra. En donde se verificó la obtención del producto mediante la fórmula de la molécula.

IDENTIFICACIÓN DEL MONÓMERO POR PUNTO DE FUSIÓN

El valor de punto de fusión del monómero 4-META sintetizado, fue de 0.8 °C abajo del valor que reporta Takeyama y cols²⁹ como valor real de pureza del 4-META, con lo cual determinamos la presencia del monómero 4-META en la muestra. Un compuesto orgánico puro funde usualmente en un rango de fusión muy estrecho (normalmente un grado o menos), el rango de fusión del monómero sintetizado fue amplio (más de 3° C), por lo tanto es un 4-META menos puro. Sin embargo, para asegurarse de que se obtuvo el producto deseado, fue necesario caracterizar la muestra por medio de IR y RMN; para corroborar la presencia del mismo en la muestra experimental.

IDENTIFICACIÓN DEL MONÓMERO POR ESPECTROSCOPIA IR

El espectro No. 1, muestra la región de grupos funcionales característicos del 4-META presencia de grupo carbonilo en $1854.02-1724.76\text{cm}^{-1}$ (éster alifático) y $1241.85-1157.67$ presencia de éster aromático empalmado con el grupo anhídrido. Presencia de un grupo aromático en $3066.68, 16.34.57, 1548.53\text{cm}^{-1}$, asimismo saturaciones por debajo de 3000cm^{-1} e insaturaciones por arriba de 3000cm^{-1} . Para reafirmar la presencia del monómero en la muestra se recurrió a caracterizarla por

un medio de espectrometría más específico, como lo es HRMN (Resonancia Magnética Nuclear de Protones).

IDENTIFICACION DEL MONÓMERO POR ESPECTROMETRÍA HRMN

El espectro No. 2, muestra la resonancia magnética nuclear del 4-META y la presencia de hidrógenos en desplazamientos químicos de 8.6ppm, 8.5ppm y 8.1ppm correspondientes al benceno trisustituido, presencia de un etil en posiciones 4.6ppm y 4.5ppm así como presencia de H en CH₂ y CH₃ correspondientes al acrilato en 5.6ppm, 6.1ppm y 1.9ppm. Confirmando la presencia de la molécula 4-META al comparar los resultados con la fórmula del mismo y con un artículo de Shigeru Ito y Seiichiro Fujisawa³⁶ (Tabla No. 4), que presenta el ¹³CRMN y el HRMN del monómero 4-META, para corroborar los resultados obtenidos.

Tabla No. 4. ¹³CRMN y HRMN del monómero 4-META¹ y del 4-MET² *

Carbon	¹³ C ¹	C	DEPT	HRMN (ppm) ²	¹³ C ²	HRMN (ppm)
1	135.00 (134.52)	C			137.78	
2	132.10 (131.68)	C			131.05	
3	125.10 (126.66)	CH		8.40 (8.65)	129.16	8.23
4	136.09 (137.32)	C			132.20	
5	126.35 (137.17)	CH		8.47 (8.68)	131.51	8.14
6	125.84 (126.92)	CH		8.22 (8.12)	128.71	7.78
7	182.40 (181.81)	C			188.13	
8	182.38 (181.72)	C			187.18	
9	183.77 (183.72)	C			184.27	
10	62.77 (64.13)	CH ₂		4.63 (4.66)	63.11	4.59
11	62.14 (62.07)	CH ₂		4.51 (4.54)	62.12	4.48
12	166.46 (167.09)	C			166.34	
13	125.58 (125.78)	C			125.58	
14	125.13 (126.41)	CH ₂		H _a : 5.88 (5.82) H _b : 6.04 (6.16)	125.89	H _a : 5.68 H _b : 5.03
15	17.88 (18.28)	CH ₃		1.89 (1.96)	17.77	1.87

*The chemical shifts are given in ppm from internal TMS observed in DMSO-d₆, the values in parentheses were measured in CDCl₃.

*Datos obtenidos del artículo Complete¹³CNMR assignment of the dental adhesive monomer anhydride and it's hydrate, de los autores Shigeru Ito y Seiichiro Fujisawa.

XIII. CONCLUSIONES

Los materiales dentales, han sido por un largo tiempo el componente esencial de un efectivo tratamiento de enfermedades dentales. Sin embargo, aunque ha mejorado significativamente con los años la calidad de materiales restaurativos, la mayoría de las restauraciones necesitan ser reemplazadas a tiempo. La interfase entre el diente y los materiales restaurativos han sido siempre un área susceptible y la introducción de tecnología adhesiva a la odontología fue un paso importante en el abordaje de esas dificultades.

La adhesión a la dentina ha sido un área difícil y controversial por muchos años, sin embargo actualmente ha sido bien aceptada y el desarrollo de nuevos adhesivos ha permitido una buena calidad de salud dental ya que evita la microfiltración, la incidencia recurrente de caries, hipersensibilidad postoperatoria, así como también la reducción en la necesidad del reemplazo de las restauraciones.³⁷

La odontología ha visto el desarrollo de varios monómeros adhesivos durante las últimas dos décadas. Los productos comerciales derivados de ese desarrollo son conocidos como agentes adhesivos y cementos adhesivos de dentina. Los monómeros adhesivos incorporados en monómeros base como MMA, Bis-GMA, UDMA y TEGDMA se cree que realzan la adhesión de los productos finales de la estructura del diente, aleaciones dentales y porcelana. La mayor parte de tales monómeros adhesivos contienen ambos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en sus moléculas, y este diseño molecular ha sido atribuido al realce de las fuerzas de

adhesión. La mejoría es de significancia considerable en el caso de estructuras adhesivas.¹³

En este proyecto, se logró sintetizar la molécula 4-META, basándose en un protocolo japonés, la síntesis fue similar al hecho en el extranjero. Se demostró la obtención del monómero mediante un análisis de determinación del punto de fusión, el cual reveló una cercanía de 0.8°C al punto de fusión real del 4-META de la literatura (95-95.8° C). Se analizó la muestra por medio de dos espectroscopias: espectroscopia de IR, el cual revela la presencia de grupos funcionales pertenecientes a la fórmula del 4-META y espectroscopia HRMN que demostró la posición de los hidrógenos (H) en la misma. Sin embargo, se observaron impurezas que hicieron que el punto de fusión se mantuviera en 88.03-94.2° C.

Se comprobó que realmente se obtuvo el monómero, aunque menos puro, debido a factores influyentes como la humedad. Se logrará sintetizar un 4-META puro, en la medida de que se controlen perfectamente los factores que influyen en su purificación. El éxito de un monómero 4-META puro, radica en el control de los factores anhidro, temperatura y purificación de la solución.

Este estudio demostró que es posible sintetizar esta molécula en nuestro país al igual que en Japón. La síntesis del 4-META en México traerá como consecuencia un recorte económico en la inversión de 4-META comercial, y así poder realizar proyectos de investigación en el área de Materiales dentales a menor costo en México, sin depender de su importación y disponibilidad en el extranjero.

XIV. REFERENCIAS

1. Chang R. Química. 6º edición. México: Mc Graw Hill; 1999.
2. Vollhardt CP, Schore EN. Química orgánica. 2º edición. Barcelona: Omega; 1996.
3. Mc Murry J. Fundamentals of organic chemistry. 3^{era} edición. California: Brooks/ Cole Publishing Company; 1994
4. Yurkanis BP. Organic chemistry. 4º edición. USA: Prentice Hall; 2004.
5. Anusavice KJ. La ciencia de los materiales dentales. 10º ed. México: Mc Graw-Hill Interamericana; 1996.
6. Morrison TR, Boyd NR. Química orgánica. México: Addison Wesley Longman; 1998.
7. Askeland DR. Ciencia e ingeniería de los materiales. 3^{era} edición. México: Internacional Thomson Editores; 1998.
8. Sorrell NT. Organic chemistry. 2º edición. California: University Science Books; 2006.
9. Lechner G, Lehmann T, Eckhardt G, Gangnus B, inventores; *Hecht Reinhold*, titular. Radically curable urethane prepolymers and their use in dental materials. United States Patent. 7,141,616. WO01/44338 1-9-2006.

10. Guillermo Escamilla Morales. Síntesis del trietilenglicoldimetacrilato (TEGDMA) [Tesis de Licenciatura]. México: 1996.
11. Neuse WE, Mizrahi E. Bonding materials and techniques in dentistry. En: Pizzi A, Mittal KL, editores. Handbook of adhesive technology. New York: Marcel Dekker; 1994. p 629-634.
12. BJ Crispin. Bases prácticas de la odontología estética. España: Masson; 1998.
13. Unemori M, Matsuya Y, Matsuya S, Akashi A, Akamine A. Water absorption of poly(methyl methacrylate) containing 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride. Biomaterials. 2003; 24: 1381-1387.
14. Nakabayashi N, Masuhara E. Development of adhesive pit and fissure sealants using a MMA resin initiated by a tri-n-butyl borane derivative. J Biomed Mater Res. 1978; 12:149-65.
15. Barkmeter WM, Gendusa JN, Thurmond WJ, Triolo TP. Laboratory evaluation of Amalgabond and Amalgabond Plus. Am J Dent. 1994; 7: 239-242.
16. Zachrisson UB, Buyukyilmaz T. Recent advances in bonding to gold, amalgam and porcelain. JCO. 1993; 27: 661-675.
17. Chang CJ, Hurst LT, Hart AD, Estey WA. 4-META use in dentistry: a literature review. J Prosthet Dent. 2002 ; 87 :216-224.

18. Soeno K, Suzuki S, Yokomichi R, Taira Y, Atsuta M. Evaluation of a novel dentin bonding system compared to commercial bonding system. J Dent. 2004; 32: 315-320.
19. Piemjai M, Watanabe A, Iwasaki Y, Nakabayashi N. Effect of remaining demineralised dentine on dental microleakage accessed by a dye penetration: how to inhibit microleakage? J Dent. 2004; 32:495-501.
20. Konno KAN, Sinhoreti CMA, Consani S, Sobrinho CL, Consani XRL. Storage effect on the shear bond strength of adhesive systems. Braz Dent J. 2003; 14: 42-47.
21. Nakabayashi N, Hiranuma K. Effect of etchant variation on wet and dry dentin bonding primed with 4-META/acetone. Dent Mater. 2000; 16: 274-279.
22. Nagano K, Tanove N, Atsuta M, Koizumi H, Matsumura H. Effect of noble metal adhesive systems on bonding between an indirect composite material and a gold alloy. JOS. 2004; 46: 235-239.
23. Kitasako Y, Burrow MF, Nikaïdo T, Tagami J. Long-term tensile bond durability of two different 4-META containing resin cement to dentin. Dent Mater. 2002; 18: 276-280.
24. Aschheim WK, Dale GB. Odontología estética. 2ª ed. España: Elsevier Science; 2002.

25. Clark AS, Gordon HP, Mc Cabe FJ. An ex vivo investigation to compare orthodontic bonding using a 4-META-based adhesive or a composite adhesive to acid-etched and sandblasted enamel. *J Orthod.* 2003; 30: 51-58.
26. Morita S, Furuya K, Ishiharak, Nakabayashi N. Performance of adhesive bone cement containing hydroxyapatite particles. *Biomaterials.* 1998; 19: 1601-1606.
27. Inoue T, Shimono M, inventores; Miyakoshi S, titular. Adhesive for soft tissue and kit thereof. United States patent. 5,459, 177. 207167 3-5-1995.
28. Liu J, Kawada E, Oda Y. Effects of surface treatment and joint shape on microtensile bond strength of reattached root dentin segments. *J Prosthet Dent.* 2004; 91: 46-54.
29. Takeyama M, Kashibuchi S, Nakabayashi N, Masuhara E. Studies on dental self-curing resins (17): adhesion of PMMA with bovine enamel or dental alloys. *J Jpn Dent Appar Mater.* 1978; 19: 179-185.
30. Maron HS, Prutton FC. *Fundamentos de fisicoquímica.* México: Limusa; 1968.
31. Tippens PE. *Física, conceptos y aplicaciones.* 2o. edición. México: McGraw-Hill; 1988.
32. Parry WR, Steiner EL, Tellefsen LR, Dietz MP. *Química fundamentos experimentales.* España: Reverté; 1973.
33. Douglas AS, Donald MW. *Química analítica.* 4ed. España: McGraw-Hill; 1990.

34. Cervera FE, Romo GA. Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación. México: Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México; 2003.
35. Willard HH, Meiritt LL, Dean JA. Métodos instrumentales de análisis. New York: Continental; 1965.
36. Ito S, Fujisawa S. Complete¹³CNMR assignment of the dental adhesive monomer anhydride and it's hydrate. MRC. 1997; 35: 213-214.
37. Nakabayashi N. Dental biomaterials and the healing of dental tissue. Biomaterials. 2003; 24: 2437-2439.
38. Mendoza NV, Romo PMR, Sánchez RMA, Hernández ZMS. Investigación introducción a la metodología. México: Facultad de Estudios Superiores Zaragoza de la Universidad Nacional Autónoma de México; 2004.