

2ej



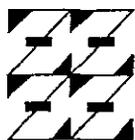
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

SINTESIS Y POLIMERIZACION DE NUEVOS  
MONOMEROS QUE CONTIENEN CUMARINAS

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
HERIBERTO PEREZ GARCIA

U.N.A.M.  
FES  
ZARAGOZA



LO HUMANO ES  
DE NUESTRA REFLEXION

MEXICO, D. F.

277956

1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/0043/98

ASUNTO: Asignación de Jurado

**C. HERIBERTO PÉREZ GARCÍA**

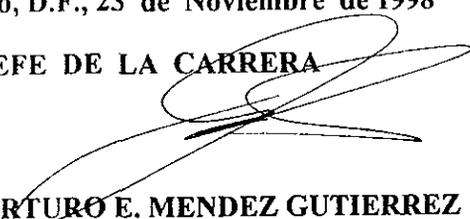
Presente

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

*Presidente: Q. Fernando A. Cantú Garza*  
*Vocal: Dra. Lioudmila Fomina*  
*Secretario: Q. Cecilia Sugina Matsubara Oda*  
*Suplente: Q. Miki Otani Imura*  
*Suplente: I.Q. Esteban Minor Pérez*

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
México, D.F., 23 de Noviembre de 1998

EL JEFE DE LA CARRERA



I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ

***A mi Madre:***

***Quien con su inclinable cariño y brillante ejemplo de trabajo y superación, ha iluminado siempre el sendero de mi existencia.***

***A mi Padre:***

***Por todo lo que de él he recibido y me ha ofrecido generosamente.***

***Mi eterno agradecimiento a mis hermanos:***

***Ethiel, Rosario y Marcela.***

***Por su comprensión, ayuda y apoyo que en todos los aspectos siempre me han brindado.***

***Con cariño e infinito agradecimiento a mi novia:***

***Adela.***

***De quien he recibido un profundo amor, apoyo,  
comprensión y ternura.***

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Lioudmila Fomina por la dirección de esta tesis, pero más que nada, por su amistad.

Al Dr. Sergei Fomine por su asesoría, orientación y valiosa ayuda en la elaboración de este trabajo, por los conocimientos adquiridos, pero principalmente por su invaluable amistad y confianza.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por su ayuda en las diferentes pruebas de análisis térmico y espectroscopía, por el material bibliográfico facilitado, pero sobre todo, por su amistad, generosidad y confianza.

Al Q. Rubén Gabiño por los análisis de RMN.

Al Q. Fernando A. Cantú Garza, a la Q. Miki Otani Imura, a la Q. Cecilia Sugina Matsubara Oda y al I.Q. Esteban Minor Pérez porque con su colaboración, revisión y recomendaciones se enriqueció este trabajo.

Al Dr. Faustino Mijangos Santiago, por sus enseñanzas, valiosa ayuda y apoyo en mi formación profesional, pero sobre todo, por brindarme generosamente su amistad y confianza.

Al I.Q. Carlos Sánchez Alvarado, por su invaluable ayuda para la elaboración de este trabajo, pero más que nada, por su amistad que generosamente me ha brindado.

A mis amigos Vicente Robles Paulino, el I.Q. Edmundo Miranda Jaimes, el I.Q. Jesús Navarro Díaz y al Téc. Francisco Ramos González, por compartir experiencias buenas y malas a lo largo del lapso estudiantil y de trabajo, por su apoyo y consejos con el fin de terminar bien mis objetivos.

¡ Mil Gracias !.

**Dra. Lioudmila Fomina.**  
**Director de Tesis.**  
**Instituto de Investigaciones en Materiales.**

**Dr. Sergei Fomine.**  
**Asesor Técnico.**  
**Instituto de Investigaciones en Materiales.**

---

	ÍNDICE.	i
	NOMENCLATURA.	iv
	RESUMEN.	v
	INTRODUCCIÓN.	vi
	<b>CAPÍTULO I</b>	<b>1</b>
1.	FUNDAMENTOS.	2
1.1	Fundamentación del tema.	2
1.2	Planteamiento del problema.	2
1.3	Objetivos.	3
1.4	Hipótesis de trabajo.	4
	<b>CAPÍTULO II</b>	<b>5</b>
2.	ANTECEDENTES.	6
2.1	Cumarinas (2H-1 Benzopirán-2-onas).	6
2.1.1	Clasificación de cumarinas.	7
2.1.2	Polímeros que en su estructura química contienen el grupo cumarina.	8
2.1.3	Síntesis de otros polímeros derivados de cumarinas de interés farmacológico e industrial.	8
2.2	Luminiscencia.	9
2.2.1	Historia de la luminiscencia.	9
2.2.2	Tipos de luminiscencia.	9
2.2.3	La luz y su interacción con la materia.	10
2.2.4	Estados de excitación que producen fotoluminiscencia.	12
2.2.5	El espectro de emisión y el espectro de excitación.	15
2.2.6	Electroluminiscencia.	15
2.2.6.1	Materiales poliméricos empleados en dispositivos electroluminiscentes.	16
	<b>CAPÍTULO III</b>	<b>18</b>
3.	GENERALIDADES.	19
3.1	Reacciones utilizadas en la síntesis de los monómeros.	19
3.1.1	Condensación de Knoevenagel.	19
3.1.2	Reacción de Reimer-Tieman.	20
3.1.3	Síntesis de las aminas.	22
3.2	Polímeros y polimerización.	25
3.2.1	Copolímeros.	26
3.2.2	Tipos de copolímeros.	26
3.2.3	Clasificación de polímeros.	27
3.2.3.1	Termoplásticos y termofijos.	27
3.2.3.2	Clasificación de polímeros con base en los mecanismos de polimerización.	27

---

---

3.2.3.3	Clasificación de polímeros con base en su estructura.	28
3.2.4	Clasificación de polimerizaciones.	30
3.2.5	Policondensación.	31
3.2.6	Síntesis de poliésteres.	32
3.2.7	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMAA) de cicloalquenos.	34
3.2.7.1	Metátesis de alquenos acíclicos.	36
3.2.7.2	Cometátesis de alquenos cíclicos y acíclicos.	39
3.2.7.3	Mecanismos.	40
3.2.7.4	Catalizadores.	42
	<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>43</b>
4.	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.</b>	<b>44</b>
4.1	Espectroscopía.	44
4.1.1	Espectroscopía de infrarrojo (IR).	44
4.1.1.1	Frecuencias características de grupo.	46
4.1.1.2	Espectros de infrarrojo de polímeros.	49
4.1.1.3	Técnicas de preparación de muestras de polímeros.	50
4.1.2	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).	50
4.1.2.1	Espectro de RMN.	51
4.1.3	Espectroscopía de ultravioleta (UV).	52
4.1.3.1	Interpretación de espectros de ultravioleta: Efecto de la conjugación.	56
4.2	Análisis térmico.	57
4.2.1	Análisis termogravimétrico (TGA).	58
4.2.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	59
4.2.3	Análisis termomecánico (TMA).	60
4.3	Peso molecular.	60
4.3.1	Determinación del peso molecular por RMN.	63
	<b>CAPÍTULO V</b>	<b>65</b>
5.	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	<b>66</b>
5.1	Hipótesis de trabajo.	66
5.2	Material.	66
5.3	Reactivos y disolventes.	67
5.4	Equipo.	68
5.5	Método experimental.	68
5.5.1	Síntesis de monómeros.	68
5.5.1.1	Síntesis del monómero [4,4'-dihidroxi-3,3'-diformilbifenil] (2).	68
5.5.1.2	Síntesis del monómero 3,3'-bis(etoxicarbonil)-6,6'-bicumarina (3).	69
5.5.1.3	Síntesis del monómero (2-norbornenil)metiltosilato (5).	70
5.5.1.4	Síntesis del monómero 7-[(2-norbornenil)metoxi]cumarina (7).	71
5.5.1.5	Síntesis del monómero Ácido 6-nitrocumarina-3-carboxílico (9).	71

---

5.5.1.6 Síntesis del monómero Ácido 6-aminocumarina-3-carboxílico (10).	72
5.5.1.7 Síntesis del compuesto modelo 6-bromo-3-noniloxicarbonilcumarina (12).	73
5.5.2 Reacciones de polimerización.	73
5.5.2.1 Polímero-3.	73
5.5.2.2 Polímero-7.	74
5.5.2.3 Polímero-10.	74
5.5.3 Caracterización.	75
5.5.3.1 Caracterización por infrarrojo (IR).	75
5.5.3.2 Caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN).	75
5.5.3.3 Caracterización por ultravioleta (UV).	76
5.5.3.4 Espectros de emisión y excitación.	76
5.5.3.5 Pruebas de análisis térmico.	76
5.5.3.6 Determinación del peso molecular.	76
6. CAPÍTULO V I	78
6. RESULTADOS.	79
6.1 Síntesis y caracterización de monómeros.	79
6.1.1 Síntesis y caracterización del monómero 3,3'-bis(etoxicarbonil)-6,6'-bicumarina (3).	79
6.1.2 Síntesis y caracterización del monómero 7-[(2-norbornenil)metoxi]cumarina (7).	83
6.1.3 Síntesis y caracterización del monómero Ácido 6-aminocumarina-3-carboxílico (10).	87
6.1.4 Síntesis y caracterización del compuesto modelo 6-bromo-3-noniloxicarbonilcumarina (12).	91
6.2 Polimerización y caracterización.	94
6.2.1 Polimerización del monómero 3,3'-bis(etoxicarbonil)-6,6'-bicumarina (3) y caracterización del Polímero-3.	94
6.2.2 Polimerización del monómero 7-[(2-norbornenil)metoxi]cumarina (7) y caracterización del Polímero-7.	97
6.2.3 Polimerización del monómero Ácido 6-aminocumarina-3-carboxílico (10) y caracterización del Polímero-10.	101
6.3 Análisis térmico de los polímeros.	104
6.3.1 Análisis térmico del Polímero-3.	104
6.3.2 Análisis térmico del Polímero-7.	107
6.3.3. Análisis térmico del Polímero-10.	110
6.4 Discusión.	112
6.5 Propiedades de los polímeros.	114
CONCLUSIONES.	117
BIBLIOGRAFÍA.	119

---

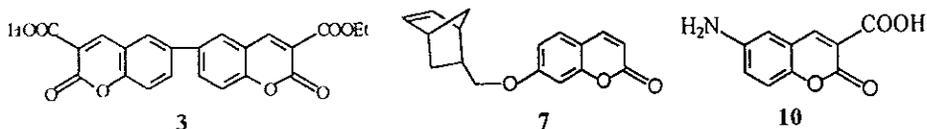
**NOMENCLATURA.**

Monómero 3.	3,3'-bis(etoxicarbonil)-6,6'-bicumarina (3).
Monómero 7.	7-[(2-norbornenil)metoxi]cumarina (7).
Monómero 10.	Ácido 6-aminocumarina-3-carboxílico (10).
Compuesto Modelo.	6-bromo-3-noniloxicarbonilcumarina (12).
Polí-3.	Polímero-3.
Polí-7.	Polímero-7.
Polí-10.	Polímero-10.
DSC.	Calorimetría diferencial de barrido.
TGA.	Análisis termogravimétrico.
TMA.	Análisis termomecánico.
IR.	Infrarrojo.
UV.	Ultravioleta.
RMN.	Resonancia magnética nuclear.
RMN <sup>1</sup> H.	Resonancia magnética nuclear de protón.
RMN <sup>13</sup> C.	Resonancia magnética nuclear de carbono 13.
EL.	Electroluminiscencia.
M <sub>n</sub> .	Peso molecular promedio.
T <sub>m</sub> .	Temperatura de fusión.
T <sub>d</sub> .	Temperatura de descomposición.
T <sub>g</sub> .	Temperatura de transición vítrea.
T <sub>10</sub> .	Temperatura de pérdida de peso del 10 %.
λ <sub>em</sub> .	Longitud de onda de emisión.
λ <sub>ex</sub> .	Longitud de onda de excitación.
λ <sub>max</sub> .	Longitud de onda máxima.

---

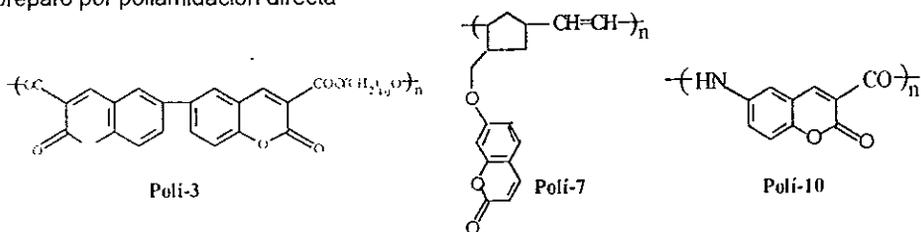
## RESUMEN.

Tres nuevos monómeros que contienen en su estructura el grupo cumarina, el 3,3'-bis(etoxicarbonil)-6,6'-bicumarina (**3**), el 7-[(2-norbornenil)metoxi]cumarina (**7**) y el ácido 6-aminocumarina-3-carboxílico (**10**), se prepararon y caracterizaron.



Estos monómeros produjeron polímeros solubles en disolventes orgánicos comunes y con buena termoestabilidad.

El Polí-3 se preparó por una reacción de transesterificación a alta temperatura, mientras que, el Polí-7 se obtuvo mediante una reacción de metátesis, el Polí-10 se preparó por poliamidación directa



El Polí-3 presenta alto peso molecular ( $M_n = 87\ 000$ , polidispersidad 2.4), lo mismo, el Polí-7 ( $M_n = 350\ 000$ , polidispersidad 1.8), mientras que, el Polí-10 tiene un peso molecular bajo

Las estructuras de los polímeros se confirmaron por espectroscopía de RMN e IR. Todos los polímeros fueron amorfos con  $T_g$  de 121.56 y 64.61 °C para los Polí-3 y Polí-7, respectivamente. De acuerdo al TGA muestran una pérdida de peso del 10 % a 360 y 400 °C para el Polí-3 y el Polí-7, siendo este último el que presenta mayor termoestabilidad. Se prepararon películas con alta calidad óptica en disolución y en el caso del Polí-3 por moldeo a 220-240 °C. Todos los polímeros mostraron una fuerte fotoemisión en la región del violeta (Polí-7) y azul-verde (Polí-10) (410-510 nm). Un dispositivo fabricado con el Polí-3 emite luz azul-verde con un voltaje de encendido de 4 volts.

---

## INTRODUCCIÓN.

A las cumarinas (2H-1-benzopirán-2-onas) recientemente se les ha puesto mucha atención debido a sus propiedades fluorescentes y de actividades fisiológicas. Las cumarinas se han usado ampliamente como colorantes laser<sup>1, 2</sup> debido a su alta fotoestabilidad y rendimiento cuántico de fotoluminiscencia. La modificación química de cumannas permite variar fácil y continuamente la longitud de onda de emisión a través del espectro de luz visible<sup>3</sup>. Dichos compuestos son electroluminiscentes.

Aunque se han publicado numerosos artículos sobre la síntesis y caracterización de cumannas y se dispone de varias revisiones<sup>3,5</sup>, se ha puesto muy poca atención en la incorporación de cumarinas dentro de la estructura de los polímeros. Además, ninguno de estos artículos<sup>6,12</sup> trata con propiedades ópticas. En su gran mayoría, los estudios fueron enfocados principalmente hacia actividades fisiológicas de los polímeros que contienen el grupo cumarina. Por otra parte, los materiales poliméricos electroluminiscentes que contienen unidades de cumarina emisoras de luz, presentan mayor ventaja sobre sus homólogos de bajo peso molecular, especialmente en la manufactura de equipos electroluminiscentes, debido a la ausencia de separación de fase y a la posibilidad de preparar películas delgadas de cualquier dimensión deseable con alta calidad óptica por simple moldeo.

El presente trabajo describe la síntesis y caracterización de un nuevo poliéster y polinorbomeno que contienen en su estructura grupos cumarina con alto peso molecular y con un mejoramiento en la formación de películas y propiedades de procesabilidad, solubles en disolventes no polares con bajo punto de ebullición, así como una novedosa poliamida aromática que contiene cumarina. Así mismo, se evaluaron las propiedades térmicas y electroluminiscentes de cada uno de ellos.

# C A P Í T U L O I

---

## 1. FUNDAMENTOS.

### 1.1 Fundamentación del tema.

La emisión de la luz bajo un campo eléctrico se define como electroluminiscencia (EL) y tiene una aplicación potencial en el área de alta tecnología. La electroluminiscencia de los materiales inorgánicos se ha conocido desde hace mucho tiempo, mientras que, la electroluminiscencia, de materiales orgánicos se ha estudiado muy poco y aún menos la electroluminiscencia para polímeros. La aplicación de los materiales orgánicos y poliméricos, en particular en el campo de la electroluminiscencia, trae muchas ventajas tales como una alta luminancia y la posibilidad de usar el material electroluminiscente en forma de película de cualquier dimensión, también la posibilidad de cambiar la longitud de onda de emisión cambiando la estructura química del polímero.

En años recientes las cumarinas han llamado considerablemente la atención debido a sus propiedades fluorescentes y de actividades fisiológicas. Dichos compuestos son electroluminiscentes. Aunque se han publicado un gran número de artículos sobre síntesis y caracterización de cumarinas, se ha puesto muy poca atención a la incorporación de estos compuestos a polímeros, y además, de las publicaciones que abordan este tema, ninguna se relaciona con propiedades ópticas.

### 1.2 Planteamiento del problema.

Recientemente en el laboratorio se sintetizaron y caracterizaron una serie de novedosas poliamidas conteniendo unidades de cumarina 3,6-disustituidas<sup>13</sup>. Los polímeros fueron solubles en N,N-dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO) mostrando buenas propiedades para formar películas. Estos polímeros mostraron una fuerte fotoemisión azul-verde y electroluminiscencia (EL) con un cambio de voltaje de 3-6 volts. Sin embargo, también mostraron una termoestabilidad relativamente baja y los restos de los disolventes atrapados, con alto punto de ebullición, dentro de los polímeros condujeron a un deterioro de los electrodos del equipo de electroluminiscencia, que se fabricó, en muy corto tiempo.

Considerando que la modificación en la estructura química de los polímeros, con grupos cumarina, nos permite mejorar sus propiedades ópticas, de estabilidad y procesabilidad, este proyecto pretende desarrollar avances sintéticos para la preparación

---

---

de nuevos polímeros que contengan el grupo cumarina a partir de los cuales se puedan preparar películas finas de cualquier dimensión para su aplicación en electroluminiscencia.

Para llevar a cabo la identificación y caracterización de los diferentes monómeros y polímeros obtenidos se emplearon técnicas tales como:

- Espectroscopía de infrarrojo (IR).
- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).
- Espectroscopía de ultravioleta (UV).
- Análisis Térmico:
  - Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
  - Análisis termomecánico (TMA).
  - Análisis termogravimétrico (TGA).
- Rayos X.

### 1.3 Objetivos.

#### Objetivo general.

*Síntesis y polimerización* de nuevos monómeros que contienen cumarina para la obtención de polímeros con buenas propiedades ópticas y a partir de los cuales se puedan preparar películas finas de cualquier dimensión para su aplicación en electroluminiscencia.

#### Objetivos particulares:

- 1.3.1 Síntesis de 3 nuevos monómeros que contienen cumarina.
  - 1.3.2 Caracterización de los 3 nuevos monómeros, mediante técnicas de espectroscopía (IR, RMN y UV) y análisis térmico (DSC, TMA y TGA).
  - 1.3.3 Polimerización de los 3 nuevos monómeros sintetizados.
  - 1.3.4 Caracterización de los 3 nuevos polímeros, mediante técnicas de espectroscopía (IR, RMN y UV) y análisis térmico (DSC, TMA y TGA ).
-

#### 1.4 Hipótesis de trabajo.

Se ha comprobado en estudios<sup>11, 12, 13</sup> recientes que la modificación en la estructura química de los polímeros mediante grupos cumarina permite la variación de longitud de onda continua a través del espectro de luz visible por lo que entonces, es posible obtener materiales poliméricos con buenas propiedades ópticas para su aplicación en electroluminiscencia

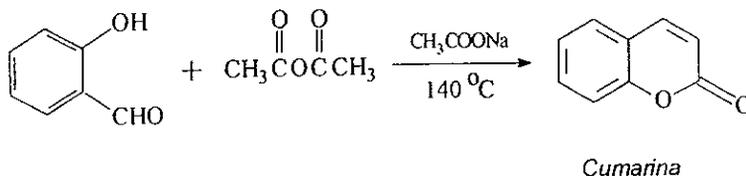
# C A P Í T U L O II

## 2. ANTECEDENTES.

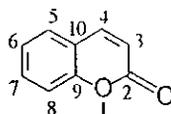
### 2.1 Cumarinas (2H-1-Benzopiran-2-onas).

Las cumarinas, un grupo de lactonas, se encuentran ampliamente distribuidas en la naturaleza y son una clase importante de compuestos. La mayoría de las cumarinas conocidas han sido aisladas de las plantas, unas pocas de animales y otras de ciertos microorganismos, y en la actualidad son sintetizadas con gran facilidad<sup>49</sup>.

La cumarina<sup>5</sup> fue aislada del Haba tonka (*Dipterix odorata*) por Vogel en 1820. Inicialmente la consideró como un derivado del ácido benzoico. En 1868 W.H. Perkin la sintetizó haciendo reaccionar el derivado sódico del salicilaldehído y el anhídrido acético, por medio de su reacción clásica.



Para nombrar a sus derivados, sus posiciones se numeran como se muestra a continuación:



*Cumarina*

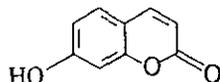
Desde el punto de vista de su constitución química las cumarinas y sus derivados son un grupo de lactonas derivadas del ácido o-hidroxi cinámico, las cumarinas son una clase de compuestos heterocíclicos que contienen oxígeno.

La síntesis más importante de cumarinas está basada en fenoles y salicilaldehídos e incluye la aplicación de algunas reacciones conocidas como Perkin, Knoevenagel y Von Pechman<sup>3,5</sup>.

### 2.1.1 Clasificación de cumarinas<sup>49</sup>.

A medida que se aislaron e identificaron nuevas cumarinas, surgió la necesidad de clasificarlas. La primera clasificación que se hizo las divide en hidroxycumarinas y furocumarinas

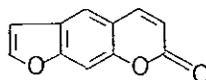
- a) Hidroxycumarinas. Estas cumarinas muestran el esqueleto básico de la cumarina y uno o más grupos -OH que en algunos casos pueden estar esterificados.



*7-hidroxícumarina*

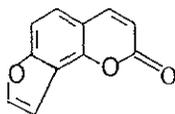
- b). Furocumarinas. Las furocumarinas se hallan formadas por un núcleo de cumarina condensado con otro de furano. Dependiendo de la posición del anillo furano se les puede subdividir en:

Tipo lineal.- Si la fusión del anillo de furano está en la posición 6, 7 del anillo cumarina.



*6,7-furocumarina*

Tipo angular.- Si la fusión del anillo de furano está en la posición 7, 8 del anillo cumarina



*7,8-furocumanna*

Debido a la gran cantidad de cumarinas que se han encontrado y sintetizado es difícil establecer una clasificación específica, pero generalmente se nombran con los grupos funcionales que las contienen

### 2.1.2 Polímeros que en su estructura química contienen el grupo cumarina.

En la actualidad existe poco interés en la incorporación del grupo cumarina a nuevos polímeros y son contados los artículos que abordan este tema. La copolimerización de la cumarina con estireno vía radicales libres fue estudiada por Chen Yun<sup>11</sup>. Se obtuvieron varios poliésteres conteniendo un dímero de cumarina, por fotopolimerización del dicarbonato de 7,7'-cumarinilpolimetileno<sup>12</sup>. En ambos casos el doble enlace de la cumarina, participa en la polimerización, produciendo polímeros que contienen derivados de la 3,4-dihidrocumarina, los cuales carecen de propiedades ópticas debido a la destrucción de la conjugación. Por otra parte, los materiales poliméricos que contienen unidades emisoras de luz presentan ventajas sobre sus homólogos de bajo peso molecular, especialmente en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes, debido a la ausencia de separación de fase y a la posibilidad de preparar películas delgadas de cualquier dimensión con alta calidad óptica por *casting*\*.

Además de los polímeros anteriormente citados y algunos con grupos emisores de luz diferentes<sup>21</sup>, se han sintetizado otros derivados del cloruro de ácido 6-[[3-(cloroformil)fenil]etnil]cumarina-3-carboxílico<sup>13</sup> los cuales exhibieron fotoluminiscencia en disolución y en forma de película. También se han sintetizado diversos copolímeros del 4-metil-7-hidroxycumarina-trioxano-urea.

### 2.1.3 Síntesis de otros polímeros derivados de cumarinas de interés farmacológico e industrial.

La literatura revela que a pesar de los numerosos trabajos llevados a cabo en derivados de cumarinas, existen pocos trabajos sobre polímeros derivados de este compuesto. De los trabajos existentes gran parte de ellos son de interés farmacológico e industrial. Patel y Patel reportaron algunos poli(3-fenoxycumarinmetileno) con actividad fungicida<sup>6</sup>. Yen et al sintetizaron polímeros de cumarinas con propiedades antihemorrágicas<sup>7</sup>. Los copolímeros derivados de cumarina y N-vinil pirrolidona resultaron efectivos al reducir la presión arterial en gatos. Los copolímeros de cumarina-acrilonitrilo se emplean en la síntesis de fibras sintéticas, mientras que los copolímeros de cumarina-N-vinilindol muestran propiedades fotoconductoras<sup>22</sup>.

---

\*Se define como *casting* a la formación de películas por dispersión de una disolución de polímero con posterior evaporación del disolvente.

---

## 2.2 Luminiscencia.

### 2.2.1 Historia de la luminiscencia.

La luminiscencia<sup>29</sup> es una emisión de luz de una molécula excitada, es además, una vieja técnica analítica establecida, primeramente observada por Monardes en 1565. Sir David Brewster notó la emisión roja de clorofila en 1833 y Sir G. G. Stokes describió el mecanismo de los procesos de absorción y emisión en 1852.

La luminiscencia es uno de los campos de investigación más activos en la ciencia hoy en día, evidencia de esto es el incremento numeroso de artículos, revisiones y monografías publicadas cada año. La fluorescencia, fosforescencia, quimiluminiscencia y la fluorescencia atómica, proporcionan algunos de los métodos más selectivos y sensitivos de análisis químico.

### 2.2.2 Tipos de luminiscencia.

Los diferentes tipos de luminiscencia pueden ser clasificados de acuerdo a los medios por los cuales la energía es suministrada para excitar la molécula luminiscente.

Quando las moléculas son excitadas por interacción con fotones de radiación electromagnética, la forma de luminiscencia es llamada fotoluminiscencia. Si la liberación de energía electromagnética, es inmediata o a partir del estado singulete, el proceso es llamado fluorescencia, la fosforescencia es una liberación retardada de energía del estado triplete. Algunas moléculas presentan una fluorescencia retardada e incorrectamente es asumida como fosforescencia. Esto resulta de la interacción de dos intersistemas, primero de singulete a triplete, después de triplete a singulete. La fluorescencia y la fosforescencia se parecen en que la excitación tiene lugar por absorción de fotones. En consecuencia estos dos fenómenos a menudo se conocen por el término más general de fotoluminiscencia.

Como se verá más adelante, la fluorescencia difiere de la fosforescencia en que las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia no implican un cambio en el espín del electrón. Como consecuencia, la fluorescencia tiene una vida más corta, cesando la luminiscencia casi inmediatamente ( $<10^{-5}$ s). Por el contrario, las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín del electrón, lo cual hace

---

que la radiación tarde un tiempo fácilmente detectable después de haber acabado la radiación, a menudo varios segundos o más. En la mayoría de los casos, la fotoluminiscencia, tanto si es fluorescencia como fosforescencia, tiene una longitud de onda más larga que la radiación utilizada para su excitación.

La medida de la intensidad de fotoluminiscencia permite la determinación cuantitativa de una variedad importante de especies inorgánicas y orgánicas nivel traza.

Existen más tipos de luminiscencia, entre ellos se encuentra la quimioluminiscencia, la bioluminiscencia y la triboluminiscencia entre otras.

### 2.2.3 La luz y su interacción con la materia.

La luz es una forma de radiación electromagnética.

La luz se caracteriza por una longitud de onda  $\lambda$  y una frecuencia  $\nu$  relacionadas por la ecuación:

$$\nu = c / \lambda$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $3.0 \times 10^{10}$  cm/s.

Cuando la luz incide sobre la materia, dos cosas pueden suceder. La luz puede pasar sobre la materia tomando lugar la no-absorción, o puede ser absorbida enteramente o en partes. En el último caso la energía es transferida a la molécula en el proceso de absorción.

La absorción de energía debe de ocurrir en unidades integrales llamadas quanta. La relación quanta-energía puede ser expresada por la ecuación:

$$E = h\nu = hc / \lambda$$

Donde  $E$  es la energía,  $h$  es la constante de Plank.

Cada molécula posee una serie de niveles de energía y puede ir de un muy bajo a un muy alto nivel de energía por la absorción de una cantidad discreta de luz igual en energía a la diferencia entre los dos estados de energía.

Solamente unas cuantas moléculas son elevadas a este estado altamente excitado y por lo tanto son capaces de presentar luminiscencia. Entre cada estado electrónico principal, están los diferentes niveles de energía de la molécula. La figura 2.1 es un diagrama de niveles de energía parcial para una molécula fotoluminiscente típica. La línea horizontal fuerte de más abajo representa la energía del estado fundamental de la molécula, el cual es normalmente un estado singulete y se designa como  $S_0$ .

Las líneas fuertes de arriba son los niveles de energía de los estados vibracionales fundamentales de los tres estados electrónicos excitados.

Las dos líneas de la izquierda representan los estados electrónicos singulete primero ( $S_1$ ) y segundo ( $S_2$ ). El de la derecha ( $T_1$ ) representa la energía del primer estado electrónico triplete. Como es normal, la energía del primer estado excitado triplete es menor que la energía correspondiente al estado singulete.

Tal como sugieren las líneas horizontales, numerosos niveles de energía vibracionales están asociados a los cuatro estados electrónicos.

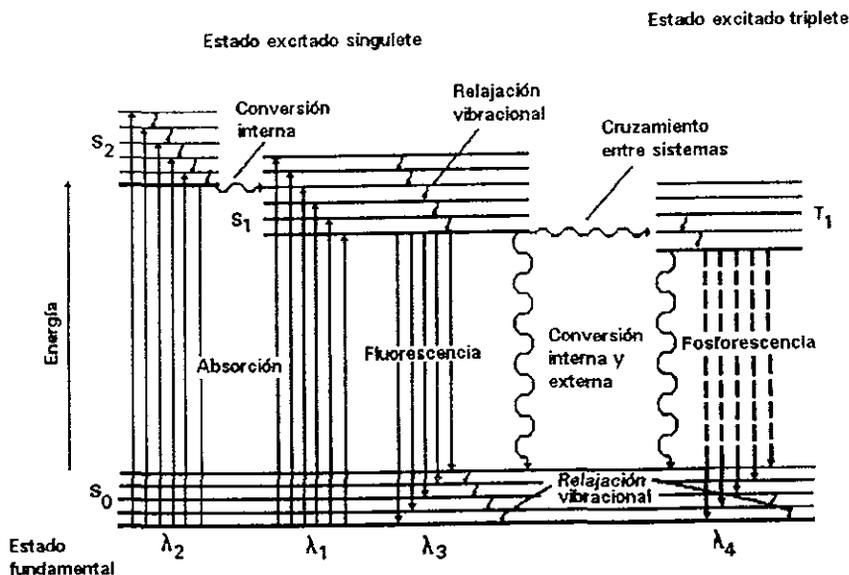


Fig. 2.1. Diagrama parcial de energía para un sistema fotoluminiscente.<sup>29</sup>

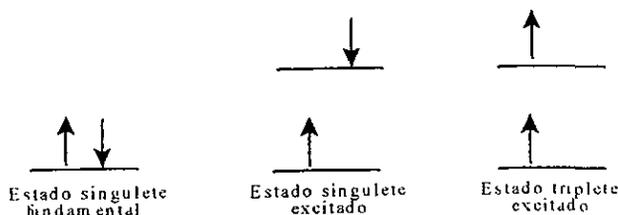
Como se muestra en la figura 2.1, la excitación de la molécula puede tener lugar por absorción de dos bandas de radiación, una centrada alrededor de la longitud de onda  $\lambda_1$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ) y la segunda alrededor de la longitud de onda más corta  $\lambda_2$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ). Hay que señalar que el proceso de excitación lleva a la molécula a cualquiera de los diversos estados excitados vibracionales. Hay que señalar también que la excitación directa a un estado triplete no se muestra.

Esta transición no tienen lugar en un grado significativo, ya que este proceso implica un cambio en multiplicidad, un hecho que, tiene una baja probabilidad de suceder (una transición de este tipo se llama a menudo *prohibida*).

#### 2.2.4. Estados de excitación que producen fotoluminiscencia.

Un estado electrónico molecular<sup>30</sup> en el cual todos los espines están apareados se llama estado singlete y no tiene lugar un desdoblamiento del nivel de energía cuando la molécula se expone a un campo magnético. El estado fundamental para el radical libre, por otro lado, es un estado doblete, el electrón desapareado puede tomar dos orientaciones en un campo magnético.

Cuando uno de los electrones de una molécula es excitado a un nivel de energía superior, da lugar a un estado singlete o un triplete. En el estado excitado singlete, el espín del electrón promocionado está todavía apareado con el electrón del estado fundamental, sin embargo, en el estado triplete los espines de los electrones se han desapareado y están por tanto paralelos. Estos estados pueden representarse como sigue, donde las flechas representan la dirección del espín



El tiempo de vida medio de un estado excitado triplete puede oscilar desde  $10^{-4}$  s a varios segundos, mientras que el tiempo de vida medio es de  $10^{-5}$  a  $10^{-8}$  s para un estado excitado singulete. Además, la excitación inducida por radiación de una molécula en el estado fundamental a un estado excitado triplete tiene muy poca probabilidad de que tenga lugar, y los picos de absorción debidos a este proceso son varios órdenes de magnitud menos intensos que las transiciones análogas singulete/singulete.

Las diferencias entre el singulete y el triplete son diferencias en el espín del electrón,  $S$ . Todos los electrones tiene un espín  $S$  igual a  $\pm \frac{1}{2}$ . Los señalamientos de las flechas a menudo usados para denotar el espín ( $\uparrow\downarrow$ ) provienen de la regla de la mano derecha. El espín  $S$  puede ser denotado como  $+\frac{1}{2}$  ó  $-\frac{1}{2}$ .

Una molécula poliatómica normal en estado fundamental  $S_0$ , usualmente tiene un número igual de electrones con espines apareados. Por lo tanto, este es un electrón con  $S = +\frac{1}{2}$  y uno con  $S = -\frac{1}{2}$ . La multiplicidad es un término empleado para expresar el momento orbital angular de un estado dado y está relacionado con el espín por la ecuación

$$M = 2S + 1$$

Así, cuando todos los electrones están apareados,  $S = 0$ , y la multiplicidad es igual a 1. Esto es llamado estado electrónico singulete. Cuando el espín de un electrón simple es invertido, la molécula por sí misma se encuentra con dos electrones desapareados y  $S = 1$  y la multiplicidad es 3. Este estado electrónico es llamado triplete.

La relación entre longitud de onda, energía y color se muestra en la tabla 2.1

Los fotones en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético tienen energías de 35 a 145 kcal/mol y provocan transiciones electrónicas.

Más fotones energéticos causan fotodescomposición, más bien que transiciones electrónicas. Menos fotones energéticos tienen energía suficiente para causar una transición vibracional o rotacional

TABLA 2.1. RELACIÓN DE LONGITUD DE ONDA, ENERGÍA Y COLOR<sup>30</sup>.

Región	Longitud de onda (nm)	Energía (Kcal/mol)	Color
Ultravioleta	200	143.0	--
	Lejano	250	114.5
	Cercano	300	95.4
		350	82.0
Visible	380	75.5	Violeta
	400	71.5	Violeta
	450	63.8	Azul
	500	57.3	Azul-Verde
	550	52.1	Verde
	600	47.7	Naranja
	650	44.1	Rojo
	700	40.9	Rojo
	750	38.2	Rojo
Infrarrojo	780	36.7	--
	Cercano	800	--

Cuando sobre una molécula choca un quantum de luz éste es absorbido en casi  $10^{-15}$  s, y una transición a un estado electrónico muy bajo toma lugar. Esta absorción de radiación es altamente específica, y la radiación de una energía particular es absorbida solamente por una estructura característica. El electrón es elevado a un estado singulete excitado superior,  $S_1$ ,  $S_2$ , etc. Estas transiciones fundamentales a singulete son responsables del espectro de absorción ultravioleta y visible observado por las moléculas. Las transiciones de absorción usualmente se originan en el nivel vibracional más bajo del estado electrónico fundamental.

La molécula puede consumir en el estado excitado  $10^{-4}$  s, alguna energía en exceso del nivel energético vibracional más bajo es rápidamente disipada. El nivel vibracional más bajo ( $\nu=0$ ) del estado singulete excitado S se alcanza, si todo el exceso de energía no es disipado por colisiones con otras moléculas, entonces el electrón

---

regresa al estado electrónico fundamental, con la emisión de energía. Este fenómeno es llamado fluorescencia.

Porque algunas energías están perdidas en el breve periodo antes de que la emisión pueda ocurrir, la energía emitida (fluorescencia) es de más larga longitud de onda que la energía que fue absorbida.

### 2.2.5. El espectro de emisión y el espectro de excitación.

Muchas moléculas fluorescentes<sup>29</sup> tienen dos espectros característicos: el espectro de excitación (la eficiencia relativa de diferentes longitudes de onda de radiación excitada a causa de fluorescencia) y el espectro de emisión (la intensidad relativa de la radiación emitida a diferentes longitudes de onda).

Los espectros de excitación se obtienen midiendo la intensidad luminiscente a una longitud de onda fija mientras se varía la longitud de onda de excitación. Los espectros fluorescentes y fotoluminiscentes, por otro lado, implican excitación a una longitud de onda fija mientras se registra la intensidad de emisión como función de la longitud de onda

La fotoluminiscencia normalmente tiene lugar a longitudes de onda más largas que la longitud de onda de excitación. Además, las bandas fosforescentes se encuentran generalmente a longitudes de onda más altas que las bandas de fluorescencia, ya que en la mayoría de los casos el estado excitado triplete tiene menor energía que el correspondiente estado singulete. De hecho, la diferencia de longitud de onda entre el triplete y singulete da una medida correcta de la diferencia de energía entre los estados excitados singulete y triplete. La forma del espectro de excitación debería ser idéntico con el espectro de absorción de la molécula e independiente de la longitud de onda a la cual es medida.

### 2.2.6. Electroluminiscencia.

La electroluminiscencia<sup>20</sup> es una emisión de luz de un átomo excitado. Una de las formas más comunes es la fotoluminiscencia en la cual el proceso de excitación involucra

---

---

absorción de luz por una molécula. En electroluminiscencia, los procesos de excitación son reacciones electroquímicas. De este modo, la energía eléctrica es transformada a luz.

### 2.2.6.1 Materiales poliméricos empleados en dispositivos electroluminiscentes.

La electroluminiscencia en materiales poliméricos se conoce desde 1960, no obstante se comenzó a explorar hasta principios de 1980 después de la invención de la *celda multicapa por Tang y Vanslyke*<sup>18</sup>. En esta celda, la luminiscencia excede las 1000  $\text{cd/m}^2$  al aplicar un potencial de 10 volts obteniendo una eficiencia cuántica de 1 % fotón/electrón. Actualmente estos dispositivos exhiben luminiscencias por encima de las 100 000  $\text{cd/m}^2$  en algunos casos<sup>19</sup>.

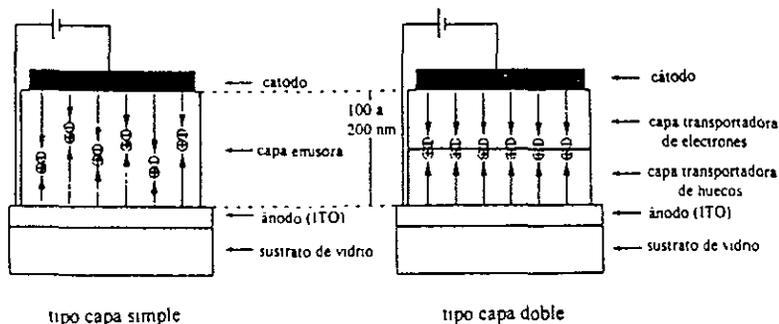
El mecanismo que opera en estos dispositivos se conoce como inyección, en el cual, los electrones (en forma de radicales aniones) y huecos (radicales cationes), que son transportados por medio de ciertos materiales, se inyectan en una capa emisora orgánica para recombinarse allí. No obstante, es necesario que los materiales de los componentes posean propiedades tanto de transporte como fluorescentes

Para alcanzar una buena eficiencia, se han propuesto varias estructuras de celda. Una de las más comunes es la celda del tipo doble capa, que consta de 2 capas de materiales con diferentes propiedades de transporte, una transporta huecos, mientras la otra transporta electrones.

En este sistema se inyectan electrones y huecos de los electrodos a las capas orgánicas correspondientes. La combinación de los transportadores tiene lugar cerca de la interfase entre las dos capas orgánicas. Como la capa transportadora de huecos alberga electrones y la de electrones alberga huecos, los transportadores se confinan a la capa orgánica maximizando la eficiencia de combinación.

Otro tipo de celda es la de tipo simple que consta de una sola capa orgánica. En este caso la capa emisora transporta tanto electrones como huecos, de manera que la combinación tiene lugar en la capa emisora con alta eficiencia<sup>23</sup> (Figura 2.2).

---



ITO Siglas en inglés de Indio, Estaño y Oxido material (óxido de indio y óxido de estaño) del que está hecho el ánodo de la celda

Figura 2.2. Esquema de celda. Tipos capa simple y doble capa.

Para un material emisor transportador de electrones, la capa transportadora de huecos debe insertarse entre la capa emisora y el ánodo. Existen varios materiales poliméricos que se utilizan como transportadores de huecos, donde el más conocido es el polivinilcarbazol (PVK). Otros polímeros empleados son: poli(metilfenilsilano) (PMPS), poli(4-difenilamino estireno) (PVTPA), polidisulfuro de carbono [poli(CS<sub>2</sub>)] y polifosfaceno entre otros.

Los polímeros conjugados por su parte se emplean como emisores transportadores de electrones dada su conductividad y se usan en su estado no dopado para conservar sus propiedades fluorescentes, el primer polímero aplicado fue el poli(p-fenilenvinileno) (PPV).<sup>20</sup>

Otra opción son los polímeros molecularmente dopados (PMD), que son disoluciones sólidas de materiales transportadores en polímeros, donde el transporte puede controlarse de acuerdo al potencial aplicado. Estos sistemas ofrecen ciertas ventajas para la fabricación de dispositivos del tipo capa simple. Uno de los primeros fue el PVK como polímero base, dopado con un derivado del oxadiazol como agente transportador de electrones.<sup>24</sup>

# C A P Í T U L O III

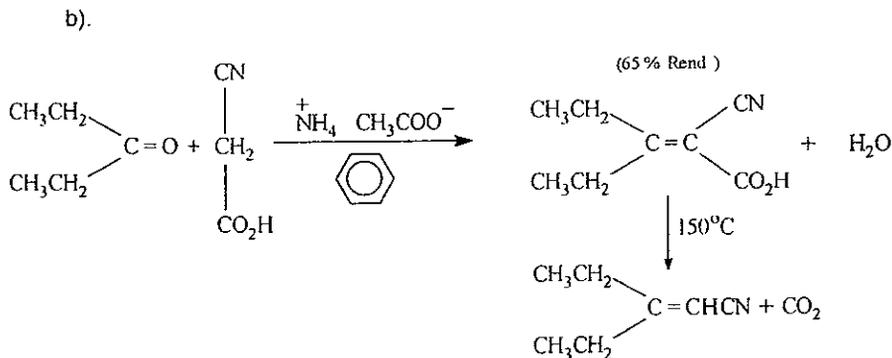
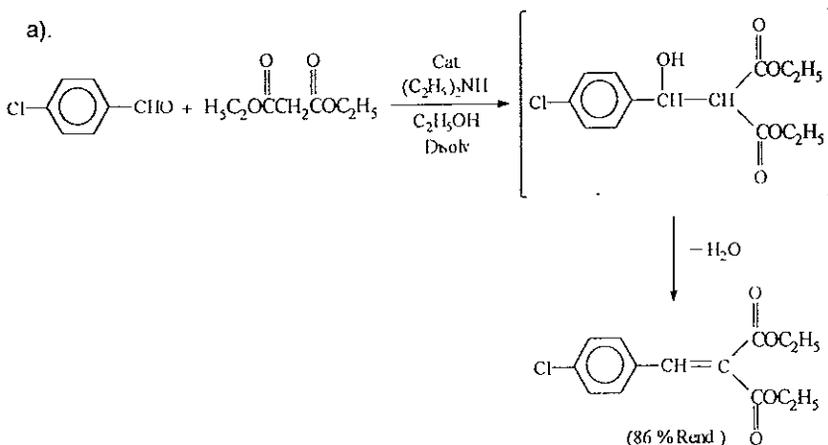
### 3. GENERALIDADES.

#### 3.1 Reacciones utilizadas en la síntesis de los monómeros.

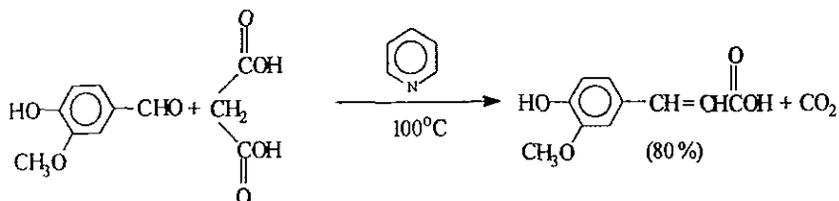
Durante la síntesis de los monómeros, se requirió de varios tipos de reacciones. A continuación se presentan las más importantes utilizadas.

##### 3.1.1 Condensación de Knoevenagel.<sup>31,32</sup>

Los compuestos con metilenos activos producen reacciones de condensación con aldehídos y cetonas que se conocen como condensación de Knoevenagel. Estas condensaciones son catalizadas por bases muy débiles, generalmente. A continuación se presentan dos ejemplos de este tipo de reacción:



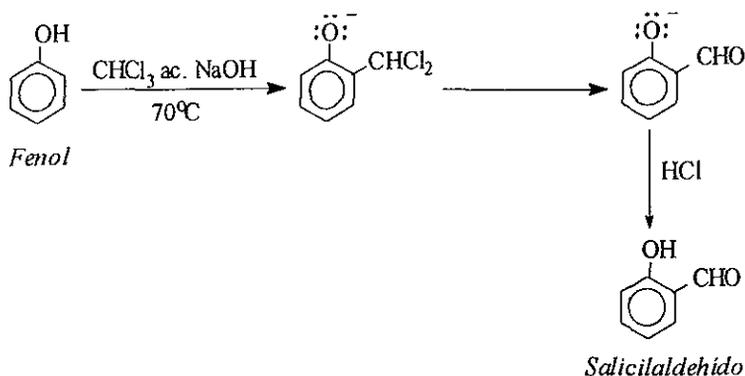
Cuando las condensaciones de Knoevenagel se llevan a cabo con ácido malónico, por lo general la descarboxilación es espontánea. (Algunas veces estas reacciones se conocen como la modificación de Doebner de la condensación de Knoevenagel).



### 3.1.2 Reacción de Reimer-Tiemann.<sup>33, 34, 35</sup>

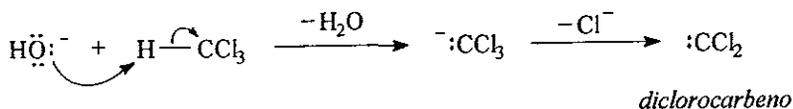
El tratamiento de un fenol con cloroformo e hidróxido acuoso introduce un grupo aldehído  $-CHO$ , a un anillo aromático, generalmente en posición *orto* con respecto al  $-OH$ . Esta reacción es conocida como reacción de Reimer-Tiemann.

En la reacción de Reimer-Tiemann el cloroformo y el ión hidróxido son usados para formular el anillo aromático. El método es usado solo para fenoles y compuestos heterocíclicos. Esta reacción se lleva a cabo en medio básico. Las conversiones son generalmente bajas, rara vez mayores a 50 %. El grupo entrante es *orto*, a menos que ambas posiciones *orto* estén ocupadas, en ese caso el ataque es *para*.

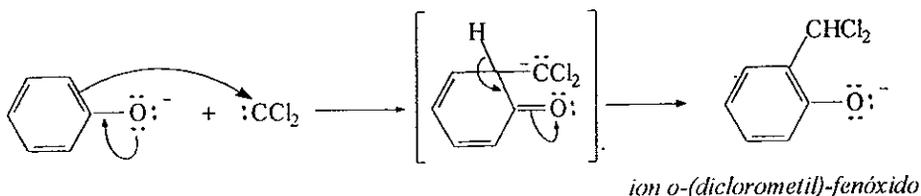


La reacción de Reimer-Tiemann involucra una sustitución electrofílica sobre el altamente reactivo anillo fenólico.

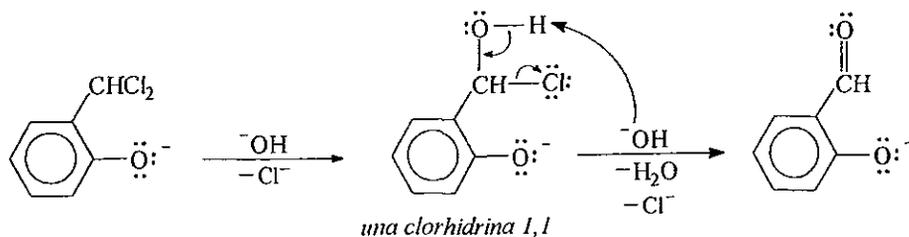
El primer paso de esta reacción es la formación del dicloro-carbeno, intermediario muy reactivo, por acción de la base sobre el cloroformo



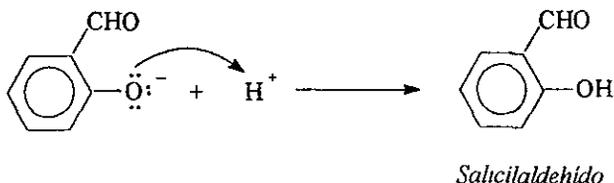
El átomo de carbono en  $\text{:CCl}_2$  contiene sólo seis electrones de valencia; o sea que,  $\text{:CCl}_2$  puede actuar como un electrófilo en la sustitución aromática.



El ión (diclorometil) fenóxido contiene dos cloros en una posición bencílica. Los halogenuros bencílicos sufren reacción rápida  $\text{S}_{\text{N}}1$  (Sustitución Nucleofílica Unimolecular) ó  $\text{S}_{\text{N}}2$  (Sustitución Nucleofílica Bimolecular) con  $\text{OH}^-$ . El compuesto diclorado sufre una sustitución que produce una 1,1-clorhidrina inestable que subsecuentemente pierde  $\text{H}^+$  (con la base) y  $\text{Cl}^-$ .



El salicilaldehído se obtiene al acidificar la disolución alcalina.



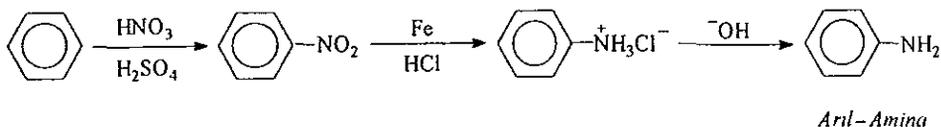
### 3.1.3 Síntesis de las aminas.<sup>26</sup>

Los métodos de preparación de las aminas se dividen en tres categorías generales

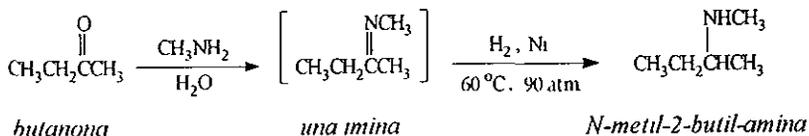
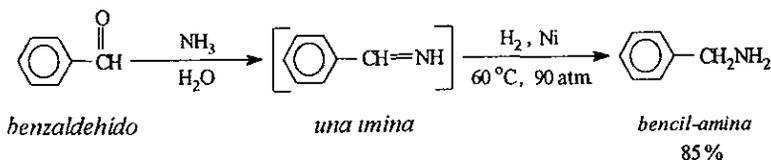
#### a). Síntesis por reducción.

Las reacciones de reducción proporcionan a menudo síntesis convenientes de aminas.

Las aril-aminas pueden ser preparadas mediante la nitración de compuestos aromáticos seguida por la reducción del grupo nitro. Para esta reacción se emplea comúnmente una mezcla de limaduras de hierro y HCl concentrado como agente reductor. Debido a que la reacción ocurre en ácido, el producto es una amina protonada. El tratamiento subsiguiente con bases libera la amina misma.



En la aminación reductiva, reacción que convierte cetonas o aldehídos en aminas primarias, se trata el compuesto carbonílico con amoníaco o con una amina primaria para formar la imina en presencia de hidrógeno y un catalizador. El grupo imino  $C = N$  se hidrogena catalíticamente como lo hace un grupo  $C = C$  o  $C = O$ .



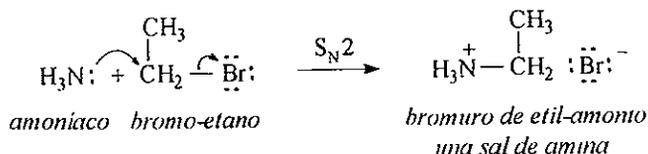
La aminación reductiva es un buen método para preparar una amina con un grupo alquilo secundario  $\text{R}_2\text{CHNH}_2$

## b). Síntesis por reacciones de sustitución.

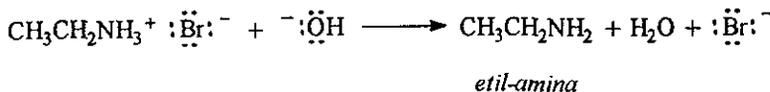
### 1). Reacción de aminas con halogenuros de alquilo.

La molécula de amoníaco o de cualquier amina tiene un par de electrones no compartidos y puede actuar como un nucleófilo en una reacción de sustitución con un halogenuro de alquilo. La reacción de un nitrógeno nucleofílico es semejante a la de cualquier otro nucleófilo con  $\text{RX}$ . El producto de la reacción con amoníaco o una amina es una sal de amina, que da la amina libre por tratamiento con una base como  $\text{NaOH}$ .

Reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$ :

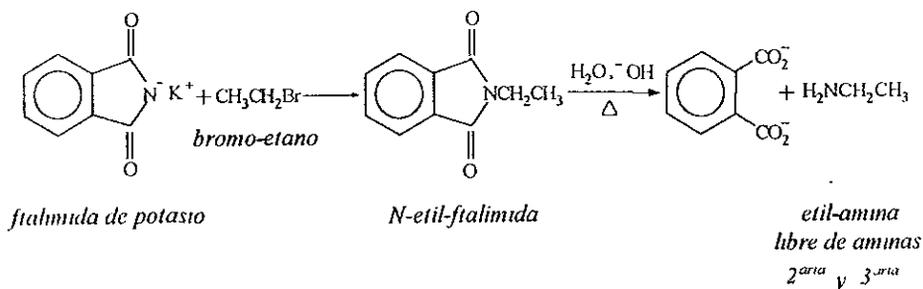


Tratamiento con base:



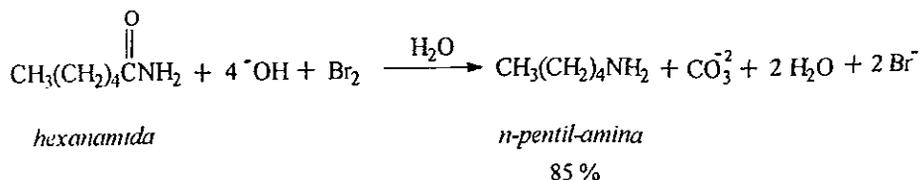
## 2). Síntesis de Gabriel con ftalimida.

La síntesis de Gabriel con ftalimida es un proceso que permite obtener aminas primarias no contaminadas con secundarias y terciarias. El primer paso en la reacción es una sustitución  $\text{S}_{\text{N}}2$  en la que se usa el anión de la ftalimida como nucleófilo. La amina se obtiene posteriormente por hidrólisis de la ftalimida sustituida resultante.



## c). Trasposición de amidas.

Cuando se trata una amida no sustituida ( $\text{RCONH}_2$ ) con una disolución alcalina acuosa de bromo, se produce una transposición que da lugar a una amina. Esta reacción se denomina proceso de **transposición de Hofmann**. El grupo carbonilo de la amida se pierde como  $\text{CO}_3^{2-}$ , en consecuencia, la amina resultante tiene un átomo de carbono menos que la amida de partida.



### 3.2 Polímeros y polimerización.

La materia está constituida por moléculas que pueden ser de tamaño normal o moléculas gigantes llamadas polímeros. Los polímeros se producen por la unión de cientos o miles de moléculas pequeñas llamadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. A la reacción por medio de la cual se unen dichos monómeros se le denomina reacción de polimerización. Cuando un polímero contiene un pequeño número de unidades estructurales usualmente se llama oligómero.

Un compuesto macromolécula está formado por una mezcla de compuestos poliméricos homogéneos, donde la diferencia en la composición se debe a la presencia de diferentes grupos finales, ramificación ocasional, variación en la orientación de los monómeros, irregularidad en la secuencia de los diferentes tipos de monómeros (en copolímeros), y algunas otras irregularidades.

Un polímero regular es aquel que está formado del mismo tipo de monómeros, siendo cada monómero la unidad más pequeña repetida en la cadena polimérica.

Un homopolímero es aquel que está formado por moléculas (aparte de los grupos finales, uniones ramificadas, y otras irregularidades menores) de un mismo tipo.

Un copolímero está formado por moléculas químicamente diferentes que contienen unidades de dos o más tipos en una secuencia irregular.

Existen polímeros naturales de gran significación comercial como el algodón, formado por fibras de celulosa. La celulosa se encuentra en la madera y en los tallos de las plantas, y se emplea para hacer telas y papel. La seda es otro polímero natural muy apreciado y es una poliamida semejante al nylon. La lana, proteína del pelo de las ovejas, es otro ejemplo.

Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones muy variadas.

### 3.2.1 Copolímeros.

Por copolimerización<sup>36</sup> se entiende la polimerización conjunta de dos o varios monómeros

La copolimerización entre dos monómeros ha sido objeto de muchos estudios, mientras que la mezcla de tres o más compuestos polimerizables, provocan grandes dificultades debido al número de variables. El caso más general es el de dos monómeros.

El término copolímero se ha limitado en su empleo al campo de la polimerización vinílica, aunque parece propio considerar también como copolímeros algunos tipos de poliésteres, formados por dos ácidos carboxílicos y uno o dos glicoles y un ácido dicarboxílico, o incluso poliésteres con más ingredientes de polimerización que los citados.

### 3.2.2 Tipos de copolímeros.

Los copolímeros pueden dividirse en varios grupos de acuerdo a sus estructuras, (Figura 3.1) éstos son:

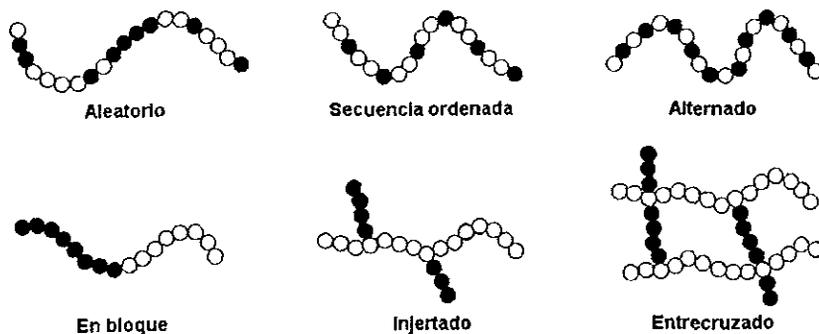


Figura 3.1. Presentación esquemática de los diferentes tipos de copolímeros.

- Copolímeros aleatorios.
- Copolímeros aleatorios con secuencia de distribución ordenada.
- Copolímeros alternados.
- Copolímeros en bloque.
- Copolímeros injertados.
- Copolímeros entrecruzados.

### 3.2.3 Clasificación de polímeros<sup>46</sup>.

Todos los polímeros pueden ser clasificados con base en las características de su procesamiento o al mecanismo de polimerización. Una clasificación más específica puede ser hecha con base en la estructura del polímero.

#### 3.2.3.1 Termoplásticos y termofijos.

Todos los polímeros pueden ser divididos en dos importantes grupos basados en su comportamiento térmico.

- a) Termoplásticos: son aquellos materiales que pueden suavizarse, procesarse y reprocesarse mediante la aplicación de temperatura y presión, lo que permite darles la forma deseada.
- b) Termofijos: son aquellos materiales que no se transforman con la aplicación de calor y presión, ya que tienen estructuras reticulares que no se modifican por estos medios. En consecuencia estos polímeros deben formarse durante el proceso de polimerización.

#### 3.2.3.2 Clasificación de polímeros con base en los mecanismos de polimerización.

Durante las décadas de los años veinte y treinta Wallace Carothers<sup>44</sup>, pionero en la industria de los polímeros, clasificó inicialmente a los polímeros en:

- a) Condensación-adición. Se enfoca en la composición y estructura del polímero principalmente.
-

---

b) **Etapa-cadena.** Se analizan los mecanismos de reacción.

Los polímeros por condensación se forman a partir de monómeros polifuncionales que reaccionan eliminando pequeñas moléculas (tales como el agua) en cada paso.

Los polímeros en adición son aquellos que se forman sin pérdida de pequeñas moléculas. La mayoría de los polímeros en adición están formados por la polimerización de monómeros que contienen dobles enlaces. Sin embargo, esta clasificación hecha por Carothers mostró excepciones y por lo tanto surgieron otras clasificaciones sobre la base de la estructura química.

### 3.2.3.3 Clasificación de polímeros con base en su estructura.

Los polímeros pueden ser clasificados con base en su estructura<sup>44</sup> (Figura 3.2) en lineales, ramificados o reticulados.

Los polímeros lineales son aquellos en los cuales las moléculas de monómeros están unidas en forma continua.

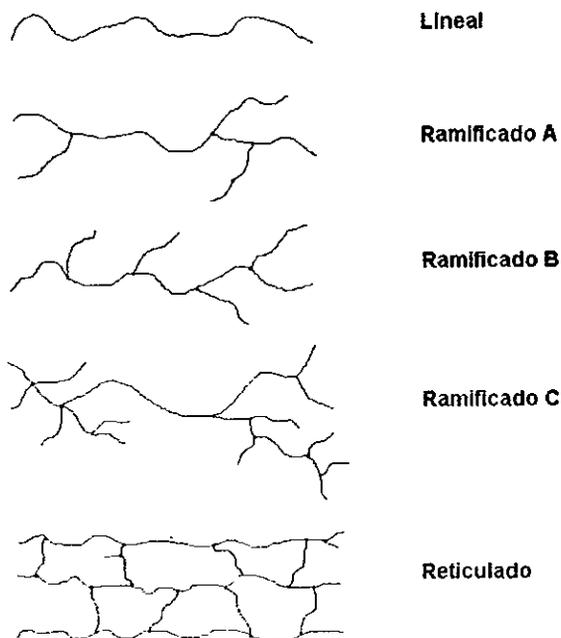
Los polímeros ramificados son aquellas macromoléculas en las cuales existen extensiones laterales de moléculas monoméricas, produciéndose de esta forma varios puntos centrales de ramificación a lo largo de la cadena del polímero.

Existen diferentes tipos de polímeros ramificados.

- a) Ramificaciones largas.
- b) Ramificaciones cortas.
- c) Ramificaciones dendríticas (existen ramificaciones dentro de las mismas).

La gran mayoría de las propiedades de los polímeros se deben a la presencia de ramificaciones en la cadena principal del polímero.

---



**Figura 3.2. Estructura de los Polimeros.**

El cambio de propiedades más significativo ocasionado por las ramificaciones es la disminución de la cristalinidad, es decir, que los polímeros ramificados no se empaquetan en una celda cristalina como sucede en los polímeros lineales.

Cuando las moléculas del polímero se unen unas con otras, nos referimos a polímeros reticulados o entrecruzados, de red tridimensional o de gel. La reticulación puede llevarse a cabo durante el proceso de polimerización por el uso de monómeros apropiados. Esto también se puede presentar después de la polimerización por reacciones químicas.

### 3.2.4 Clasificación de polimerizaciones<sup>44</sup>.

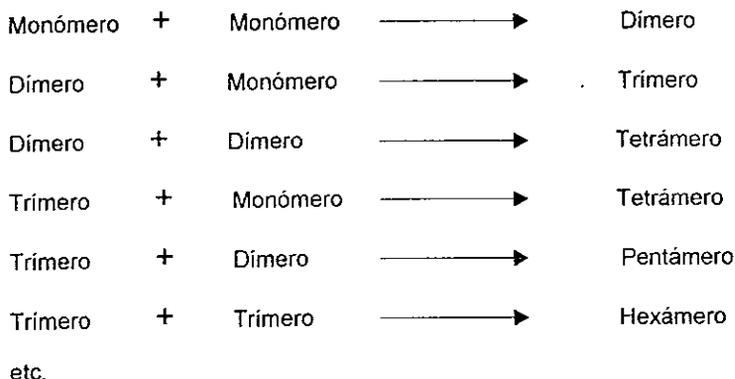
En 1953 Flory enfatizó la importancia del mecanismo de reacción por medio del cual se construye el polímero.

Las polimerizaciones se clasifican de acuerdo a su mecanismo de reacción en:

- 1). Polimerización por etapas.
- 2). Polimerización en cadena.

La diferencia encontrada entre estos dos mecanismos, es el tiempo requerido para completar el crecimiento total de las moléculas del polímero.

En una polimerización por etapas el tamaño de la molécula del polímero aumenta a una tasa baja llevándose a cabo esta formación de la siguiente manera:



Y así sucesivamente hasta formar una gran molécula de polímero, pudiendo reaccionar entre sí cualquiera de las dos especies a lo largo de la polimerización.

En cambio, en una polimerización en cadena el crecimiento de la molécula se produce casi inmediatamente después de iniciada la reacción. Las polimerizaciones en cadena requieren de un iniciador que produzca una especie iniciadora R con un centro activo, este centro puede ser un radical libre, un catión o anión. La polimerización ocurre por la propagación del centro activo y la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómero.

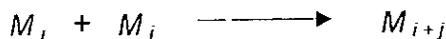
El monómero solo puede reaccionar con el centro activo.

Esta polimerización tiene la particularidad de obtener polímeros de alto peso molecular así como altos porcentajes de conversión.

### 3.2.5 Policondensación<sup>38</sup>.

Las reacciones de policondensación consisten en la unión de moléculas polifuncionales por reacciones comunes de esterificación o amidación, principalmente. Se efectúan con eliminación de una molécula, que generalmente es agua, pero que puede ser un hidrácido, amoníaco u otro compuesto.

Las reacciones de policondensación se producen por simple calentamiento o por la acción de los mismos catalizadores empleados para las reacciones análogas entre moléculas monofuncionales. Consisten en una serie de reacciones entre una cadena en crecimiento y una molécula pequeña, o entre dos cadenas en crecimiento, y se pueden representar por el esquema general

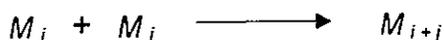


$i$  y  $j$  pueden variar desde la unidad a valores muy grandes.

Más que reacciones de polimerización son reacciones en cadena que se desarrollan rápidamente y reaccionan por etapas en donde las moléculas crecen todas progresivamente y en conjunto. La interrupción de una reacción de policondensación muestra la presencia de macromoléculas cuyo grado de polimerización aumenta continuamente con el grado de avance de la reacción.

Todas las moléculas puesta en juego participan prácticamente en la reacción de policondensación desde su principio y el peso molecular de las macromoléculas podría alcanzar teóricamente un valor extremadamente grande, función únicamente de la duración de la reacción y del desplazamiento de los equilibrios de eliminación, por ejemplo del agua formada.

Teóricamente, se puede incluso concebir que al final el medio reaccionante no contiene más que una sola macromolécula, si se supone con Flory que todas las reacciones:



Tienen la misma constante de velocidad cualquiera que sea el valor de  $i$  y  $j$ , lo que esta prácticamente comprobado cuando los valores  $i$  y  $j$ , pasan de algunas unidades. En algunos casos parece, sin embargo, que haya disminución de la reactividad de los grupos funcionales que llevan las macromoléculas cuando su grado de policondensación se hace extremadamente grande, por consiguiente es preciso considerar que el componente que se elimina en el curso de la reacción, por ejemplo, el agua, tiene cada vez más dificultad para separarse del medio cuya viscosidad crece rápidamente cuando el grado de polimerización aumenta, lo que limita los equilibrios de policondensación, la presencia de impurezas monofuncionales o de moléculas polifuncionales en exceso limita también el grado de policondensación.

Las reacciones de policondensación se efectúan con la eliminación de un compuesto químico, y la composición centesimal del polímero difiere de la de los monómeros o de la mezcla de moléculas pequeñas que constituyen el sistema inicial

Hay que señalar que la policondensación de moléculas bifuncionales engendra macromoléculas lineales, mientras que la presencia de moléculas trifuncionales o polifuncionales conduce a la formación de una red macromolecular tridimensional.

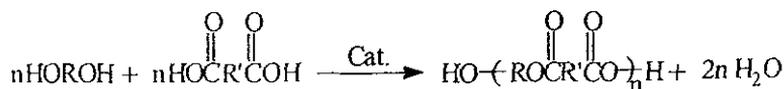
### 3.2.6 Síntesis de poliésteres.

Las reacciones de poliesterificación fueron estudiadas extensamente por Carothers desde sus trabajos iniciales con polímeros; desde entonces, el campo se ha ido ampliando tanto más, cuantas patentes se han desarrollado industrialmente. En general se pueden obtener por cualquier método que pueda aplicarse a un éster ordinario, teniendo en cuenta las restricciones usuales que se utilizan en la preparación de polímeros. El producto de la reacción debe dar un polímero con alto rendimiento y sin estar contaminado del éster inicial, con estos dos factores siempre presentes, podemos

establecer como métodos más generales para la obtención de poliésteres las siguientes reacciones.

a). Esterificación directa.

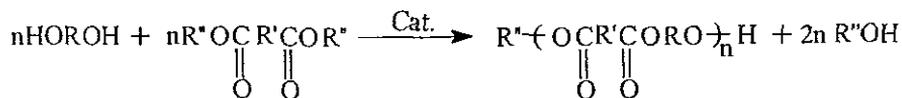
Mientras no existan problemas de solubilidad esta reacción se realiza con normalidad; el agua que se forma en la reacción debe eliminarse continuamente y también se debe cuidar el control de la temperatura, con objeto de que no se produzca la hidrólisis del éster; el problema práctico surge de la eliminación del agua de la masa viscosa del polímero. El catalizador no deberá ser tan activo como para originar la formación de un éster a partir de dos unidades del glicol, porque esta reacción secundaria destruirá las proporciones estequiométricas de los grupos reaccionantes y será causa de introducción de una nueva unidad monomérica en la cadena y como consecuencia alguna irregularidad casual que implica un punto de fusión más bajo y propiedades diferentes a las del verdadero polímero del glicol utilizado.



b). Transesterificación.

Este proceso, con frecuencia da buenos resultados; así ácidos insolubles pueden llegar a ser solubles, el catalizador de la reacción es ordinariamente una sal básica, y entre éstas se utilizan, con frecuencia, alcoholatos de sodio, magnesio, aluminio y litio. Esto no quiere decir que no pueda hacerse uso de otro tipo de catalizador.

En la reacción que se efectúa una esterificación y transesterificación es muy importante tener en cuenta la proporción de los reactivos; prácticamente se utiliza con frecuencia un exceso de glicol al principio y se elimina posteriormente por destilación para lograr una proporción que permita solo la formación de polímeros de alto peso molecular.



### 3.2.7 Polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMAA) de cicloalquenos.<sup>26, 27</sup>

La palabra metátesis viene del griego ( μεταθεσις ), y significa transposición o intercambio de dobles enlaces en alquenos y cicloalquenos.

La polimerización de cicloalquenos por metales de transición puede llevarse a cabo por medio de dos rutas Figura 3.2.1:

- 1.- Polimerización por apertura de anillo sin cambiar la insaturación.
- 2 - Polimerización por doble enlace (polimerización por adición).

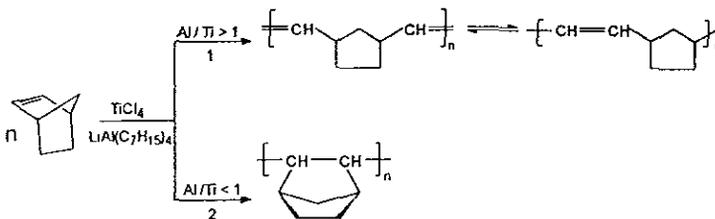


Figura 3.2.1. Rutas de polimerización de cicloalquenos.

El primer trabajo reportado fue de Truett y sus colaboradores teniendo como resultados de polimerización de norborneno usando el catalizador típico de Ziegler-Natta  $TiCl_4$ - $LiAl(C_2H_5)_4$ , que mostró que la dirección de la polimerización de norborneno depende de la relación entre los componentes del catalizador.

En el caso cuando la polimerización se desarrolla con una relación molar de  $Al/Ti$  mayor a uno produce polinorborneno que contiene dobles enlaces (ruta 1), cuando la relación es menor que uno se forman unidades de cadenas cíclicas (ruta 2).

Durante los últimos 30 años, la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMAA) de cicloalquenos ha recibido más atención que la polimerización por adición de estos monómeros

La polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMAA) de cicloalquenos es una nueva ruta en el uso de catalizadores por coordinación. Esta reacción hace posible la producción de muchos materiales poliméricos que no pueden ser preparados por Ziegler-Natta y otros métodos de polimerización comunes. La PMAA de cicloalquenos bajo la acción de sistemas catalíticos homogéneos procede a muy altas relaciones a temperatura ambiente, llevando a cabo la formación de polímeros de alto peso molecular (polialquénámeros) reteniendo la insaturación de los monómeros iniciales. Por ejemplo, la PMAA de ciclopenteno de bajo costo lleva a la formación de polipentenámero cis o trans dependiendo del catalizador y las condiciones de reacción

El cis-polipentenámero (figura 3.2.2) tiene buenas características a bajas temperaturas, y el trans-pentenámero es comparable con el hule natural.

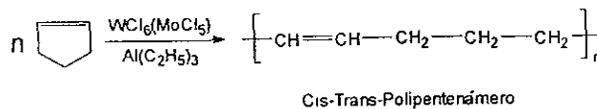


Figura 3.2.2. Polimerización vía metátesis del ciclopenteno.

La PMAA de norborneno, ciclopenteno, cicloocteno y dodeceno depende de la relación de las estructuras cis y trans, produciendo polialquénámeros amorfos o cristalinos

Un polímero que ha recibido mucha atención en la literatura es el polinorborneno el cual puede ser fácilmente formado vía polimerización (Figura 3.2.3) por apertura de anillo del norborneno (biciclo [2,2,1]-2-hepteno) con catalizadores de metátesis

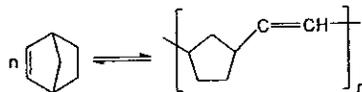


Figura 3.2.3. Polimerización de norborneno vía metátesis.

Copolímeros perfectamente alternados pueden ser producidos de cicloalquenos sustituidos. Por ejemplo, la metátesis de 5-metilcicloocteno (Figura 3.2.4) da un polímero que puede ser considerado como un copolímero regular de butadieno, eteno y propeno:

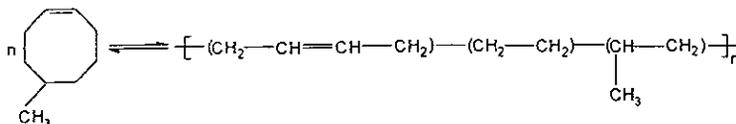


Figura 3.2.4. Polimerización vía metátesis de 5-metilcicloocteno.

Los dienos cíclicos y los polienos pueden experimentar metátesis en la presencia de un catalizador apropiado. El 1-metil-1,5-octadieno produce un polímero el cual es equivalente a un copolímero regular de isopreno y butadieno (Figura 3.2.5) (> 97% perfectamente alternado), mientras que la copolimerización convencional de esos dos monómeros produce polímeros que contienen secuencias casuales de las unidades monoméricas

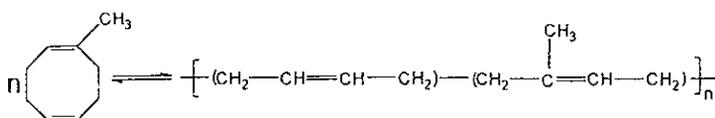
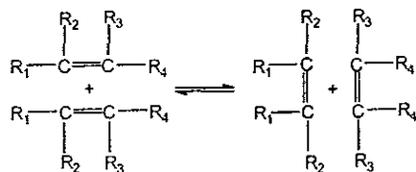


Figura 3.2.5. Polimerización vía metátesis de 1-metil-1, 5-octadieno.

Varios tipos de hidrocarburos insaturados pueden experimentar metátesis por contacto con el catalizador apropiado. Un breve estudio se da a continuación y puede ilustrar la visión potencial de la metátesis de alquenos.

### 3.2.7.1 Metátesis de alquenos acíclicos.

Ambos alquenos terminales e internos pueden experimentar metátesis que corresponde a la ecuación (3.1), donde R representa un grupo alquil o hidrógeno.



(3.1)

La molécula reactante del alqueno necesita ser diferente. Cuando dos alquenos diferentes reaccionan entre ellos el término "cometátasis" (o metátasis cruzada) se utiliza. La metátasis de moléculas idénticas se refiere algunas veces a "metátasis misma". Se puede notar que la metátasis de alquenos es una reacción reversible.

Para alquenos acíclicos simples la diferencia de entalpía entre productos y reactivos es virtualmente cero, lo cual significa que la reacción es controlada por la entropía y el equilibrio en la concentración corresponde a la distribución estadística de los grupos alquilidos. Entonces, en la metátasis de 2-penteno la conversión en el equilibrio es cerca del 50%. Para substratos en los cuales los factores electrónicos o estéricos pueden ser importantes la distribución en el equilibrio puede no ser estadística. Generalmente, también la razón de equilibrio termodinámico de los componentes de los productos cis y trans son obtenidos, pero la estereoselectividad puede ser alcanzada.

El estudio más a fondo de las reacciones está en la heterogeneidad de los catalizadores de metátasis para propeno a eteno y 2-buteno, y la homogeneidad de los catalizadores de metátasis para 2-penteno a 2-buteno y 3-hexeno.

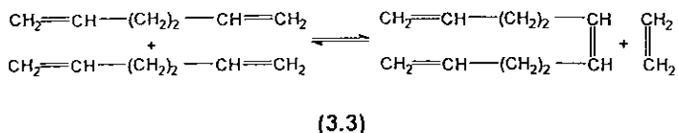
La metátasis de un  $\alpha$ -alqueno acíclico como reactante proporciona eteno y un alqueno interno simétrico (3.2).



(3.2)

Esto hace posible el producir, por ejemplo, 5-deceno de 1-hexeno, 7-tetradeceno de 1-octeno, etc. El equilibrio puede ser cambiado fácilmente a la derecha por la remoción continua del coproducto volátil eteno. El reverso de la reacción (3.2) es una reacción de cometátesis con eteno como uno de los reactantes, ésta es llamada "etenólisis" o "división de eteno" Por este camino, los  $\alpha$ -alquenos tienen un número impar de átomos de carbono que pueden ser preparados por parejas numeradas de alquenos lineales.

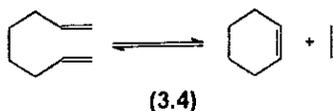
La reacción de metátesis no está limitada a mono-alquenos: dienos y polienos pueden también reaccionar. La metátesis de alquilidienos y polienos puede seguir una ruta inter o intra molecular. La reacción intermolecular de un  $\alpha,\omega$ -dieno da como resultado la formación de un trieno y eteno simétricos. Un ejemplo de la conversión de 1,5-hexadieno es (3.3):



En la práctica solamente polienos de bajo peso molecular se forman de  $\alpha,\omega$ -dienes, debido a la competencia entre la metátesis intramolecular y las reacciones intermoleculares. Es así como también el 1,4-pentadieno, y otros dienos conjugados pueden experimentar metátesis. Entonces el 2,4-hexadieno se convierte a 2-buteno y 2,4,6-octatrieno como productos primarios de la reacción de metátesis.

En química orgánica es bien conocido que los polienos en la mayoría de los casos fácilmente tienen reacciones de ciclización. Un ejemplo de metátesis seguida por ciclización es la reacción de butadieno sobre catalizadores de metátesis a altas temperaturas. El producto 1,3-ciclohexadieno, se puede obtener vía ciclización del producto primario de metátesis 1,3,5-hexatrieno.

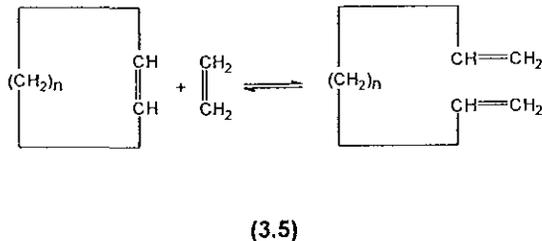
La metátesis intramolecular de un  $\alpha,\omega$ -dieno proporciona un eteno y un cicloalqueno. Un ejemplo es la reacción de 1,7-octadieno para producir ciclohexeno y eteno (3.4):



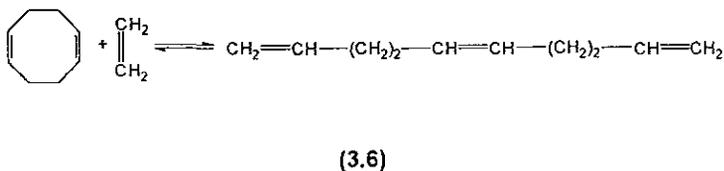
Donde la vía predominante inter o intramolecular depende de la estabilidad relativa de los productos cíclicos contra los lineales.

### 3.2.7.2 Cometáttesis de alquenos cíclicos y acíclicos.

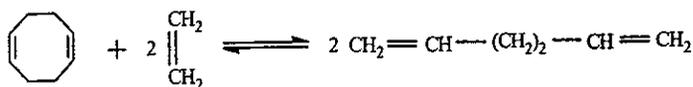
La cometáttesis entre un alqueno cíclico y un acíclico proporciona una ruta conveniente para ciertos compuestos poli-insaturados. Donde estos cicloalquenos son divididos a etenos para producir  $\alpha,\omega$  dienos que pueden ser utilizados como agentes de entrecruzamiento para polímeros. Por ejemplo, el 1,9-decadieno (3.5) puede ser obtenido por eteno separado de cicloocteno, el 1,13-tetradecadieno puede ser obtenido por



ciclodeceno y eteno, etc. Los trienos son sintetizados por etenólisis de cicloalquenos. Entonces el 1,5,9-decatrieno puede ser preparado por cometáttesis de 1,5-ciclooctadieno con eteno (3.6):



Si utilizamos un exceso de eteno además tiene lugar la división de etileno y se obtienen principalmente 1,5-hexadieno (3.7):



(3.7)

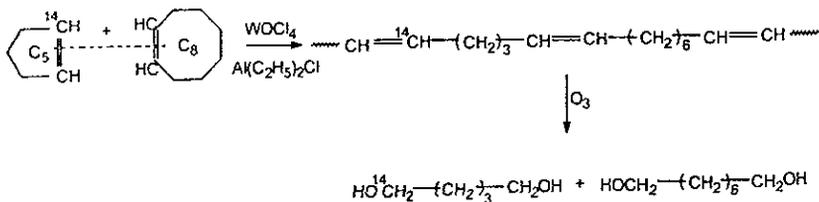
### 3.2.7.3 Mecanismo.

En los primeros años después del descubrimiento de la reacción de metátesis la pregunta fundamental fue cual enlace en el alqueno reactante es el que se rompe. Podemos considerar 2 opciones:

1.- División en el enlace C=C:

2.- División en el enlace adyacente al doble enlace C-C.

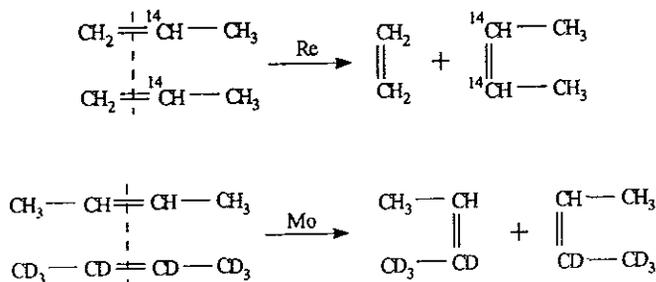
Como se muestra por el análisis del copolímero preparado por la copolimerización del ciclopenteno que contiene C<sup>14</sup> junto al doble enlace con cicloocteno utilizando el catalizador WOCl<sub>4</sub> en combinación con Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl que se lleva a cabo vía PMAA (3.8) lleva a la división del doble enlace C=C.



(3.8)

En el caso de alquenos lineales la reacción por metátesis tiene lugar por la división del doble enlace. La metátesis de propileno que contiene C<sup>14</sup> (3.9) produce dos

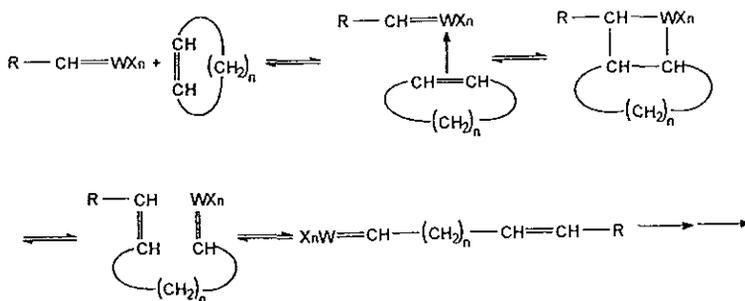
productos, etileno y 2-buteno. El eteno formado no muestra radioactividad, pero el 2-buteno muestra una radioactividad específica dos veces mayor que el propileno inicial. Cuando se lleva a cabo la reacción de 2-buteno con 2-deuterobuteno también la reacción de metátesis procede por la división del doble enlace.



(3.9)

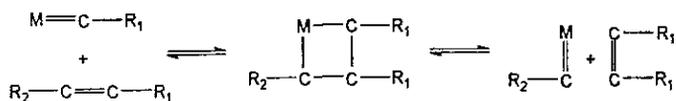
Con lo anterior podemos concluir que la reacción de metátesis se presenta solamente en la división del doble enlace y no en la división de enlaces simples. Esta conclusión fue determinante para poder entender la reacción de metátesis

Por eso ahora se acepta que los complejos de carbenos son intermedios clave como inicialmente lo propusieron Hensson y Chauvin. Ellos fueron los primeros en sugerir que los complejos de carbeno reaccionan con los cicloalquenos vía un metalciclobutano (3.10) de la siguiente forma:



(3.10)

En el caso de alquenos lineales (3.11) se lleva a cabo el mismo mecanismo como se muestra.



(3.11)

M = Metal de transición.

#### 3.2.7.4 Catalizadores.

Los catalizadores para metátesis pueden variar ampliamente, pero siempre contienen un metal de transición, el cual es empleado algunas veces en combinación con uno o más co-catalizadores. Los catalizadores típicos empleados para esta reacción son elaborados con W, Mo, Re, Ru y Ti como por ejemplo los haluros de tungsteno,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{WOCl}_4$ . También, existen sistemas de co-catalizadores que pueden ser compuestos organometálicos o ácidos de Lewis, tales como  $[\text{WCl}_6 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{AlCl}]$ ,  $[\text{TiCl}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{AlCl}]$ ,  $[\text{RuCl}_3 (\text{hidrato}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  entre otros

En el caso de co-catálisis, la estructura del polímero formado dependerá de la relación catalizador-co-catalizador empleada en la reacción. Por medio de éstas se pueden obtener estructuras de polímeros largas e insaturadas o estructuras cíclicas como en el caso de bicicloalquenos, siendo las estructuras cíclicas las más apropiadas para manifestar reacción de metátesis.

# C A P Í T U L O I V

#### 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

El desarrollo de nuevos compuestos genera constantemente la necesidad de técnicas que puedan proporcionarnos información cualitativa y cuantitativa de la estructura de dichos compuestos. La información obtenida puede emplearse para establecer las relaciones que existen entre las propiedades y la estructura.

El alcance de la caracterización puede ser relativamente estrecha o amplia, esto dependerá del grado de interés científico y comercial que se pretenda obtener.

A continuación se describen las técnicas de caracterización más usadas en síntesis orgánica y que para la realización de este trabajo fueron de gran utilidad.

##### 4.1 Espectroscopía.

Uno de los principales objetivos durante la etapa de experimentación en química orgánica es la de determinar la estructura de los compuestos en estudio para lo cual, se emplean herramientas tales como la espectroscopía. Esta técnica tiene como fundamento la interacción de energía radiante y la materia

Existen diferentes tipos de espectroscopía, sin embargo, para el interés de este trabajo las técnicas más útiles fueron las que se describen a continuación.

##### 4.1.1 Espectroscopía de infrarrojo (IR)<sup>39</sup>.

Actualmente la espectroscopía infrarroja es uno de los métodos más utilizados en la investigación de estructuras orgánicas y análisis de grupos funcionales, se aplica como una técnica analítica, cuantitativa y cualitativa.

En algunos casos, esta técnica puede detectar grupos funcionales, cuya presencia es imposible de determinar por ensayos químicos convencionales, y es posible advertir variaciones pronunciadas cuando la sustancia está contaminada con cantidades apreciables de impurezas de otras especies o de compuestos isómeros.

Es por lo anterior que la técnica de infrarrojo resulta útil para comprobar la identidad de materias primas en preparaciones orgánicas a gran escala y para el control

de procesos de producción continuos, como también se puede emplear para tener información acerca de las velocidades de reacción y constantes de equilibrio.

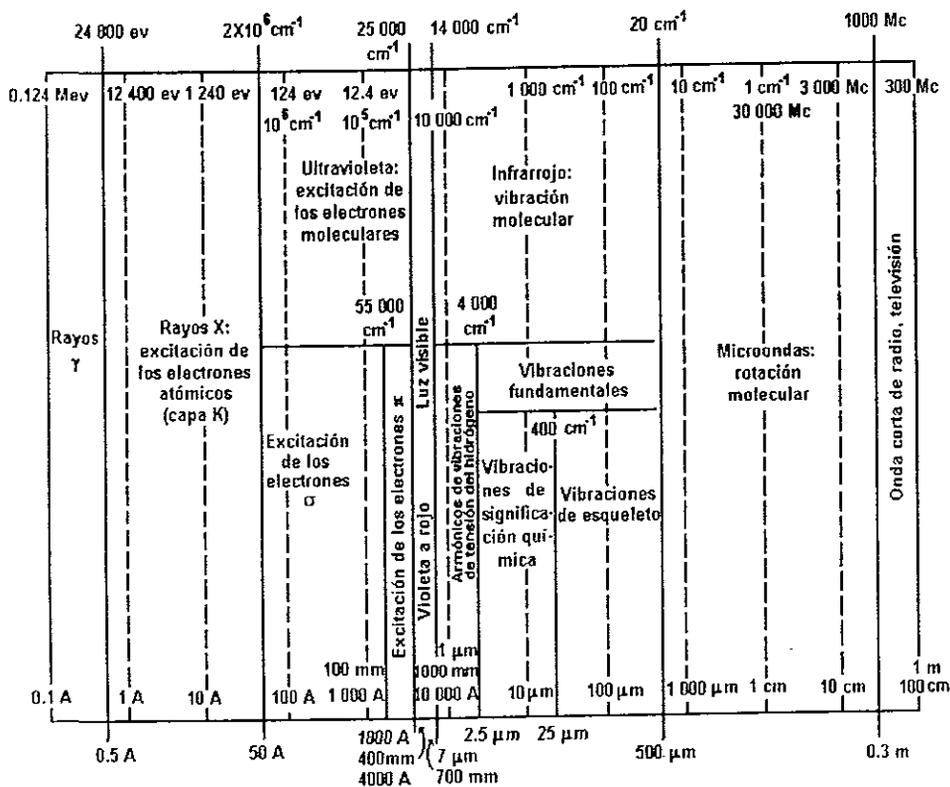


Figura 4.1.1. El espectro electromagnético.

La figura 4.1.1 resume las características más destacables del espectro electromagnético, e incluye las regiones de rayos X, ultravioleta-visible e infrarrojo. Como se puede observar, una gran parte del espectro magnético está en la región de infrarrojo y de ahí la importancia de esta técnica para el análisis químico.

Según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región de infrarrojo total puede dividirse de la siguiente forma:

Región	Intervalo de frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intervalo de longitudes de onda ( $\mu\text{m}$ )
Infrarrojo próximo (armónicos)	13300 - 4000	0.75 - 2.5
Rotación-vibración fundamental	4000 - 400	2.5 - 25
Infrarrojo lejano (Vibraciones de esqueleto)	400 - 20	25 - 500

Como se puede observar casi todos los compuestos absorben en la región infrarroja, en particular las sustancias orgánicas.

#### 4.1.1.1 Frecuencias características de grupo.

El espectro de infrarrojo o de reflectancia de un compuesto orgánico muestra un cierto número de bandas de absorción asociadas a ciertas unidades estructurales de la molécula. Por ejemplo, el grupo  $\text{CH}_2$  en un alcano como el pentano tiene vibraciones parecidas a las encontradas en un gran número de otras moléculas que tiene el grupo metileno formando parte de su estructura molecular.

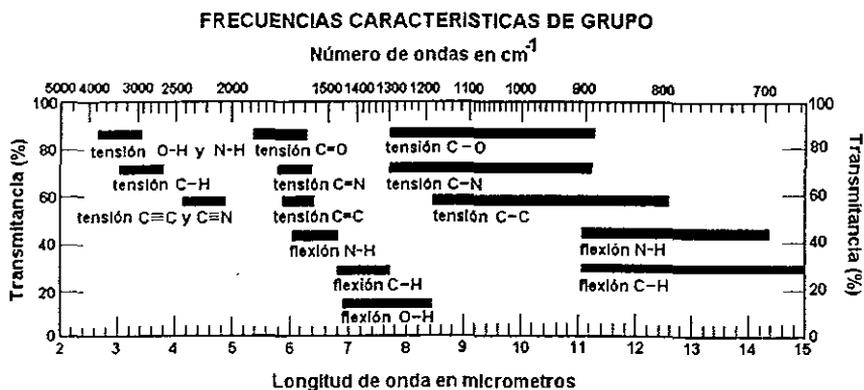


Figura 4.1.2. Correlaciones simples de vibraciones de grupo en las distintas regiones de absorción en el infrarrojo.

La figura 4.1.2 resume algunas de las correlaciones de grupos fundamentales más sencillas, y como se puede apreciar, las bandas de absorción de frecuencias superiores ( $5000$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $2$  a  $10\text{ }\mu\text{m}$ ) resultan de las vibraciones de tensión y flexión de grupos considerados como conjuntos diatómicos; por ejemplo, C-H, N-H, O-H, C=O, C=C, etc.

Es importante hacer notar que factores como el estado físico de la sustancia y las asociaciones intermoleculares (la solvatación o el enlace de hidrógeno) causan desplazamientos de las bandas y cambios en sus intensidades, por lo que se debe tener presente el método empleado para obtener el espectro.

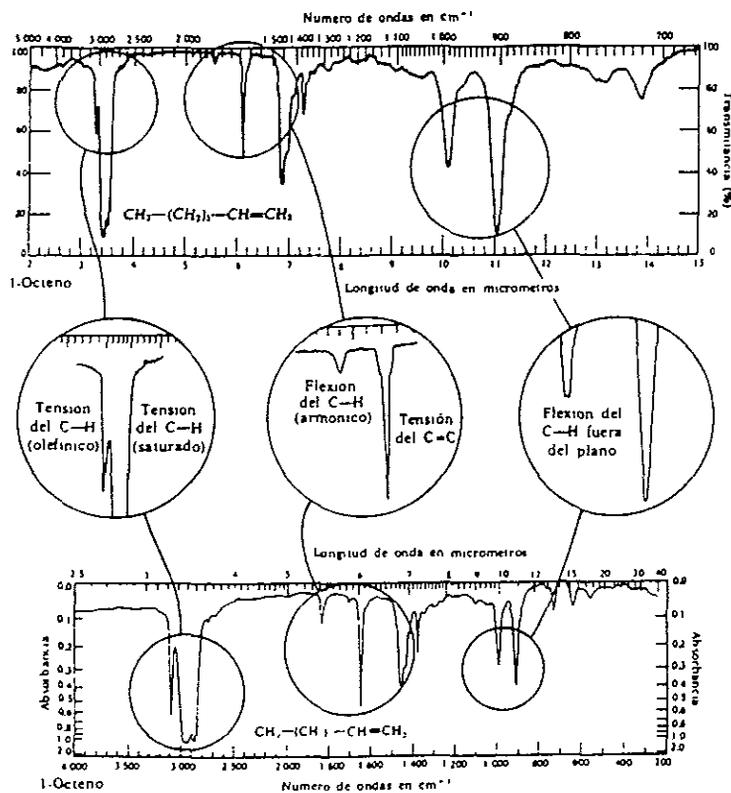


Figura 4.1.3. Espectro de una olefina terminal típica y partes ampliadas de las regiones de importancia particular para la interpretación.

En compuestos no conjugados que contienen el grupo C=C, se pueden observar ciertos cambios en el espectro de infrarrojo si se compara con el espectro de un alcano, estos cambios son debidos a las absorciones que resultan de las vibraciones de los enlaces =C(H) del sistema, y de las propias de la unidad C=C en el espectro de la figura 4.1.3 se muestra un ejemplo típico del espectro de un alqueno en donde se puede observar las regiones de mayor interés interpretativo.

Para un doble enlace aislado, el máximo de absorción aparece en la región entre 1680 y 1620  $\text{cm}^{-1}$  (5.95 a 6.17  $\mu\text{m}$ ). Los compuestos que poseen un doble enlace terminal ( $\text{R}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$ ; donde R1 y R2 son grupos alquilo) absorben en la región de 1658 a 1648  $\text{cm}^{-1}$  (6.03 a 6.07  $\mu\text{m}$ ). La tabla 4.1.1 resume la posición de las vibraciones de tensión del C=C en función de los sustituyentes presentes y de la geometría relativa del sistema

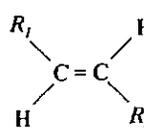
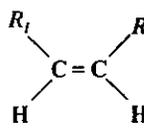
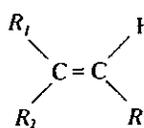
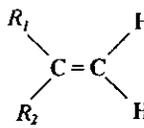
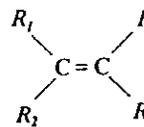
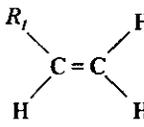
	$1\ 678-1\ 668\ \text{cm}^{-1}$ (5.96-5.99 $\mu\text{m}$ )		$1\ 662-1\ 652\ \text{cm}^{-1}$ (6.02-6.05 $\mu\text{m}$ )
<i>Trans</i>		<i>Cis</i>	
	$1\ 675-1\ 665\ \text{cm}^{-1}$ (5.97-6.01 $\mu\text{m}$ )		$1\ 658-1\ 648\ \text{cm}^{-1}$ (6.03-6.07 $\mu\text{m}$ )
	$1\ 675-1\ 665\ \text{cm}^{-1}$ (5.97-6.01 $\mu\text{m}$ )		$1\ 648-1\ 638\ \text{cm}^{-1}$ (6.07-6.11 $\mu\text{m}$ )

Tabla 4.1.1. Bandas de tensión del doble enlace carbono-carbono en alquenos.

En el caso de una conjugación alifática de las unidades C=C, ocurre una escisión de la banda de absorción olefínica.

Cuando un C=C está conjugado con un anillo aromático, la vibración de la tensión del C=C absorbe en la región de  $1625\text{ cm}^{-1}$ . También se advierte un desplazamiento pequeño de la banda del doble enlace cuando se halla conjugado con un grupo carbonilo o con otros grupos similares con enlaces múltiples. En estos casos hay un aumento notable en la intensidad de la absorción olefínica, comparada con la intensidad de la banda de absorción no conjugada. Esto se puede observar si se comparan las figuras 4.1.3 y 4.1.4.

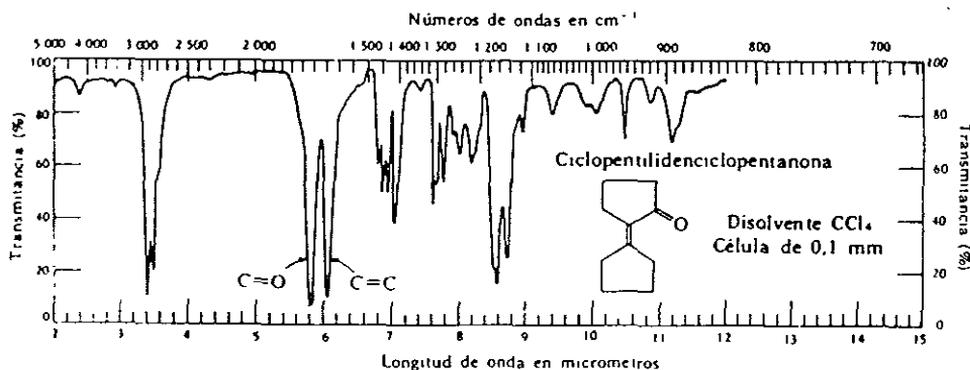


Figura 4.1.4. Efecto de la conjugación sobre la intensidad de la banda de tensión del C=C.

Existen otras dos bandas características del enlace olefínico. En la región de  $1400$  a  $1280\text{ cm}^{-1}$  las vibraciones de deformación o de flexión de carbono-hidrógeno en el plano absorben con intensidad media. En algunos casos, se observa una banda armónica en la región de  $1850$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , de intensidad débil.

#### 4.1.1.2 Espectros de infrarrojo de polímeros.

La interpretación de los datos de infrarrojo obtenidos en el examen de los espectros de infrarrojo de polímeros tiene que abordarse con cuidado. Las frecuencias características establecidas para estructuras orgánicas sencillas no son valores absolutos. Sino que, estos valores caen en regiones estrechas y definidas, que son características

para el examen de un gran número de moléculas orgánicas de estructura conocida. En sistemas de alto peso molecular, los desplazamientos de distinto grado, debidos a las interacciones de disolventes, al enlace de hidrógeno, a la cristalización o a la disposición estructural del polímero pueden afectar notablemente al espectro de infrarrojo registrado de sustancias que parecen ser idénticas desde el punto de vista químico.

#### 4.1.1.3 Técnicas de preparación de muestras de polímeros.

El método que resulta más adaptable a estudios de polímeros es la técnica de formación de películas. El procedimiento más directo consiste en cubrir con una pasta espesa de polímero-disolvente una lámina de cloruro de sodio con la posterior evaporación del disolvente. La evaporación se lleva a cabo, por lo general, a vacío o a temperaturas bajas en una atmósfera inerte, para evitar la degradación.

Algunos polímeros, pueden formar películas de una masa fundida del mismo, o por calentamiento y compresión. En estos casos, hay que tener cuidado de evitar una degradación térmica u oxidativa de la muestra.

Otra técnica empleada es la disolución de la muestra, pero ésta está muy limitada en su aplicación a materiales polímeros, debido sobre todo a la baja solubilidad de la mayoría de los polímeros en disolventes no polares, o a la insolubilidad completa de la mayoría de las resinas endurecidas en cualquier disolvente orgánico. La interacción entre el disolvente y el polímero en disolventes polares limita seriamente la interpretación de los datos espectrales de dichas muestras.

Las principales ventajas de la técnica de disolución son el control preciso de la concentración, la posibilidad de eliminar variaciones espectrales debidas al estado cristalino y la capacidad de proteger la muestra de la oxidación. Las desventajas son el efecto de las interacciones disolvente-polímero, tales como el enlace de hidrógeno y la posibilidad de reacciones entre el polímero y el disolvente.

#### 4.1.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).<sup>40, 41</sup>

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), es una técnica en la cual se registran transiciones entre los niveles de energía de núcleo magnético en un campo magnético externo. La espectroscopía de RMN involucra la absorción de

la energía de radiación electromagnética en la región de radio-frecuencia para una muestra situada en un campo magnético externo. La absorción es una función de las propiedades magnéticas de algunos núcleos atómicos en la molécula. Un esquema de la absorción de energía de radio-frecuencia contra un campo magnético externo, lo podemos observar en un espectro de RMN.

Los núcleos de los átomos pueden ser de dos tipos, con giro y sin giro. El giro de cada molécula cargada genera un momento magnético a lo largo del eje de giro actuando de forma similar a dos pequeños imanes, de estos núcleos los de mayor interés son el del hidrógeno  $^1\text{H}$  y carbono  $^{13}\text{C}$ . En RMN el campo magnético externo se logra mediante el uso de imanes permanentes en forma de herradura o bien, por medio de electroimanes. Cuando un protón es sometido a un campo magnético externo, el momento magnético de estos puede alinearse con o contra el externo. La posición "con" que es la más aceptable está orientada en el mismo sentido que el campo magnético y en la orientación "contra", el momento magnético del protón se encuentra en sentido opuesto al campo externo.

La energía necesaria para invertir el protón depende de la intensidad del campo externo, a mayor intensidad de éste, mayor será la tendencia a permanecer alineado con el, y por lo tanto, será mayor la frecuencia de la radiación necesaria para la inversión.

#### 4.1.2.1 Espectro de RMN.

La manera más adecuada de analizar una muestra de material por RMN, es manteniendo la frecuencia de la radiación constante y variar la intensidad del campo magnético. El espectro de RMN se logra obtener, cuando la energía necesaria para invertir el protón es igual a la energía de radiación, produciendo de esta forma absorciones en forma de señales, es decir, un espectro de RMN es una representación gráfica de la energía que es absorbida contra la fuerza del campo magnético. El espectro de RMN muestra diferentes picos de absorción que reflejan diferencias en el ambiente de protones y que dan información acerca de la estructura molecular. Las partes que conforman un espectro de RMN son,

- Número de señales: indica cuantos protones diferentes existen en la molécula.
- Posición de señales: indica el ambiente electrónico en el cual se encuentra el

protón.

- Intensidad de señales: indica el número de protones de cada tipo.
- Desdoblamiento de una señal en varios picos: muestra el entorno de un protón con respecto a otros protones cercanos.

Se dice que existen absorciones de campo bajo cuando el espín se invierte con facilidad, lo cual implica baja energía del campo magnético, es decir, a la izquierda del espectro. El campo alto del espectro se encuentra en la parte derecha del mismo e implica mayor energía para la inversión del protón.

Para poder hacer un análisis cuantitativo en un espectro de RMN es necesario utilizar una referencia, siendo ésta el tetrametil-silano (TMS) que absorbe muy a la derecha del espectro a diferencia de la mayoría de las moléculas orgánicas.

La diferencia de posiciones entre el TMS y la de un protón en particular se denomina desplazamiento químico y se expresa en valores de  $\delta$  que está dada en ppm de la radio-frecuencia aplicada, correspondiéndole el valor de 0 ppm al TMS

#### 4.1.3 Espectroscopía de ultravioleta (UV).<sup>47</sup>

La espectroscopía de infrarrojo, la de resonancia magnética nuclear, y la de masa son útiles en la determinación de la estructura de sistemas conjugados. Además de estas tres técnicas espectroscópicas de uso general, existe una cuarta, la **espectroscopía de ultravioleta (UV)**, aplicable solamente a sistemas conjugados.

La espectroscopía de ultravioleta es menos usada que las otras tres técnicas espectroscópicas debido a la información especializada que proporciona.

La región del ultravioleta del espectro electromagnético se extiende desde la longitud de onda corta al final del espectro visible ( $4 \times 10^{-5}$  cm) hasta  $10^{-6}$  cm, pero el estrecho intervalo de  $2 \times 10^{-5}$  cm a  $4 \times 10^{-5}$  cm es la porción de mayor interés en química orgánica. Las absorciones en esta región suelen medirse en nanómetros, nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$ ) De este modo el intervalo de ultravioleta de interés se encuentra entre 200 y 400 nm (figura 4 1.5).

Al estudiar la espectroscopía de infrarrojo se vió que cuando una molécula orgánica es irradiada con ondas electromagnéticas, la radiación o es absorbida por el compuesto o lo atraviesa, dependiendo de la energía exacta de las ondas. Cuando se usa radiación infrarroja, la energía absorbida corresponde a la cantidad necesaria para incrementar los movimientos moleculares -estiramientos y flexiones- en los grupos funcionales. Cuando se usa radiación ultravioleta, la energía absorbida por una molécula corresponde a la cantidad necesaria para excitar el salto de electrones de un orbital a otro. Enseguida se verá qué significa esto observando primero el 1,3-butadieno.

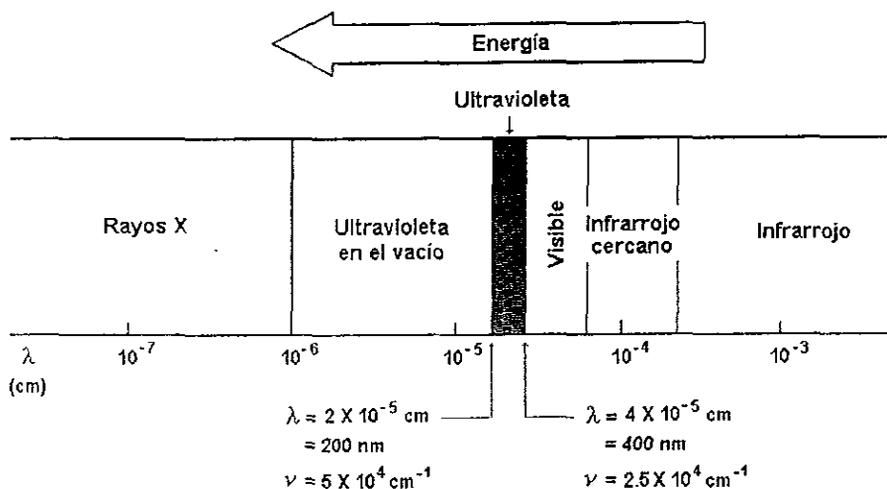


Figura 4.1.5. Región Ultravioleta (UV) del espectro electromagnético.

El 1,3-butadieno tiene cuatro orbitales moleculares  $\pi$ . Los dos orbitales moleculares de enlace, de menor energía, están completamente ocupados en el estado fundamental, y los dos orbitales moleculares de antienlace, de mayor energía, están desocupados, como se ilustra en la figura 4.1.6.

Al recibir radiación ultravioleta ( $h\nu$ ) el 1,3-butadieno absorbe energía, y un electrón  $\pi$  pasa de  $\psi_2$ , el orbital molecular ocupado de mayor energía, (HOMO, de

highest occupied molecular orbital), a  $\psi_3^*$ , el orbital molecular desocupado de menor energía (**LUMO**, de lowest unoccupied molecular orbital). Puesto que el electrón es promovido de un orbital molecular de enlace  $\pi$  a un orbital molecular de antienlace  $\pi^*$ , aquí se denominará a esto una excitación  $\pi \rightarrow \pi^*$  (que se lee "pi a pi asterisco"). La diferencia de energía entre el **HOMO** y el **LUMO** en el 1,3-butadieno es tal que se requiere radiación ultravioleta de 217 nm de longitud de onda para lograr la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

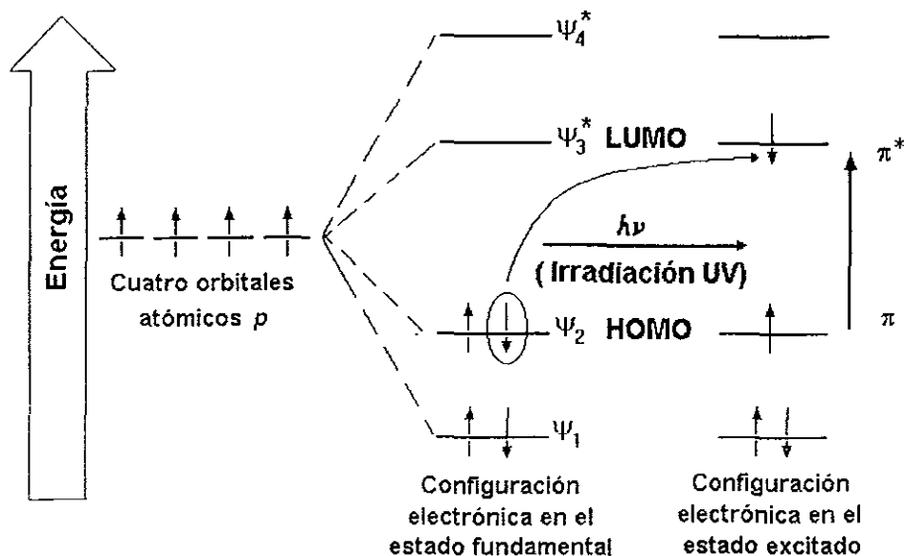


Figura 4.1.6. La excitación por ultravioleta del 1,3-butadieno da por resultado la promoción de un electrón desde un orbital de enlace ( $\psi_2$ ) hacia un orbital de antienlace ( $\psi_3^*$ ).

En la práctica, un espectro de ultravioleta se obtiene aplicando a la muestra radiación ultravioleta de una longitud de onda en cambio continuo. Cuando la longitud de onda de la radiación corresponde al nivel de energía requerido para excitar un electrón a un nivel mayor, se absorbe energía. Esta absorción se detecta y se representa en una gráfica de longitud de onda contra porcentaje de radiación absorbida (Figura 4.1.7)

Nótese que el espectro de UV difiere del espectro de IR en la forma en que se grafican. Los espectros de IR suelen presentarse de manera que la "línea base" (línea de referencia) correspondiente a cero absorción se encuentra en la parte superior de la gráfica, y un valle indica absorción. Por el contrario, los espectros de UV se representan con la línea base en la parte inferior de la gráfica, de manera que un pico indica absorción.

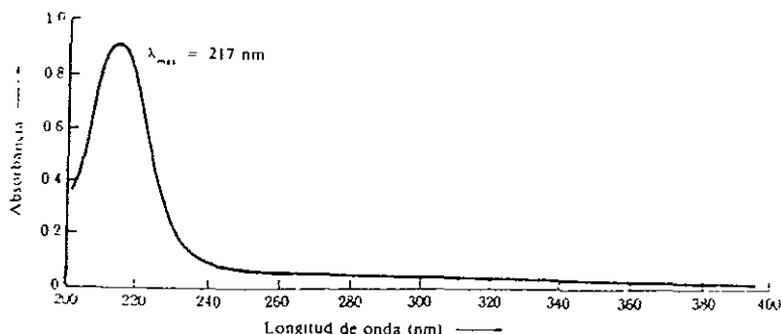


Figura 4.1.7. Espectro de ultravioleta del 1,3-butadieno,  $\lambda_{max} = 217 \text{ nm}$ .

La cantidad exacta de radiación UV absorbida se expresa como la **absortividad molar** o **coeficiente de extinción**,  $\xi$ , de la muestra, y se define por medio de la ecuación

$$\text{Absortividad molar } \xi = \frac{A}{C \times l}$$

donde  $A$  = Absorbancia, expresada como  $\log \frac{I_0}{I}$  donde  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente e  $I$  es la intensidad de la radiación transmitida a través de la muestra

$C$  = Concentración, en  $\text{mol/l}$ .

$l$  = Trayecto óptico de la muestra, en cm.

La absorptividad molar es una constante física, característica de la molécula que se observa, y por tanto característica del sistema electrónico  $\pi$  presente en la muestra. Los valores típicos para dienos conjugados están en el intervalo de  $\xi = 10\ 000$  a  $25\ 000$ .

Los espectros de ultravioleta suelen ser bastante sencillos; a menudo sólo se produce un pico. Sin embargo, por lo general éste es ancho, y su posición se identifica observando la longitud de onda de la cresta o cima del pico ( $\lambda_{\text{máx}}$ , que se lee "lambda máxima").

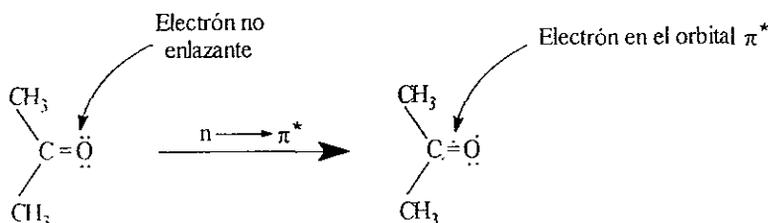
#### 4.1.3.1 Interpretación de espectros de ultravioleta: Efecto de la conjugación.

La longitud de onda exacta de la radiación necesaria para la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en una molécula conjugada depende de la diferencia de energía entre los orbitales moleculares (HOMO y LUMO), la cual a su vez depende de la naturaleza exacta del sistema conjugado. Por tanto, midiendo el espectro de ultravioleta de un compuesto desconocido, es posible deducir información estructural acerca de la naturaleza de cualquier sistema conjugado  $\pi$  que se encuentra presente en una muestra.

Uno de los factores más importantes que influyen en la longitud de onda de la absorción de UV en una molécula dada es la magnitud de la conjugación. Los cálculos del orbital molecular demuestran que la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO disminuye conforme aumenta la magnitud de la conjugación. Así, el 1,3-butadieno presenta una absorción a  $\lambda_{\text{máx}} = 217$  nm, el 1,3,5-hexatrieno absorbe a  $\lambda_{\text{máx}} = 258$  nm, y el 1,3,5,7-octatetraeno tiene  $\lambda_{\text{máx}} = 290$  nm.

Además de los dienos y polienos otras clases de sistemas conjugados también presentan absorción de ultravioleta. Por ejemplo, las enonas conjugadas y los anillos aromáticos exhiben absorciones características de ultravioleta que ayudan a determinar la estructura.

Además de las absorciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  recién consideradas, se observan otras transiciones electrónicas en la espectroscopía de ultravioleta. Compuestos con electrones de no enlace, como los pares electrónicos no compartidos de oxígeno, nitrógeno o halógeno, también presentan absorciones débiles de ultravioleta. En estos casos, un electrón no compartido ( $n$ ) es llevado a un orbital de antienlace ( $\pi^*$ ). En la acetona, por ejemplo, un electrón del par electrónico no compartido (de no enlace) es excitado por radiación ultravioleta y pasa al orbital de antienlace ( $\pi^*$ ) del carbonilo. La transición  $n \rightarrow \pi^*$  resultante presenta un pico de absorción a  $\lambda_{\text{máx}} = 272 \text{ nm}$ , pero es muy débil comparada con la absorción  $\pi \rightarrow \pi^*$  usual que se observa en los sistemas conjugados.



#### 4.2 Análisis térmico.

El análisis térmico puede ser definido como una medida de las propiedades de la muestra de un polímero en función de la temperatura<sup>42</sup>.

Las principales técnicas analíticas más usadas son.

##### 1 Métodos estáticos asociados con el cambio de peso.

- Determinación isobárica del cambio de peso. Es una técnica con la que es posible obtener el cambio de peso de una sustancia como función de la temperatura a una presión parcial constante de productos volátiles.
- Determinación isotérmica del cambio de peso. Es una técnica que permite obtener la dependencia del peso de una sustancia con el tiempo a una temperatura constante.

2. Métodos dinámicos asociados con el cambio de peso.
  - Termogravimetría (TG). Es una técnica que proporciona el cambio en el peso de una sustancia en un medio caliente o frío controlado como función del tiempo y la temperatura.
  - Termogravimetría derivativa (DTG). Proporciona la primer derivada de la curva termogravimétrica con respecto al tiempo o la temperatura.
3. Métodos asociados con el cambio de energía.
  - Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Es una técnica en la cual se registra la energía necesaria para establecer en cero la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia contra cada tiempo o temperatura, las dos especies son sujetas a iguales condiciones en un medio ambiente frío o caliente controlado.
4. Métodos asociados con la liberación de compuestos volátiles.
  - Detección de gas liberado (EGD).
  - Análisis de gas liberado (EGA).

#### 4.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA).<sup>42</sup>

Es un método dinámico en el que la pérdida de peso de una muestra ( $W$ ) es medida continuamente como:

Una función de la temperatura ( $T$ ) a una velocidad constante.

Una función del tiempo ( $t$ ) a temperatura constante (isotérmica o termogravimetría estática).

$$W = f(T \text{ o } t)$$

En química de polímeros, la termogravimetría es aplicada principalmente al estudio de la degradación térmica de polímeros (cinéticas o mecánicas), estabilidad térmica de muestras poliméricas, degradación oxidativa, reacciones en estado sólido, determinación de humedad, compuestos volátiles y cenizas, absorción, adsorción y procesos de desorción, composición de plásticos y compuestos, identificación de polímeros por análisis de termogramas.

---

#### 4.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)<sup>42</sup>.

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mide las temperaturas y el flujo de calor asociado a las transiciones en los materiales en función del tiempo y la temperatura.

En esta técnica se registra la energía necesaria para establecer en cero la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia contra cada tiempo o temperatura, las dos especies son sujetas a condiciones idénticas de temperatura en un ambiente caliente o frío a velocidad controlada.

Tales mediciones proporcionan información cuantitativa y cualitativa acerca de los cambios físicos y químicos involucrados en procesos endotérmicos o exotérmicos, o bien cambios de capacidad calorífica.

El DSC es una de las técnicas termoanalíticas más ampliamente utilizadas y se emplea principalmente para la caracterización de polímeros y otros materiales orgánicos, pero también es aplicable a metales, cerámicas y otros materiales inorgánicos.

La información que nos puede proporcionar esta técnica es la siguiente:

- Temperatura de transición vítrea.
  - Temperatura de descomposición.
  - Punto de fusión.
  - Tiempo y temperatura de cristalización.
  - Porcentaje de cristalinidad.
  - Calor específico.
  - Grado de vulcanización.
  - Cinética de reacción.
  - Pureza.
  - Estabilidad térmica.
  - Punto de ebullición.
  - Energías de activación, etc.
-

#### 4.2.3 Análisis termomecánico (TMA).<sup>42, 43</sup>

El análisis termomecánico es una técnica que proporciona mediciones de penetración, dilatación, contracción y alargamiento de los materiales como una función de la temperatura.

Se aplica en un intervalo de temperatura de  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para las condiciones atmosféricas se utiliza aire y helio, el helio es mejor conductor del calor que el nitrógeno o argón; el aire no debe exceder los  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

El análisis termomecánico se aplica principalmente en transición vítrea, coeficientes lineales de expansión, cambios longitudinales (elongación y encogimiento).

#### 4.3 Peso molecular.<sup>44</sup>

La determinación del tamaño molecular de las moléculas poliméricas es de gran importancia en la síntesis y en la aplicación de las mismas. La mayoría de las propiedades físico-mecánicas del polímero varían y dependen considerablemente del peso molecular

Generalmente cuando se habla del peso molecular de un polímero se habla de un peso molecular promedio, concepto que difiere del peso molecular de una molécula pequeña. De acuerdo al peso molecular los polímeros pueden ser polidispersos o heterogéneos. La razón de polidispersidad se encuentra en las variaciones estadísticas que se presentan en los procesos de polimerización. El peso molecular promedio y la distribución exacta de diferentes pesos moleculares son necesarios para una caracterización completa de un polímero.

La procesabilidad de un polímero disminuye conforme aumenta el peso molecular del mismo ya que su viscosidad también aumenta y por lo tanto el transporte del líquido es más difícil. Es por eso que al obtener altos pesos moleculares en un polímero no siempre es el objetivo al sintetizarlo en una polimerización típica, sin embargo, el control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica de un proceso de polimerización. En los polímeros hay una gran cantidad de pequeñas moléculas polidispersas o heterogéneas que se presentan en el peso molecular. Esta distribución de

pesos moleculares es causada por la naturaleza estadística del proceso de polimerización. Hay una gran variedad de métodos que permiten medir el peso molecular de un polímero, entre ellos hay métodos que se basan en las propiedades coligativas, dispersión de luz, viscosidad, ultracentrifugación, y sedimentación. Una técnica fácil de realizar es la determinación del peso molecular por RMN. Algunos solo son utilizados para medir grandes moléculas poliméricas y otros para moléculas pequeñas. Ciertas técnicas para determinar pesos moleculares son capaces de proporcionar los pesos promedio de la distribución. Estos promedios son definidos en términos del peso molecular  $M_j$  y el número de moles  $n_j$  ó el peso  $w_j$  de las moléculas que lo componen.

El peso molecular promedio en número  $\overline{M}_w$  se determina midiendo las propiedades coligativas como el punto de congelamiento (crioscopia), el punto de ebullición (ebullometría), presión osmótica, y presión de vapor.  $\overline{M}_n$  se define como el peso total  $w$  de todas las moléculas en una muestra de polímero dividida por el número de moles presentes.

Por lo tanto, el peso molecular promedio en número  $\overline{M}_n$  se define como (4.1).

$$\overline{M}_n = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

(4.1)

donde se suman todas las moléculas de diferentes tamaños del polímero, de  $x=1$  a  $x=\infty$  y  $N_x$  es el número de moles con peso  $M_x$ . Esta ecuación también puede ser escrita como (4.2).

$$\overline{M}_n = \sum \frac{N_x}{N} M_x$$

(4.2)

donde  $\frac{N_x}{N}$  es la fracción mol ( o la fracción número ) de las moléculas de tamaño  $M_x$ .

El peso molecular promedio en peso  $\overline{M}_w$  (4.3) se obtiene midiendo la dispersión de luz y se define como:

$$\overline{M}_w = \sum w_x M_x \quad (4.3)$$

donde  $w_x$  es la fracción peso de las moléculas de peso  $M_x$  o bien puede ser definido como (4.4):

$$\overline{M}_w = \frac{\sum c_x M_x}{\sum c_x} = \frac{\sum c_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad (4.4)$$

donde  $c_x$  es la concentración peso de las moléculas  $M_x$ ,  $c$  es la concentración del peso total de todas las moléculas de polímero y se relaciona de la siguiente manera (4.5):

$$\begin{aligned} w_x &= \frac{c_x}{c} \\ c_x &= N_x M_x \\ c &= \sum c_x = \sum N_x M_x \end{aligned} \quad (4.5)$$

El peso molecular promedio viscoso  $\overline{M}_v$  (4.6) se obtiene midiendo la viscosidad y se define como:

$$\overline{M}_v = \left[ \sum w_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[ \frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a} \quad (4.6)$$

donde  $a$  es una constante. La viscosidad y el peso molecular promedio en peso son iguales cuando  $a$  es igual a la unidad. Ahora bien,  $\overline{M}_v$  es algo menor que  $\overline{M}_w$ , por eso  $a$  usualmente es del intervalo de 0.5 - 0.9.

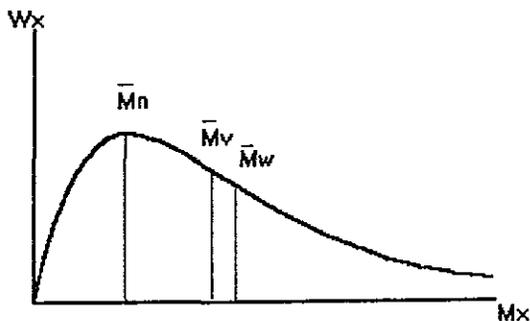


Figura 4.3.1 Distribución de peso molecular en una muestra de polímero típica.

Para un polímero disperso tenemos que  $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$  (Figura 4.3.1).

El valor de  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  puede ser la unidad para un polímero perfectamente monodisperso. Este cociente es mayor que la unidad para los polímeros actuales y se incrementa con el incremento de la polidispersidad

#### 4.3.1 Determinación del peso molecular por RMN<sup>48</sup>.

La intensidad integrada de un pico de absorción en el espectro de RMN depende solamente de la concentración molar de la sustancia multiplicada por el número de núcleos, por molécula, responsables del pico.

La intensidad integrada por núcleo por molécula es la misma para todas las sustancias en la muestra.

Cuando una sustancia de peso conocido (la referencia  $w_s/MW_s$ ), con peso molecular también conocido, es adicionada a una muestra que contiene una sustancia de peso conocido y de la cual se desconoce su peso molecular (el desconocido  $w/MW$ ), la siguiente ecuación resulta:

$$\frac{I_s/n_s}{w_s/MW_s} = \frac{I/n}{w/MW}$$

donde  $I_r$  e  $I$  son las intensidades integrales del pico de la sustancia de referencia y del pico de la sustancia de peso molecular desconocido respectivamente,  $n_r$  y  $n$  son el número de núcleos responsables del pico de la sustancia de referencia y del pico de la sustancia de peso molecular desconocido respectivamente,  $w_r$  es el peso de la sustancia de referencia adicionada,  $w$  es el peso de la sustancia de peso molecular desconocido,  $MW_r$  y  $MW$  son los pesos moleculares de la sustancia de referencia y de la sustancia de peso molecular desconocido respectivamente.

El peso molecular desconocido de la sustancia ( $MW$ ) puede ser calculado de la ecuación anteriormente obtenida

Este método puede ser aplicado únicamente cuando resonancias distintas están bien separadas del resto del espectro para ambas muestras; la de referencia y la de peso molecular desconocido.

Como sustancia de referencia puede usarse iodoformo ( $\text{CHI}_3$ ) ó 1,3,5-trinitrobenzeno.

# C A P Í T U L O V

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El presente capítulo explica la forma en que se desarrolló la parte experimental, y describe la síntesis de los monómeros y su polimerización, las condiciones de reacción y las técnicas empleadas para su identificación.

### 5.1 Hipótesis de trabajo.

Se ha comprobado en estudios<sup>11, 12, 13</sup> recientes que la modificación en la estructura química de los polímeros mediante grupos cumarina permite la variación de longitud de onda continua a través del espectro de luz visible por lo que entonces, es posible obtener materiales poliméricos con buenas propiedades ópticas para su aplicación en electroluminiscencia.

### 5.2 Material.

Agitadores magnéticos.

Baño de bifenol

Desecador.

Embudo Büchner.

Embudo de separación 1000 y 500 ml.

Espátulas.

Jeringa. 20, 5 y 2 ml.

Kit para destilación

Matraz balón. 500, 250, 100 y 50 ml.

Matraz aforado. 10 ml.

Matraz Kitazato. 500 y 250 ml.

Placa de calentamiento con agitador magnético.

Tapones de hule látex.

Termómetros. -20 a 250 °C

Tubos para análisis de RMN.

Tubos de ensayo

Trampa para vacío.

Vaso de precipitados. 500, 250, 100 y 50 ml

---

### 5.3 Reactivos y disolventes.

Acetilacetona níquel (AcANi).  
Acetona.  
Acetona deuterada (Acetona-d<sub>6</sub>).  
Ácido acético.  
Ácido cumarina-3-carboxílico.  
Ácido clorhídrico.  
Ácido nítrico.  
Ácido sulfúrico.  
Benceno  
Carbonato de potasio.  
Clorobenceno.  
Cloroformo  
Cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>).  
Cloruro de calcio  
Cloruro de estaño dihidratado.  
Cloruro de metileno.  
Cloruro de osmio al 99%.  
Cloruro de rutenio al 99%.  
Cloruro de tosilo  
Cloruro de tionilo.  
Dimetilsulfóxido (DMSO).  
Dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d<sub>6</sub>).  
Éster malónico.  
Etanol  
Hexanol.  
Hidróxido de sodio.  
Hidruro de calcio.  
Isopropanol.  
Metanol.  
Metanol deuterado (MeOH-d<sub>4</sub>).  
N-metil-2-pirrolidona (NMP).  
N,N-dimetilformamida (DMF).  
Nitrógeno líquido y gaseoso.  
Norborileno.  
Piperazina.  
Piridina.  
Tetrapropóxido de titanio (Ti (OPr)<sub>4</sub>).  
Sulfato de magnesio anhidro.  
Tolueno.  
Trimetilsilano (TMS).  
Trifenilfosfito (TPP).  
1,4-dioxano.  
1,10-decanodiol.  
4,4'-dihidroxibifenil (Bifenol).  
5-norborneno-2-metanol.  
7-hidroxicumarina.

---

## 5.4 Equipo.

Balanza analítica.

Bomba para vacío.

Equipo de Análisis Térmico DSC DuPont 2910.

Equipo de Análisis Térmico TMA DuPont 2100.

Equipo de Análisis Térmico TGA DuPont 2950.

Equipo para Análisis de Peso Molecular GPC Varian 9012.

Equipo para vacío con inyección para gas inerte.

Espectrómetro de Infrarrojo Nicolet 510 FT-IR.

Espectrómetro de RMN 300 MHz. Modelo Gémini 200 con sondas para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Fisher Johns.

Rotavapor.

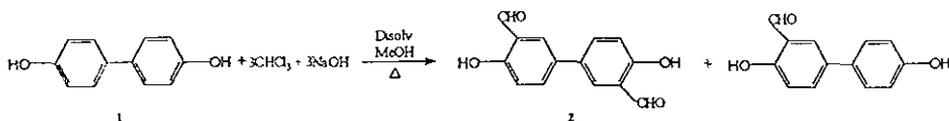
## 5.5 Método experimental.

### 5.5.1 Síntesis de monómeros.

Para la síntesis de los monómeros se requirieron de varias reacciones las cuales se describen a continuación

#### 5.5.1.1 Síntesis del monómero [4,4'-dihidroxi-3,3'-diformilbifenil] (2).

A partir de la reacción de Reimer-Tiemann del 4,4'-dihidroxibifenil (1).



Se disolvieron 15 g de 4,4'-dihidroxibifenil (1) en una disolución acuosa de NaOH al 13 % en un matraz bola de 500 ml, el matraz se calentó en baño maría hasta alcanzar una temperatura de 40 °C. Aparte, se prepararon 100 ml de una disolución en proporción de volumen 1:1 de  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  la cual se adicionó gota a gota al matraz, una vez que toda la mezcla alcanzó la temperatura de 40 °C, se preparó un sistema de reflujo con dicho matraz.

La reacción se llevó a cabo a una temperatura de entre 40 °C y 50 °C. y el tiempo de duración de la reacción fue de aproximadamente 30 h.

Los productos principales que se obtienen de esta reacción son el 4,4'-dihidroxi-3,3'-diformilbifenil (2) y el 4,4'-dihidroxi-3-formilbifenil, los cuales se separaron mediante cromatografía en columna sobre sílica gel utilizando benceno como eluyente.

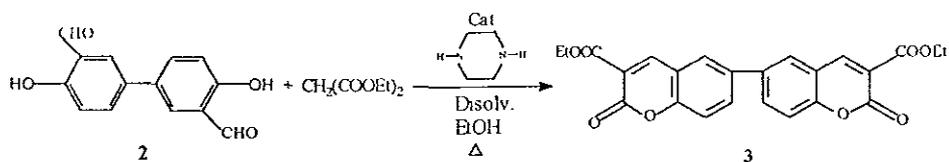
Una vez separada la disolución que contenía el producto (2) de interés y que se identificó en la disolución mediante una cromatoplaqa, se concentró dicha disolución para posteriormente el producto (2) ser purificado mediante la técnica de recristalización, utilizando benceno como disolvente. Finalmente, el monómero puro se secó en un desecador empleando una bomba de vacío.

El rendimiento obtenido del compuesto 2 a partir del 4,4'-dihidroxibifenil (1) fue del 8%

El punto de fusión de este compuesto es de 183-185 °C.

#### 5.5.1.2 Síntesis del monómero 3,3'-bis(etoxicarbonil)-6,6'-bicumarina (3).

A partir de la condensación de Knoevenagel del compuesto (2)



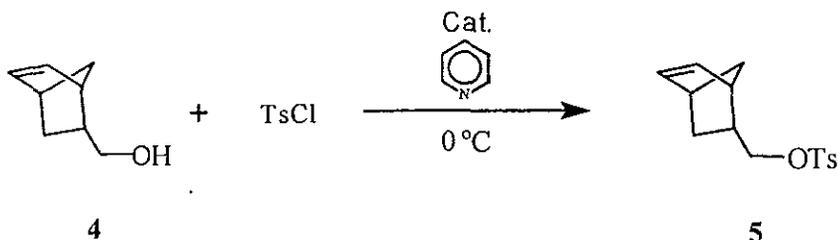
En un matraz redondo de 100 ml, provisto de un agitador magnético se preparó una disolución de 4,4'-dihidroxi-3,3'-diformilbifenil (2) (1.0 g, 4.13 mmol), éster malónico (3.0 g, 18.7 mmol) y piperazina (0.05 g) como catalizador, en etanol (25 ml). En un equipo de reflujo se llevó a cabo la reacción, la cual se dejó durante 24 h., a una temperatura de 50 °C aproximadamente. El producto obtenido de la reacción se precipitó con H<sub>2</sub>O (150 ml). El precipitado se filtró a vacío, empleando un embudo Büchner y un matraz Kitazato,

y recristalizó con dioxano, posteriormente el monómero puro se secó en un desecador empleando una bomba de vacío.

El rendimiento que se obtuvo del compuesto **3** con respecto al compuesto **2** fue del 82.16 %.

El punto de fusión del compuesto es de 243-245 °C.

### 5.5.1.3 Síntesis del monómero (2-norbornenil)metilsilato (**5**).

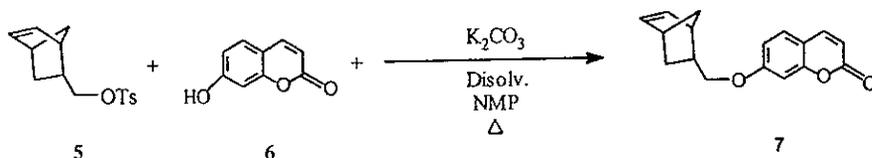


En un matraz bola de 150 ml, provisto de un agitador magnético, se colocaron 50 ml de piridina con 12.4 g (0.1 mol) de 5-norborneno-2-metanol y 19 g (0.1 mol) de cloruro de tosilo, para que se llevara a cabo la reacción, la mezcla se agitó durante 24 h., a una temperatura de 0 °C. El producto obtenido de la reacción se vertió en ácido clorhídrico diluido (aproximadamente al 30 %). El aceite formado se extrajo con cloruro de metileno. El extracto se lavó 2 veces con agua y se secó con sulfato de magnesio anhidro. Se disolvió el aceite en hexano caliente y después se enfrió hasta -50 °C. El sólido blanco precipitado se filtró y secó a vacío a temperatura ambiente.

El rendimiento que se obtuvo del compuesto **5** con respecto al compuesto **4** fue del 84 %.

El punto de fusión del compuesto es de 31 °C.

#### 5.5.1.4 Síntesis del monómero 7-[(2-norbornenil)metoxi]cumarina (7).

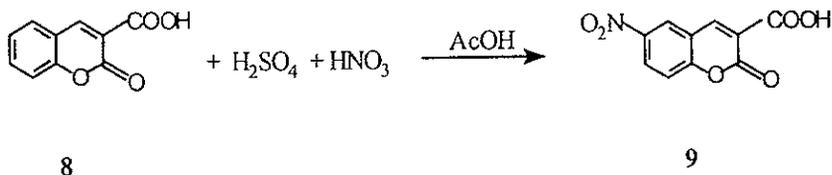


En un matraz de 100 ml se colocó una mezcla de 7-hidroxycumarina (6) (2.9 g, 17.9 mmol), (2-norbornenil)metiltosilato (5) (5.0 g, 18.1 mmol),  $K_2CO_3$  (2.921 mmol) y N-metil-2-pirrolidona (NMP) (25 ml), la cual se agitó a una temperatura de 60 °C, en un sistema de reflujo durante 24 h. Los productos de la reacción se pusieron en 200 ml de ácido clorhídrico diluido (aproximadamente 30%), el precipitado que se obtuvo se filtró a vacío, empleando un embudo Büchner y un matraz Kitazato, el monómero obtenido se purificó mediante la técnica de recrystalización, utilizando una mezcla de hexano-benceno. Finalmente, se secó en un desecador empleando una bomba de vacío.

El rendimiento que se obtuvo del compuesto 7 fue del 64% con respecto al compuesto 6.

La temperatura de fusión del monómero obtenido es de 110-111 °C.

#### 5.5.1.5 Síntesis del monómero Ácido 6-nitrocumarina-3-carboxílico (9).



En un vaso de precipitados de 200 ml se preparó una mezcla de 30 ml de  $HNO_3$  con 60 ml de  $H_2SO_4$ , la disolución obtenida se vertió lentamente a un matraz de bola de 500 ml en donde se encontraban agitándose 10 g de ácido cumarina-3-carboxílico con

150 ml de ácido acético, la reacción se agitó durante aproximadamente 5 h., a una temperatura de 15 °C.

Una vez terminada la reacción, ésta se pasó a un vaso de precipitados de 1000 ml en donde se le agregó H<sub>2</sub>O para precipitar el compuesto de interés. El producto obtenido se filtró a vacío y se lavó con H<sub>2</sub>O, finalmente se recrystalizó en 1,4-dioxano y se secó en un desecador empleando una bomba de vacío.

El producto obtenido (9) tuvo un rendimiento del 78% con respecto al compuesto 8.

La temperatura de fusión del monómero 9 es de 237 °C

#### 5.5.1.6 Síntesis del monómero Ácido 6-aminocumarina-3-carboxílico (10).

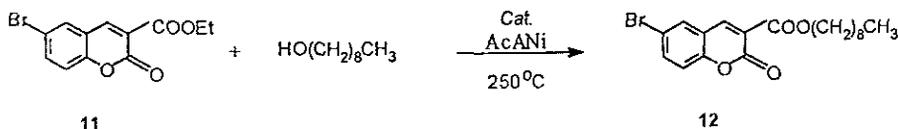


En un matraz de bola de 100 ml se preparó una disolución de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (18.0 g, 80.0 mmol) en ácido clorhídrico (40 ml) a una temperatura de 40 °C., el compuesto 9 (5.7 g, 24.0 mmol) se agregó lentamente a esta disolución. La mezcla de reacción se agitó durante aproximadamente 2 h, a temperatura ambiente. La disolución fue diluida con 200 ml de H<sub>2</sub>O, para obtener un precipitado sólido el cual, se filtró a vacío empleando un embudo Büchner y un matraz Kitazato, se secó a vacío y cristalizó con ácido acético.

El rendimiento del compuesto 10 fue del 88% con respecto al compuesto 9.

La temperatura de fusión del monómero 10 es de 243 °C (T<sub>m</sub> = T<sub>d</sub>).

### 5.5.1.7 Síntesis del compuesto modelo 6-bromo-3-noniloxicarbonilcumarina (12).



Para la síntesis del compuesto modelo (12), en un tubo de ensayo se agregaron 1.5 g (5.0 mmol) de 6-bromo-3-etoxicarbonilcumarina (11), 1.0 g (6.9 mmol) de *n*-nonanol y 0.001 g de un catalizador (acetilacetona níquel o tetrapropóxido de titanio), la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 250 °C (baño de bifenol) durante 2.5 h., aproximadamente, con flujo de nitrógeno. El producto obtenido (compuesto 12) fue cristalizado con benceno

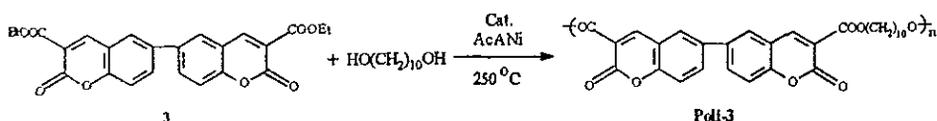
El rendimiento que se obtuvo del compuesto modelo a partir del compuesto 11 fue del 98 %.

La temperatura de fusión del compuesto modelo es de 112-114 °C.

## 5.5.2 Reacciones de polimerización.

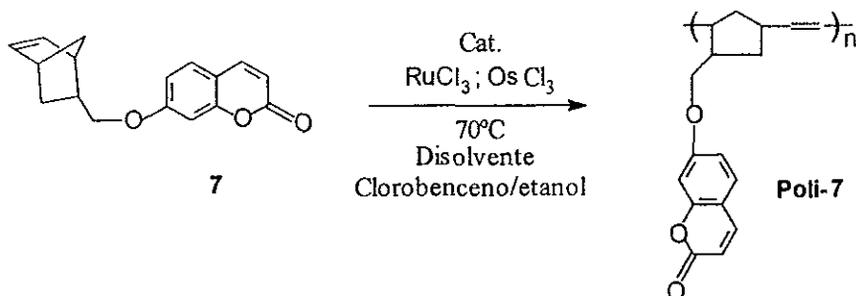
### 5.5.2.1 Polímero-3.

El polímero (Polí-3) se preparó por politransesterificación en estado fundido de la siguiente manera: En un tubo de ensayo se calentó una mezcla de 3,3'-bis(etoxicarbonil)-6,6'-bicumarina (3) (0.293 g, 0.68 mmol), 1,10-decanodiol (0.136 g, 0.78 mol) y 0.001 g de acetilacetona níquel o tetrapropóxido de titanio, se calentó a una temperatura de 250 °C en una atmósfera de nitrógeno durante 30 min., la presión se redujo a  $10^{-2}$  mm Hg y se le aplicó un calentamiento continuo por más de 2 h. El polímero fue purificado por precipitación con cloroformo-metanol y secado a vacío a temperatura ambiente durante 24 h. Se obtuvo un rendimiento del 98%.



### 5.5.2.2 Polímero-7.

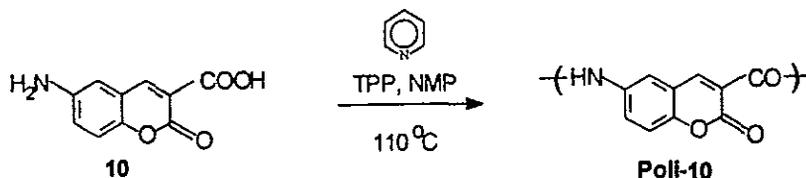
La polimerización *via metátesis* del monómero **7** se llevó a cabo usando cloruro de rutenio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro de osmio hidratado ( $\text{OsCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) bajo una atmósfera de nitrógeno seco. Para activar los catalizadores se preparó un reflujo con 56 mg de catalizador en 5 ml de etanol al 90% durante 3 h. El experimento típico de polimerización consistió en lo siguiente: El monómero **7** (1.0 g, 3.7 mmol.) se disolvió en 7 ml de clorobenceno bajo una atmósfera de nitrógeno seco, una disolución de  $\text{RuCl}_3$  ( $\text{OsCl}_3$ )  $\times \text{H}_2\text{O}$  en etanol (0.4 ml,  $0.044 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) fue adicionada a la disolución de clorobenceno. La reacción se agitó por 8 h., a una temperatura de  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . El polímero formado se precipitó en metanol, se filtró y se purificó por reprecipitación con cloroformo-metanol. El polímero fue secado a vacío a temperatura ambiente durante 24 h. El rendimiento fue del 70%.



### 5.5.2.3 Polímero-10.

El polímero (**Polí-10**) fue preparado por policondensación directa a partir del aminoácido (**10**) de la siguiente manera: Se preparó una disolución de  $\text{CaCl}_2$  (3.0 g), ácido-6-aminocumarina-3-carboxílico (1.54 g, 7.50 mmol), y trifetilfosfito (2.32 g, 7.50 mmol) en una mezcla de NMP (50 ml) y piridina (10 ml), se agitó a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  (con un baño de calentamiento) durante 4 h. El polímero que se formó se precipitó en agua, se

filtró, se purificó mediante la reprecipitación con metanol y se secó a vacío a una temperatura de 100 °C durante 24 h. Se obtuvo un rendimiento del 92%.



### 5.5.3 Caracterización.

Para la caracterización e identificación de los productos obtenidos durante la síntesis y polimerización se utilizaron métodos espectroscópicos como resonancia magnética nuclear (RMN), infrarrojo (IR), ultravioleta (UV) y métodos calorimétricos como el análisis termogravimétrico (TGA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termomecánico (TMA), para determinar el peso molecular se empleó el cromatógrafo de permeación en gel (GPC) y el espectro protónico (RMN  $^1\text{H}$ ).

#### 5.5.3.1 Caracterización por infrarrojo (IR).

En esta técnica de caracterización se puede tener la muestra en estado sólido o líquido, cuando la muestra es sólida se mezcla con un poco de bromuro de potasio en una relación 1:1000, la mezcla se muele perfectamente hasta lograr un polvo homogéneo y fino, con el que se prepara una pastilla que es colocada en un portamuestras para su análisis dentro del equipo de infrarrojo.

Cuando la muestra se prepara en estado líquido se utilizan dos celdas de bromuro de potasio, en medio de las cuales se distribuye una gota de la muestra, las celdas se sujetan en una placa portamuestras para después ser introducidas al equipo de infrarrojo.

#### 5.5.3.2 Caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN).

Para el análisis de los compuestos intermedios y polímeros obtenidos, por medio de esta técnica, se prepara una disolución concentrada de la muestra en un tubo de vidrio especial para RMN, utilizando para este fin disolventes deuterados. El tipo de análisis que

---

se realizó fue de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  a 300 y 75.5 MHz respectivamente, utilizando un espectrómetro modelo Gemini 200 y TMS como patrón interno.

#### 5.5.3.3 Caracterización por ultravioleta (UV).

Para la caracterización de los polímeros por medio de esta técnica, se utilizan disoluciones diluidas de estos. En este análisis se emplearon dos celdas de cuarzo, en una de ellas se colocó un volumen pequeño de la disolución que contenía el polímero y en la otra la misma disolución sin el polímero (disolvente puro) como blanco. El espectrómetro que se utilizó para la realización de este análisis fue un Shimadzu UV-260.

#### 5.5.3.4 Espectros de emisión y excitación.

Para la realización de los espectros de emisión y excitación se prepararon películas finas de los polímeros. Se utilizó un fluorímetro modelo Elmer 630-10S.

#### 5.5.3.5 Pruebas de análisis térmico.

Las pruebas térmicas DSC, TMA y TGA se realizaron en los equipos DuPont 2910, DuPont 2100 y DuPont 2950 respectivamente. Para los diferentes análisis térmicos se utilizaron de 6 a 10 mg de muestra por corrida a una razón de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ , en una atmósfera inerte de nitrógeno.

En el TMA se utilizó la técnica de penetración.

#### 5.5.3.6 Determinación del peso molecular.

##### a) Espectro protónico.

El peso molecular promedio ( $M_n$ ) de los polímeros se determinó mediante el espectro protónico RMN  $^1\text{H}$  usando las señales del grupo terminal acetato ( $\text{CH}_3\text{CO-}$ ) ubicadas a 2.33 ppm.

Esto se logra mediante la comparación de los espectros protónicos de RMN de los monómeros sintetizados y sus polímeros correspondientes.

---

**b) Cromatografía de permeación en gel (GPC).**

Esta técnica se utilizó para determinar cuantitativamente el peso molecular de las muestras (polímeros). La forma en que se realizó fue disolviendo las muestras a 30 °C en cloruro de metileno grado analítico, el equipo para el análisis de peso molecular GPC Varian 9012 debe estar calibrado previamente con estándares de poliestireno, cuando la muestra está totalmente disuelta es filtrada y con una microjeringa se inyectan al equipo 50  $\mu$ l de disolución, obteniéndose el reporte del peso molecular de la misma.

# CAPÍTULO VI

## 6. RESULTADOS.

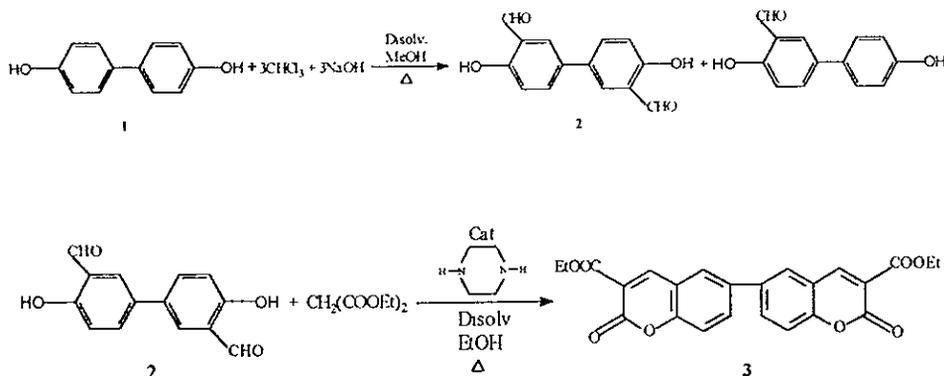
En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la etapa experimental, de la caracterización de los monómeros y polímeros, así como también los espectros más representativos de RMN, IR, U.V., y los termogramas de DSC, TMA y TGA, en los casos en que fue posible obtenerlos.

### 6.1 Síntesis y caracterización de monómeros.

Para la síntesis de los diferentes monómeros (3, 7 y 10) se llevaron a cabo diversas reacciones químicas las cuales se explicaron en el capítulo anterior.

#### 6.1.1 Síntesis y caracterización del monómero 3,3'-bis (etoxicarbonil) - 6,6'-bicumarina (3).

Como se explicó en la parte experimental, las reacciones que se llevaron a cabo para la síntesis de este monómero fueron:



Para comprobar que el compuesto obtenido era el deseado, se realizaron diferentes pruebas de identificación.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Las figuras 6.1.1a y 6.1.1b muestran los espectros de RMN  $^1\text{H}$  Y RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero 3 respectivamente. De estos espectros se obtienen las siguientes señales:

Espectro de RMN  $^1\text{H}$   
Muestra: Monómero 3

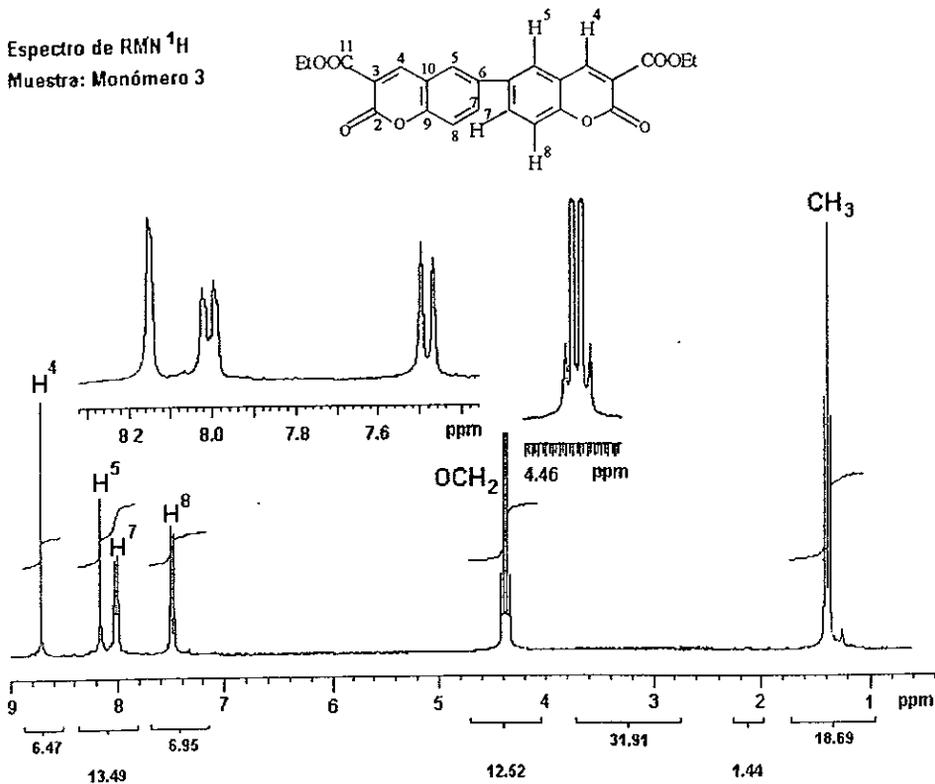
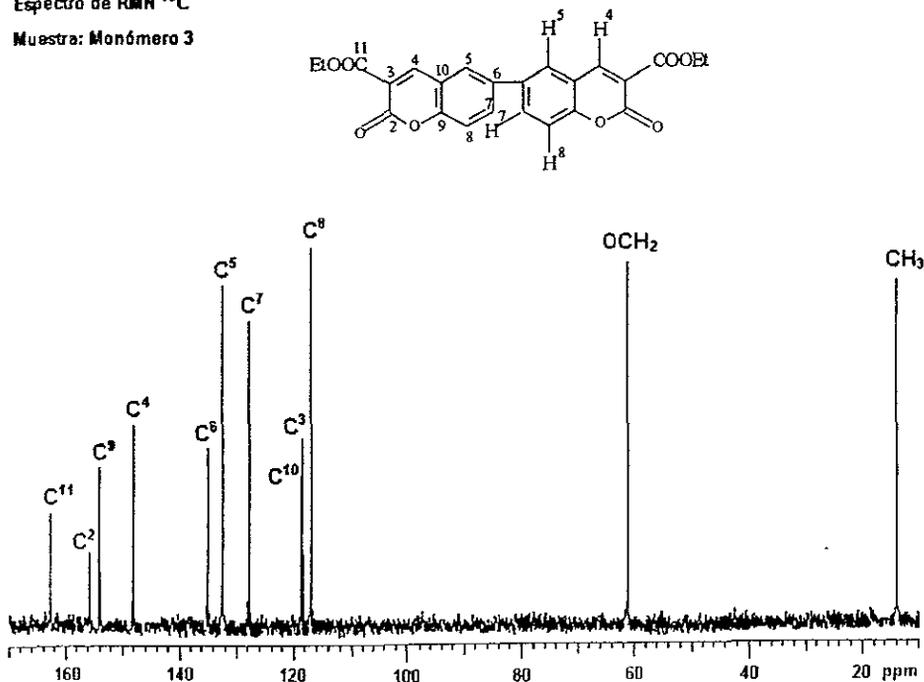


Figura 6.1.1a. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del Monómero 3.

RMN  $^1\text{H}$  (ppm) en  $\text{CDCl}_3$  : 8.70 (s. 2H, H<sup>4</sup>), 8.15 (d. 2H, J=1.8 Hz, H<sup>5</sup>), 8.00 (2H, d.d  $J_{\text{orto}}=8.7$  Hz,  $J_{\text{meta}}=1.8$  Hz, H<sup>7</sup>), 7.48 (d. 2H, J=8.7 Hz, H<sup>8</sup>), 4.60 (q 4H, J=7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.38 (t 6H, J=7.2 Hz, -CH<sub>3</sub>).

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ 

Muestra: Monómero 3

Figura 6.1.1b. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del Monómero 3.

RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm) en  $\text{CDCl}_3$ : 162.4 (C<sup>11</sup>), 155.8, 154.4 (C<sup>2</sup>, C<sup>9</sup>), 148.2 (C<sup>4</sup>), 135.3 (C<sup>6</sup>), 132.6 (C<sup>5</sup>), 128.0 (C<sup>7</sup>), 118.6, 118.3 (C<sup>10</sup>, C<sup>3</sup>), 116.9 (C<sup>8</sup>), 61.34 (OCH<sub>2</sub>), 14.09 (CH<sub>3</sub>)

En la figura 6.1.1c se muestra el diagrama de infrarrojo para el monómero 3 en donde se observan las principales bandas en IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3074 (C-H arom.), 2990, 2907 (C-H alif.), 1767, 1709 (C=O éster), 1618, 1568 (C=C arom.).

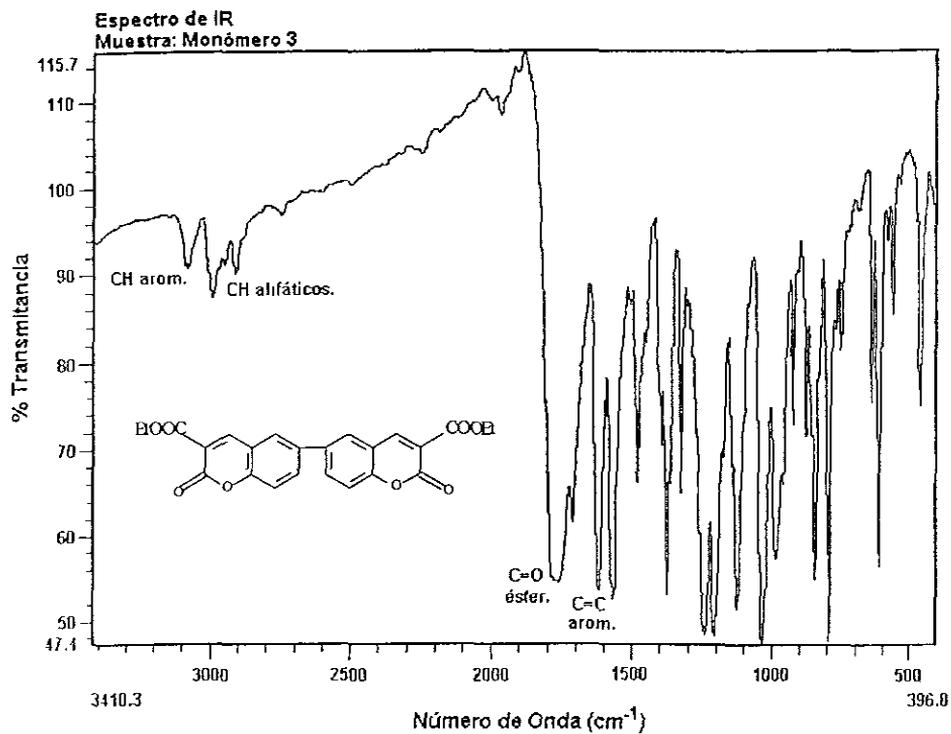
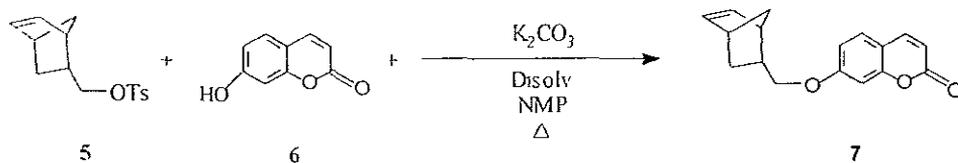
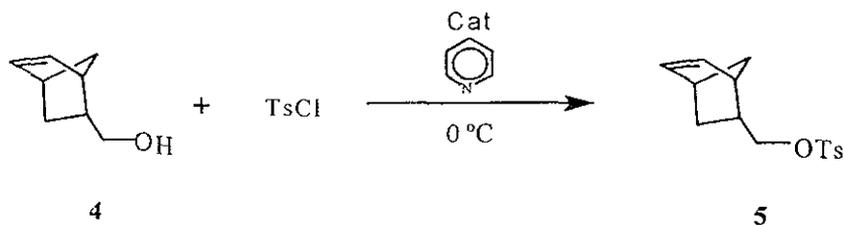


Figura 6.1.1c. Espectro de IR del Monómero 3.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y de IR confirman que la estructura del producto obtenido en esta reacción corresponde a la del monómero 3.

### 6.1.2 Síntesis y caracterización del monómero 7-[[2-norbornenil)metoxi]cumarina (7).

Para la síntesis de este monómero se realizaron las siguientes reacciones.



A continuación se muestran, en las figuras 6.1.2a y 6.1.2b, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C correspondientes al monómero 7.

Espectro de RMN<sup>1</sup>H  
Muestra: Monómero 7

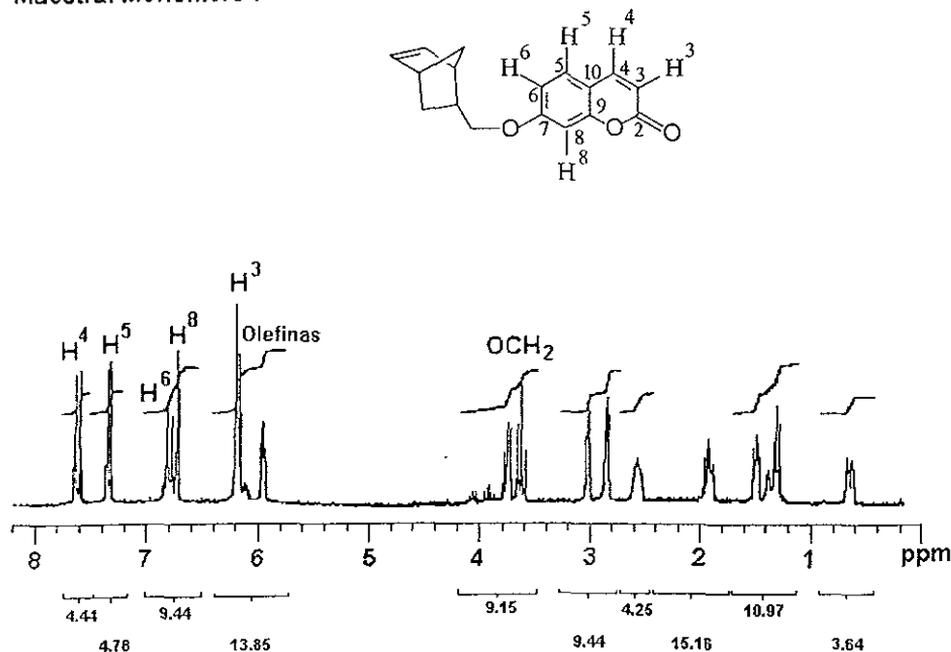
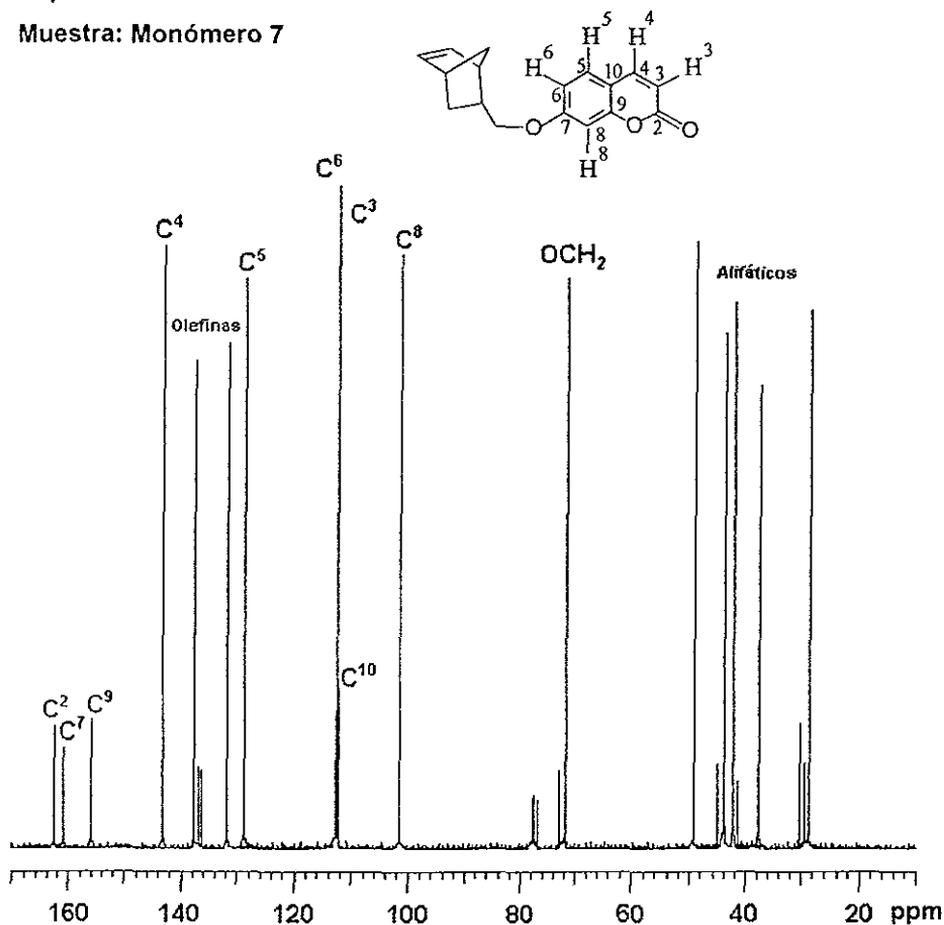


Figura 6.1.2a. Espectro de RMN<sup>1</sup>H del Monómero 7.

RMN<sup>1</sup>H (ppm) en CDCl<sub>3</sub>: 7.60 (d, 1H, J=9.6 Hz, H<sup>4</sup>), 7.32 (d, 1H, J=8.4 Hz, H<sup>5</sup>), 6.79 (d,d, 1H J<sub>orto</sub>=8.4 Hz, J<sub>meta</sub>=2.4 Hz, H<sup>6</sup>), 6.72 (d, 1H, J=2.4 Hz, H<sup>8</sup>), 6.16 (d, 1H, J=9.6 Hz, H<sup>3</sup>), 6.18-5.92 (m, 2H, olefin), 3.74-3.58 (2H, OCH<sub>2</sub>), 3.00-0.62 (m, 7H, alif.).

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ 

Muestra: Monómero 7

Figura 6.1.2b. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del Monómero 7.

RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm) en  $\text{CDCl}_3$ : 162.5 (C<sup>2</sup>), 160.8 (C<sup>7</sup>), 156.0 (C<sup>9</sup>), 143.3 (C<sup>4</sup>), 137.8-132.1, 128.8 (olefin., C<sup>5</sup>), 112.9, 112.8, 101.6 (C<sup>6</sup>, C<sup>3</sup>, C<sup>8</sup>), 112.5 (C<sup>10</sup>), 72.2 (OCH<sub>2</sub>), 49.50, 44.00, 42.35, 38.3, 29.1 (alif.).

La figura 6.1.2c muestra el espectro de infrarrojo del monómero 7, en este espectro se muestra y comprueba la existencia de los siguientes grupos funcionales, localizados en, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3055 (C-H, arom., vinil), 2966, 2868 (C-H alif.); 1720 (C=O éster), 1616 (C=C arom.).

### Espectro de IR

Muestra: Monómero 7

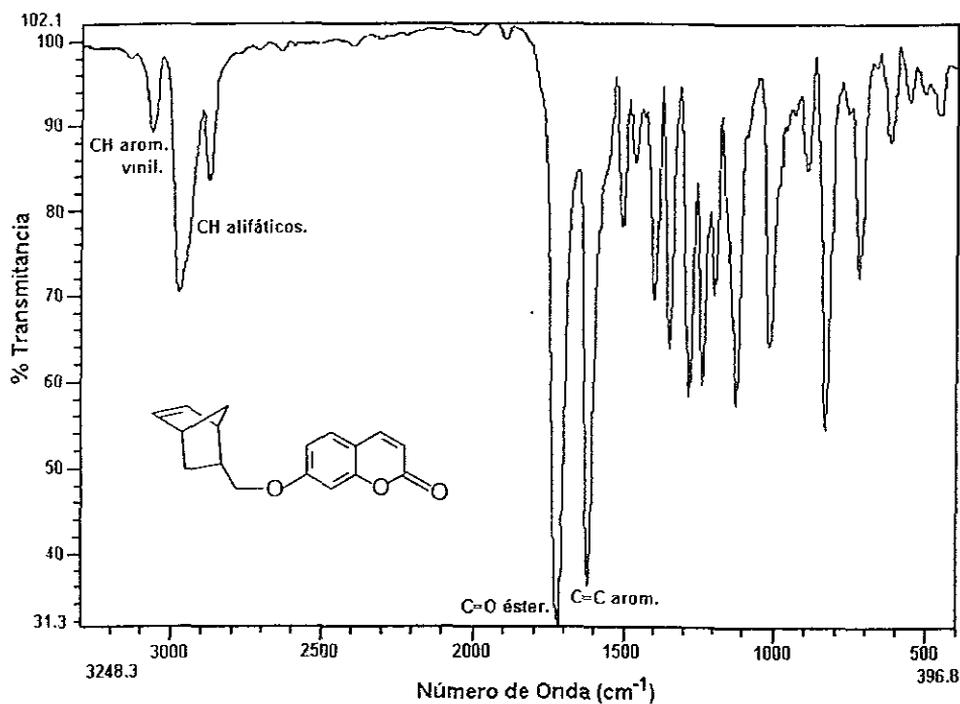
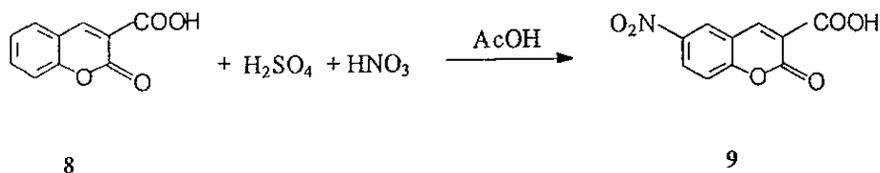


Figura 6.1.2c. Espectro de IR del Monómero 7.

### 6.1.3 Síntesis y caracterización del monómero Ácido 6-aminocumarina-3-carboxílico (10).

Las reacciones que se llevaron a cabo para sintetizar el monómero 10 fueron las siguientes:



Los espectros de RMN protónico y de carbono 13 realizados al monómero 10 se muestran en las siguientes figuras.

La figura 6.1.3a muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del monómero 10 de donde se obtienen las siguientes señales.

**Espectro de RMN<sup>1</sup>H**  
**Muestra: Monómero 10**

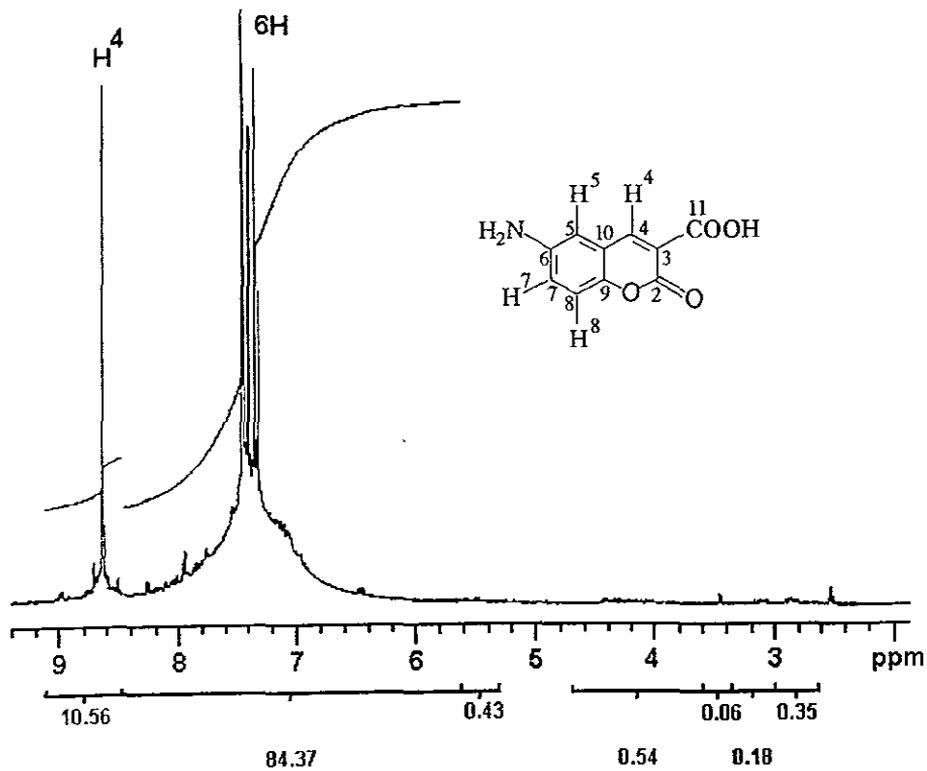


Figura 6.1.3a. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del Monómero 10.

RMN <sup>1</sup>H (ppm) en DMSO-d<sub>6</sub>: 8.64 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 8.00-7.00 (m, 6H).

La siguiente figura 6.1.3b muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero **10** de donde se obtienen las siguientes señales.

### Espectro de RMN $^{13}\text{C}$

Muestra: Monómero 10

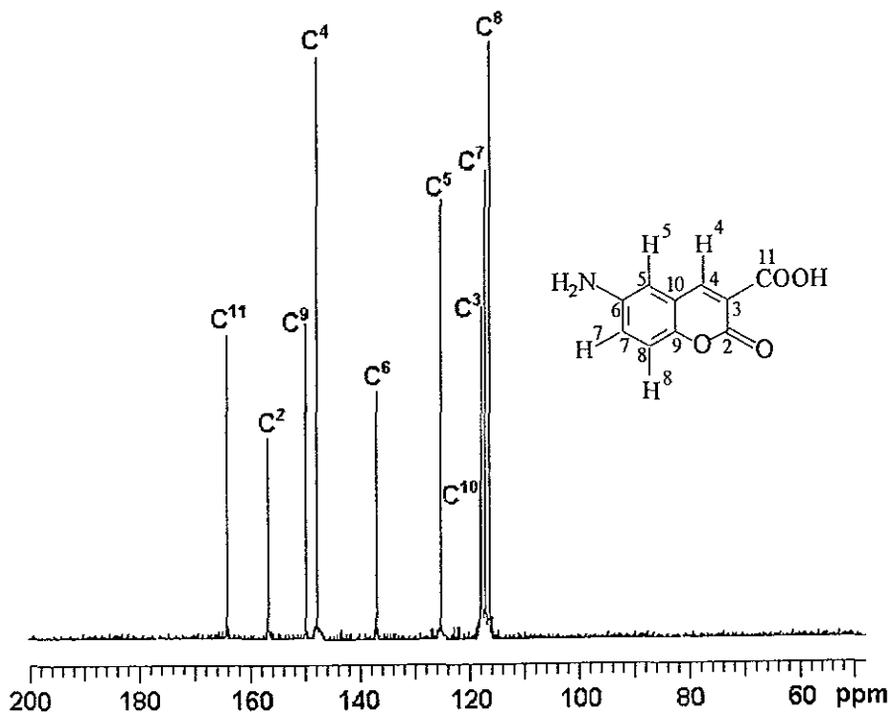


Figura 6.1.3b. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del Monómero 10.

RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm) en DMSO- $d_6$ : 164.8 (C<sup>11</sup>), 157.3 (C<sup>2</sup>), 150.1 (C<sup>9</sup>), 148.0 (C<sup>4</sup>), 137.1 (C<sup>6</sup>), 118.7, 118.5 (C<sup>10</sup>, C<sup>3</sup>), 125.5, 118.0, 117.2 (C<sup>5</sup>, C<sup>7</sup>, C<sup>8</sup>).

En la figura 6.1.3c se observa que las principales señales, del monómero **10**, de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) se encuentran en: 3400 ( $\text{NH}_2$  amina), 3150-2400 (OH, carboxil), 1714 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1618 ( $\text{C}=\text{C}$  arom.).

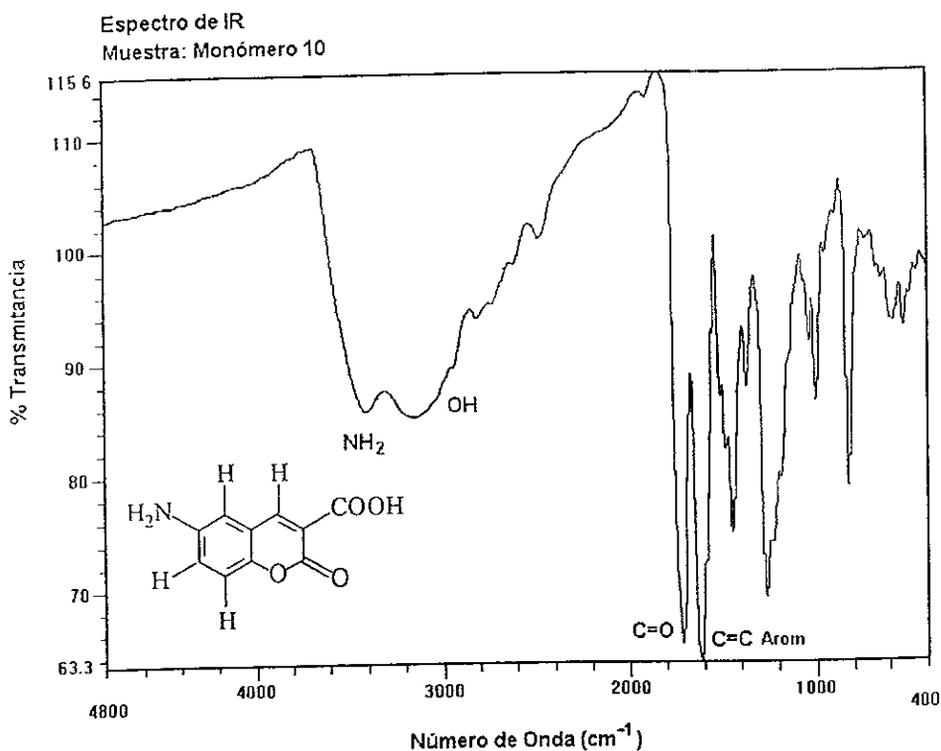
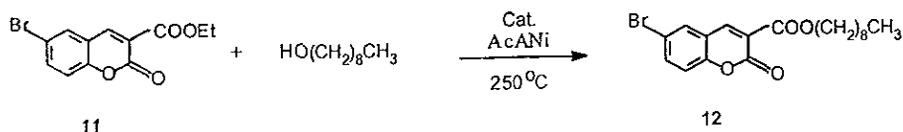


Figura 6.1.3c. Espectro de IR del Monómero 10.

### 6.1.4 Síntesis y caracterización del compuesto modelo 6-bromo-3-noniloxycarbonilcumarina (12).

El compuesto modelo se preparó de la siguiente manera:



En las figuras 6.1.4a y 6.1.4b se presentan los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  respectivamente, los cuales muestran las siguientes señales:

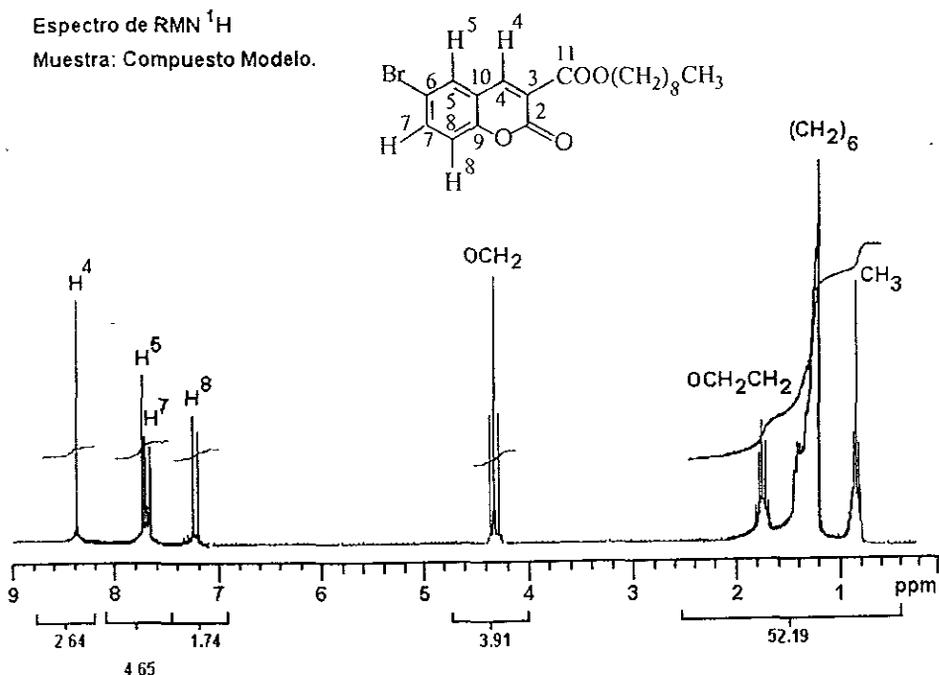
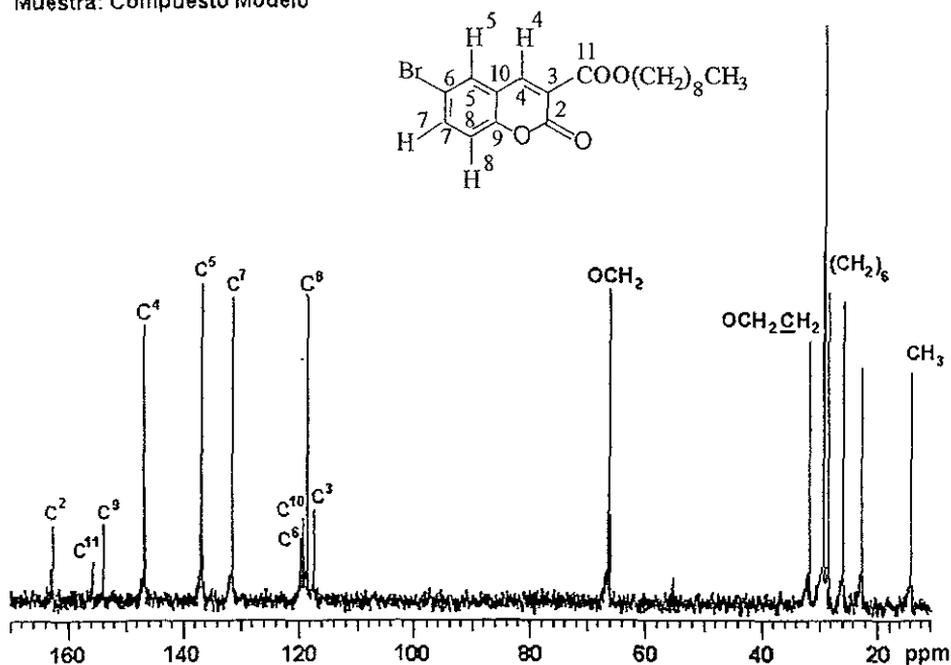


Figura 6.1.4a. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del Compuesto Modelo.

Para RMN  $^1\text{H}$  (ppm) en  $\text{CDCl}_3$ : 8.40 (s, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.75 (d, 1H,  $J=2.1$  Hz,  $\text{H}^5$ ), 7.71 (d, d, 1H,  $J_{\text{ortho}}=8.7$  Hz,  $J_{\text{meta}}=2.1$  Hz,  $\text{H}^7$ ), 7.24 (d, 1H,  $J=8.7$  Hz,  $\text{H}^8$ ), 4.34 (t, 2H,  $J=6.6$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 1.82-1.72 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.50-1.20 (m, 12H,  $(\text{CH}_2)_6$ ), 0.91 (t, 3H,  $J=6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ 

Muestra: Compuesto Modelo

Figura 6.1.4b. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del Compuesto Modelo.

Para RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm) en  $\text{CDCl}_3$ : 162.7 (C<sup>2</sup>), 155.8 (C<sup>11</sup>), 154.0 (C<sup>9</sup>), 146.8 (C<sup>4</sup>), 136.8, 131.5 (C<sup>5</sup>, C<sup>7</sup>), 119.7, 119.4, 117.3 (C<sup>6</sup>, C<sup>10</sup>, C<sup>3</sup>), 118.5 (C<sup>8</sup>), 66.3 (OCH<sub>2</sub>), 31.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30-23 ((CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>).

## Espectro de IR

Muestra: Compuesto Modelo

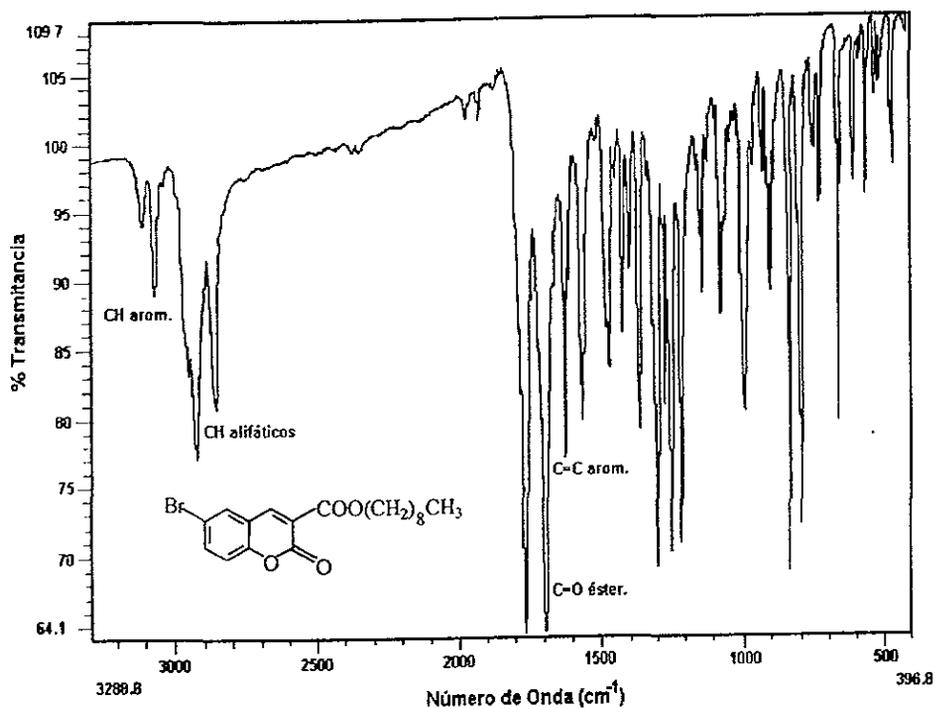


Figura 6.1.4c. Espectro de IR del Compuesto Modelo.

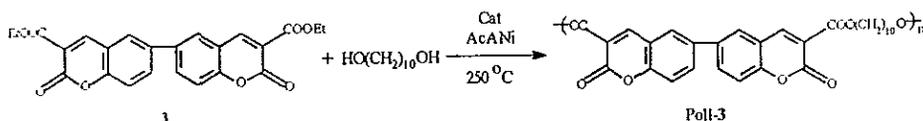
En la figura 6.1.4c se pueden observar las siguientes señales: IR (cm<sup>-1</sup>) 3100, 3059 (CH arom.), 2920, 2849 (CH alif.), 1763, 1693 (C=O éster), 1620 (C=C arom.)

## 6.2 Polimerización y caracterización.

En el capítulo anterior se explicaron las técnicas utilizadas para la polimerización de los distintos monómeros obtenidos.

### 6.2.1 Polimerización del monómero 3,3'-bis(etoxicarbonil)-6,6'-bicumarina (3) y caracterización del Polímero-3.

El Polímero-3 se preparó por politransesterificación en estado fundido de la siguiente manera:



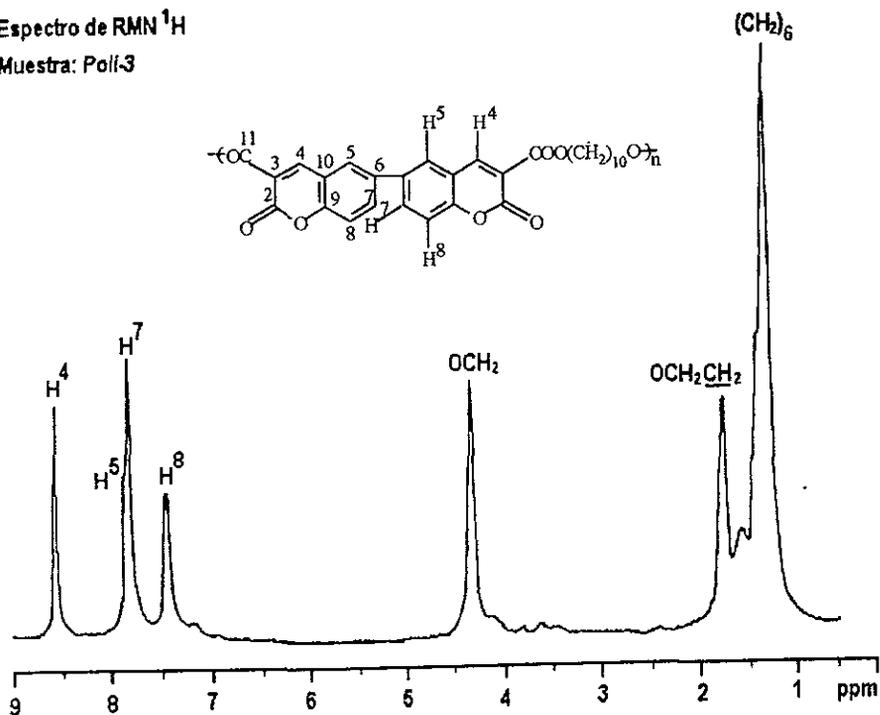
La figura 6.2.1a y la figura 6.2.1b muestran los espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del Polímero-3 respectivamente.

La presencia de cumarinas 3,6-disustituídas, en la estructura, se puede observar en el espectro protónico (RMN <sup>1</sup>H). Los picos en 8.56, 7.82 y 7.43 ppm pueden asignarse al protón H<sup>4</sup>, a los protones H<sup>5</sup> y H<sup>7</sup>, y al protón H<sup>8</sup> del sistema cumarina respectivamente. Los protones del decametileno aparecen en 4.33 (OCH<sub>2</sub>), 1.75 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) y 1.32 (-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-) ppm, respectivamente.

Una asignación completa del espectro de RMN <sup>13</sup>C para el Polímero-3 se presenta en la figura 6.2.1b.

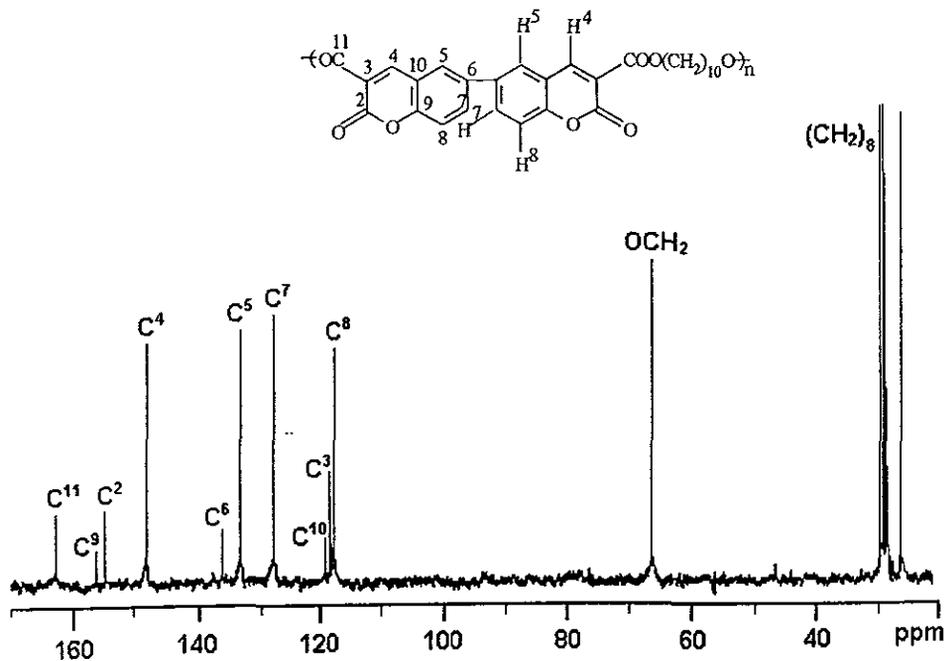
Espectro de RMN  $^1\text{H}$ 

Muestra: Poli-3

Figura 6.2.1a. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del Polímero-3.

Espectro de RMN<sup>13</sup>C

Muestra: Polí-3

Figura 6.2.1b. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del Polímero-3.

El espectro de infrarrojo de la figura 6.2.1c del Polímero-3 muestra picos característicos entre 2930-2850, 1761 y 1715  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a especies alifáticas, grupos carbonilo de la coumarina y grupos 3-alcoxicarbonil respectivamente.

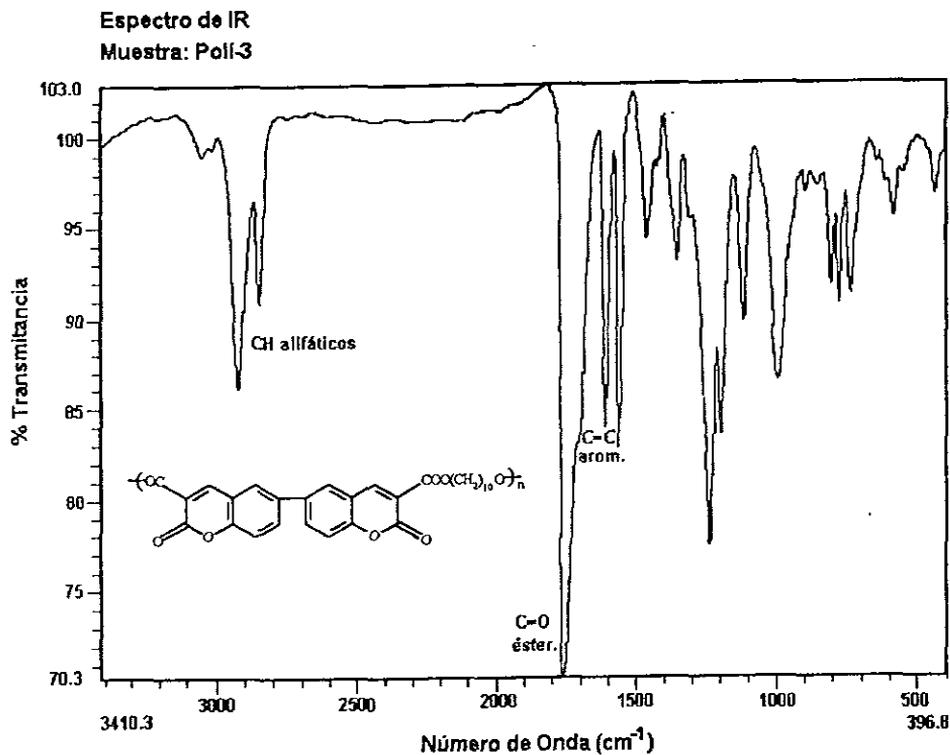
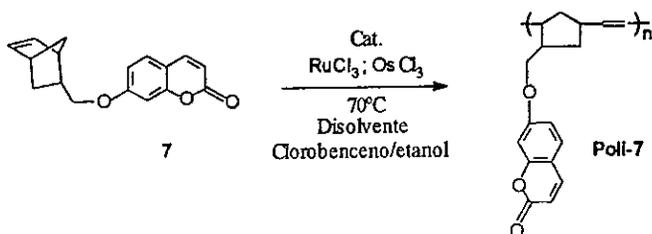


Figura 6.2.1c. Espectro de IR del Polímero-3.

### 6.2.2 Polimerización del monómero 7-[[2-norbornenil)metoxi]cumarina (7) y caracterización del Polímero-7.

El monómero 7 se polimerizó con Ru y Os mediante una reacción de metátesis de la siguiente manera.



La figura 6.2.2a presenta el espectro protónico, RMN  $^1\text{H}$ , del Polímero-7. Los dobletes a 7.58 y 7.35 ppm con constante de acoplamiento de  $J = 9.5$  y  $8.5$  Hz, corresponden al  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  del ciclo cumarina. Los multipletes a 6.80, 6.60 y el doblete a 6.20 ppm pueden ser asignados a  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^8$  y  $\text{H}^3$  respectivamente. Los picos en la región de 6.20-5.90 ppm corresponden a protones olefínicos de grupos norborneno desaparecidos y aparece un nuevo multiplete en 5.35 ppm debido a protones de olefina en la cadena polimérica.

### Espectro de RMN $^1\text{H}$

Muestra: Polí-7

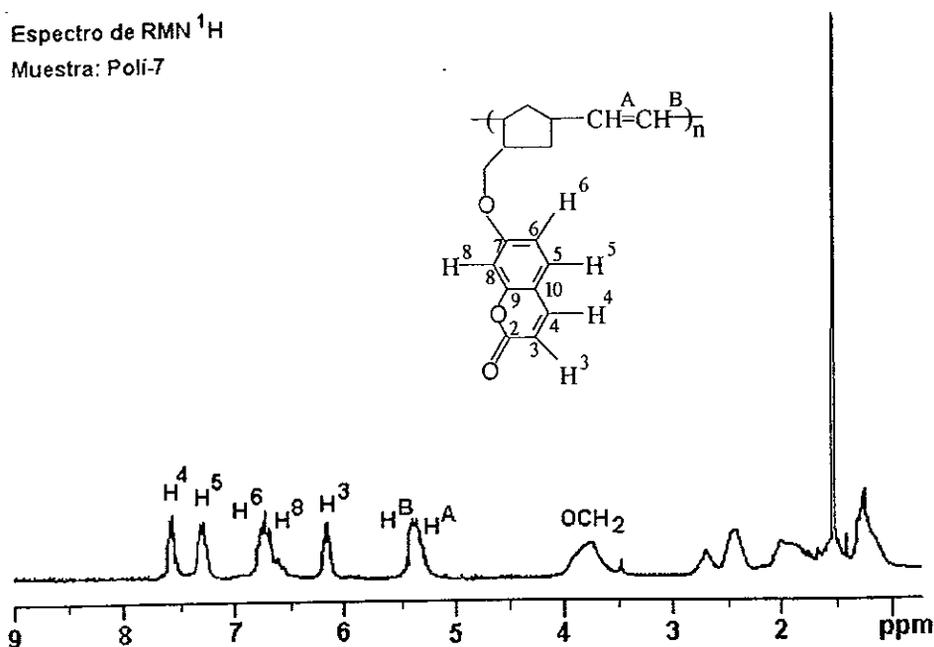


Figura 6.2.2a. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del Polímero-7.

EL Polímero-7 mostró en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , de la figura 6.2.2b, las siguientes señales:

RMN $^{13}\text{C}$  (ppm) en  $\text{CDCl}_3$  : 162.5 ( $\text{C}^2$ ), 160.8 ( $\text{C}^7$ ), 156.0 ( $\text{C}^9$ ), 143.3 ( $\text{C}^4$ ), 112.9 ( $\text{C}^6$ ), 112.8 ( $\text{C}^3$ ), 101.6 ( $\text{C}^8$ ), 112.5 ( $\text{C}^{10}$ ), cuatro diferentes carbonos olefínicos de la cadena polimérica a 135.0, 135.1, 131.4, y 129.5 correspondientes a cabeza-cola y cola-cabeza unidas a lo largo de la cadena<sup>28</sup>, las señales a 72.2 y 49.5-29.1 corresponden a  $\text{CH}_2\text{O}$  y carbonos alifáticos, respectivamente.

### Espectro de RMN $^{13}\text{C}$

Muestra: Polí-7

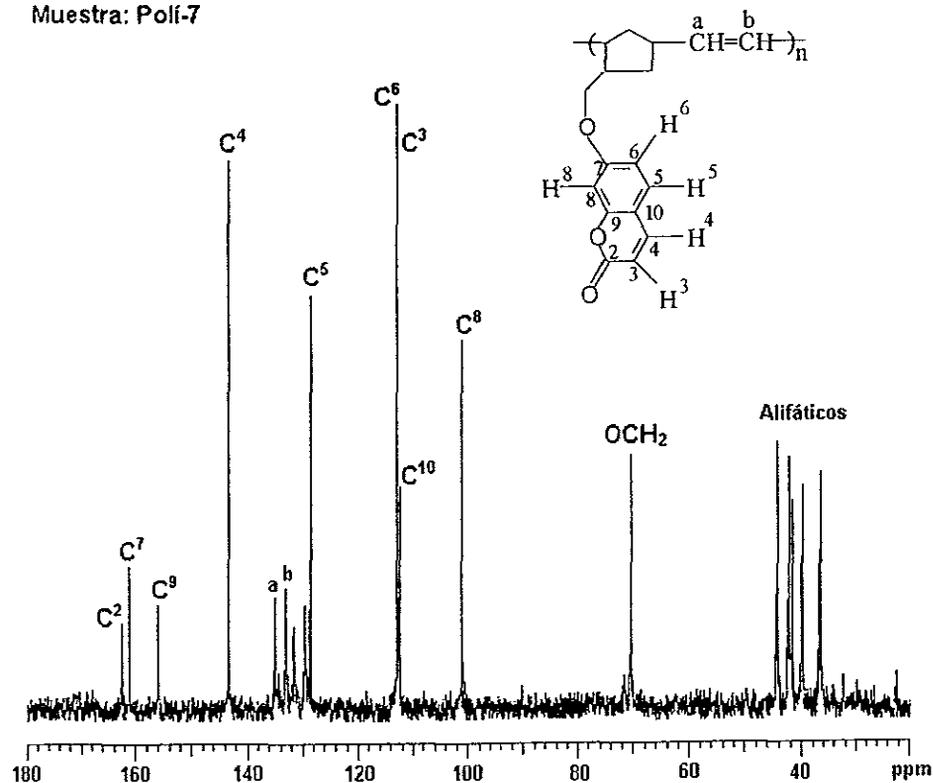


Figura 6.2.2b. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del Polímero-7.

La figura 6.2.2c del espectro de infrarrojo (IR) del Polímero-7 mostró fuertes absorciones del grupo carbonilo de la cumarina a  $1734\text{ cm}^{-1}$  y vibraciones C-H alifáticas en la región  $2950\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ .

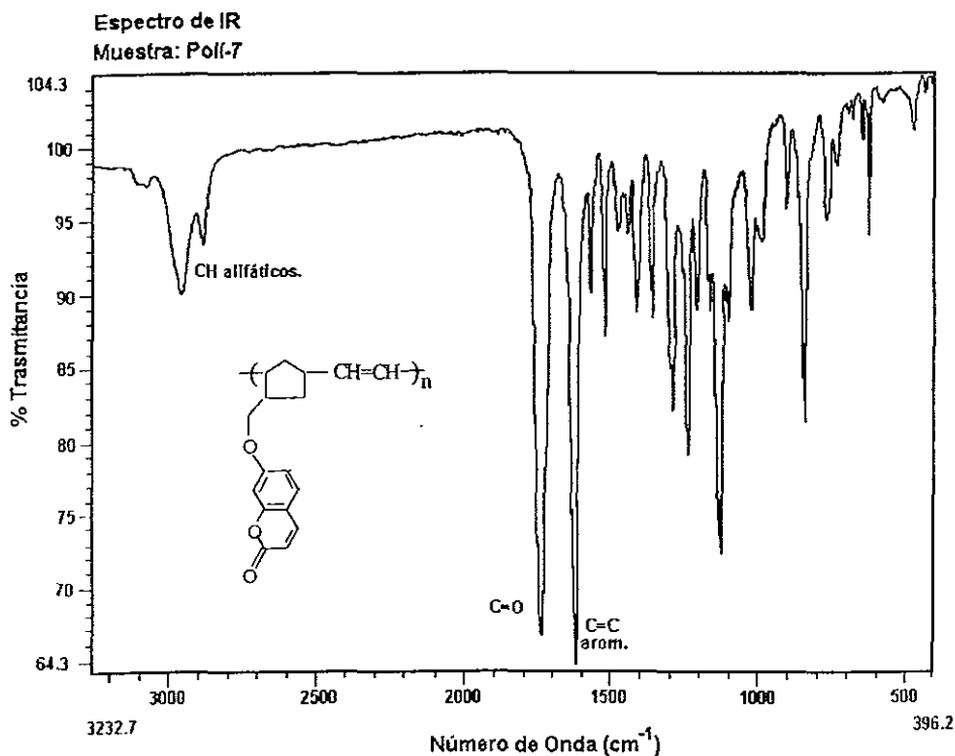
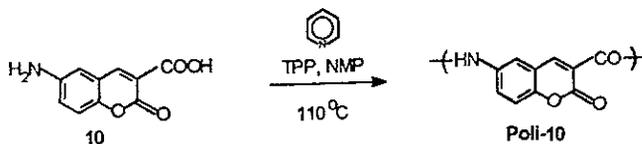


Figura 6.2.2c. Espectro de IR del Polímero-7.

### 6.2.3 Polimerización del monómero Ácido 6-aminocumarina-3-carboxílico (10) y caracterización del Polímero-10.

El Polímero-10 fue preparado por policondensación directa a partir del aminoácido 10 de la siguiente manera:



El espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la figura 6.2.3a, muestra el desplazamiento químico de los protones del Polímero-10, y sus señales correspondientes. Un singulete a 8.56 ppm se puede asignar al  $\text{H}^4$  del grupo cumarina (cercano al protón  $\text{H}^4$  en el monómero 10 (8.64 ppm)) y una absorción ancha en 9.4 ppm pertenece a los grupos terminales  $\text{COOH}$ .

#### Espectro de RMN $^1\text{H}$ Muestra: Polí-10

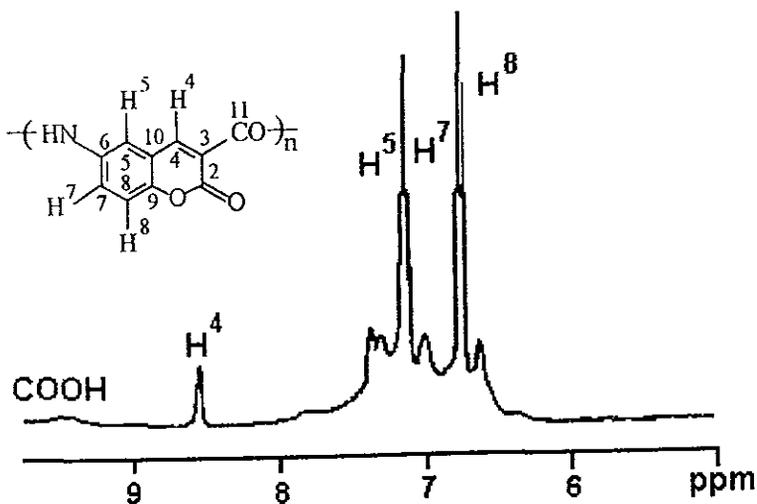


Figura 6.2.3a. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del Polímero-10.

En la figura 6.2.3b del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  las señales a 169.0, 157.0 y 152 ppm corresponden a  $\text{C}^{11}$ ,  $\text{C}^9$  y  $\text{C}^2$ . Los picos a 148.7 y 128.7, 118.3 y 115.0 ppm corresponden a  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^7$  y  $\text{C}^8$  respectivamente. Los carbonos  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^{10}$  y  $\text{C}^3$  aparecen en 129.9, 119.8 y 117.0 ppm.

### Espectro de RMN $^{13}\text{C}$

Muestra: Polí-10

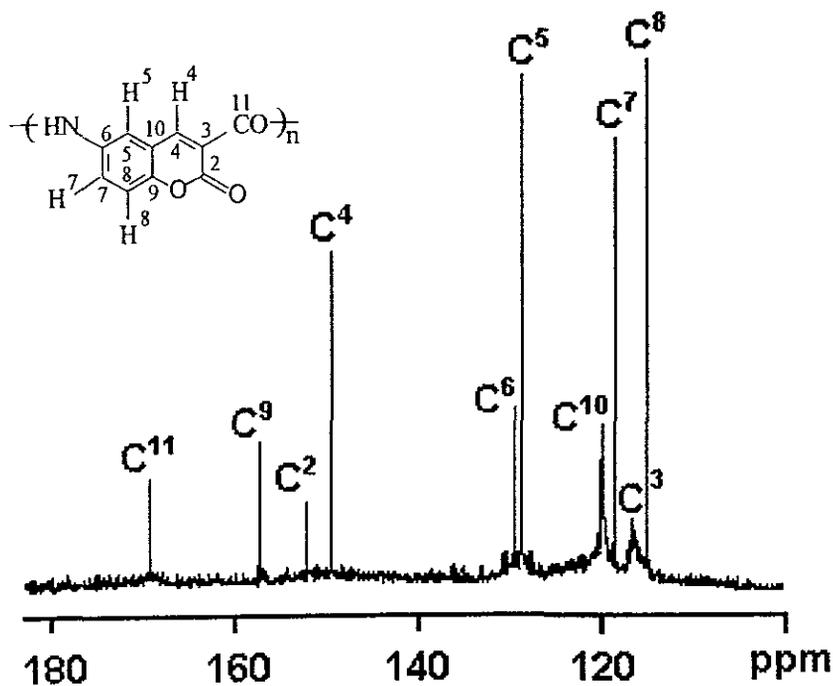


Figura 6.2.3b. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del Polímero-10.

El espectro de infrarrojo (IR) de la figura 6.2.3c muestra una absorción característica del grupo amida ( $3290\text{ cm}^{-1}$  (NH),  $1668\text{ cm}^{-1}$  C=O amida) y del carbonilo de la cumarina ( $1770\text{ cm}^{-1}$ ).

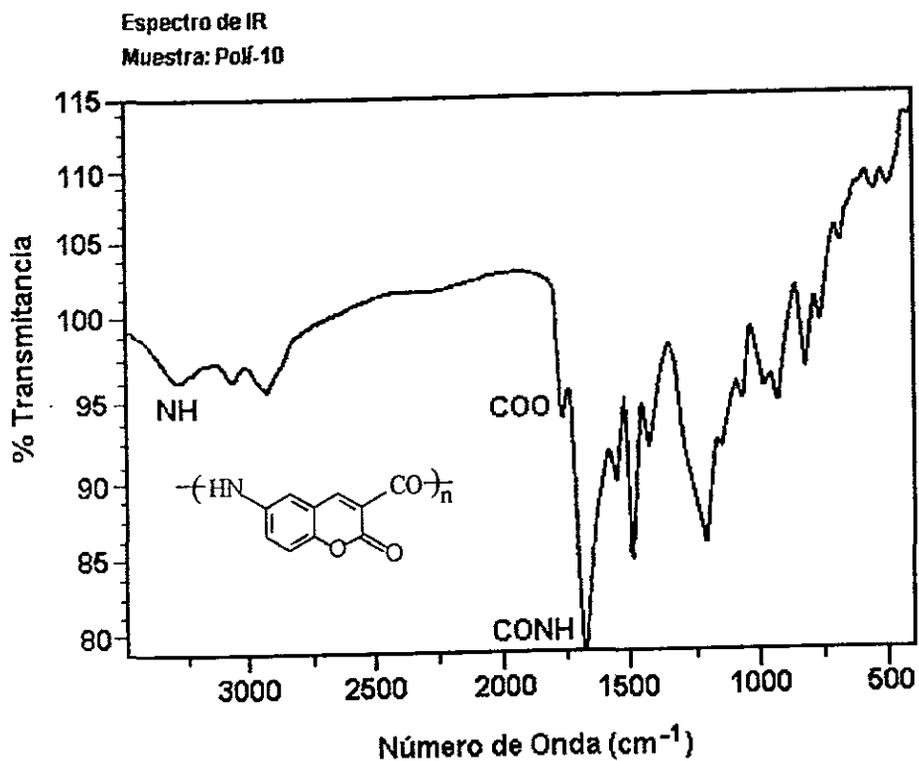


Figura 6.2.3c. Espectro de IR del Polímero-10.

### 6.3 Análisis térmico de los polímeros.

#### 6.3.1 Análisis térmico del Polímero-3.

La figura 6.3.1a correspondiente al termograma de DSC del Polímero-3 nos muestra que el polímero presenta termoestabilidad entre 0 y 300 °C, ya que en la curva se observa que no existe transición endotérmica que indique fusión del polímero, por lo que, también es indicativo de que el polímero presenta una estructura amorfa.

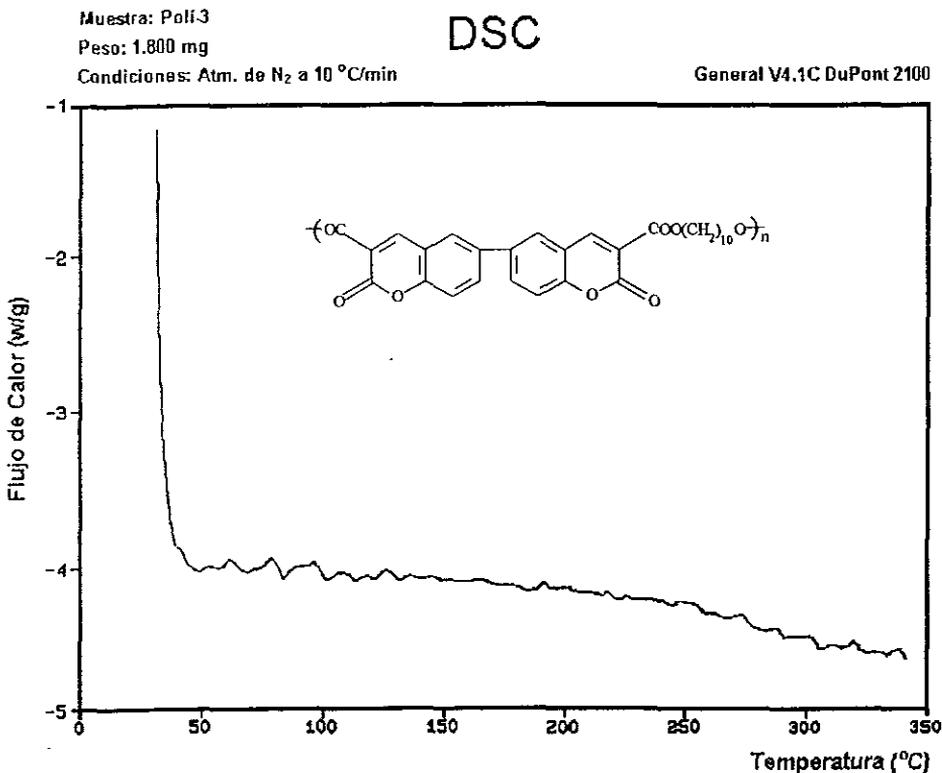


Figura 6.3.1a. Termograma por DSC para el Polímero-3.

Como podemos observar en la figura 6.3.1b del termograma de análisis *termomecánico* (TMA), la temperatura de transición vítrea del Polímero-3 se encuentra a 121.56 °C

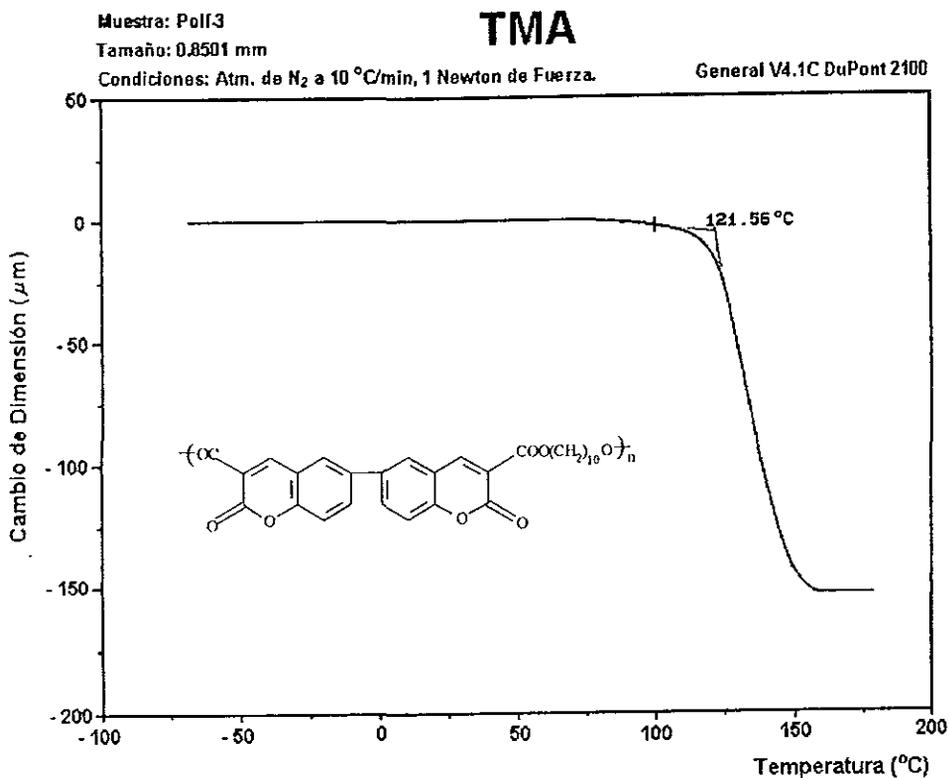


Figura 6.3.1b. Termograma por TMA del Polímero-3.

El termograma de análisis termogravimétrico (TGA) de la figura 6.3.1c del Polímero-3 muestra que inicialmente se tiene una pérdida de agua del 3.83% a 289.06 °C, enseguida el material tiene un breve comportamiento estable hasta los 340 °C en donde a partir de esta temperatura presenta su mayor descomposición

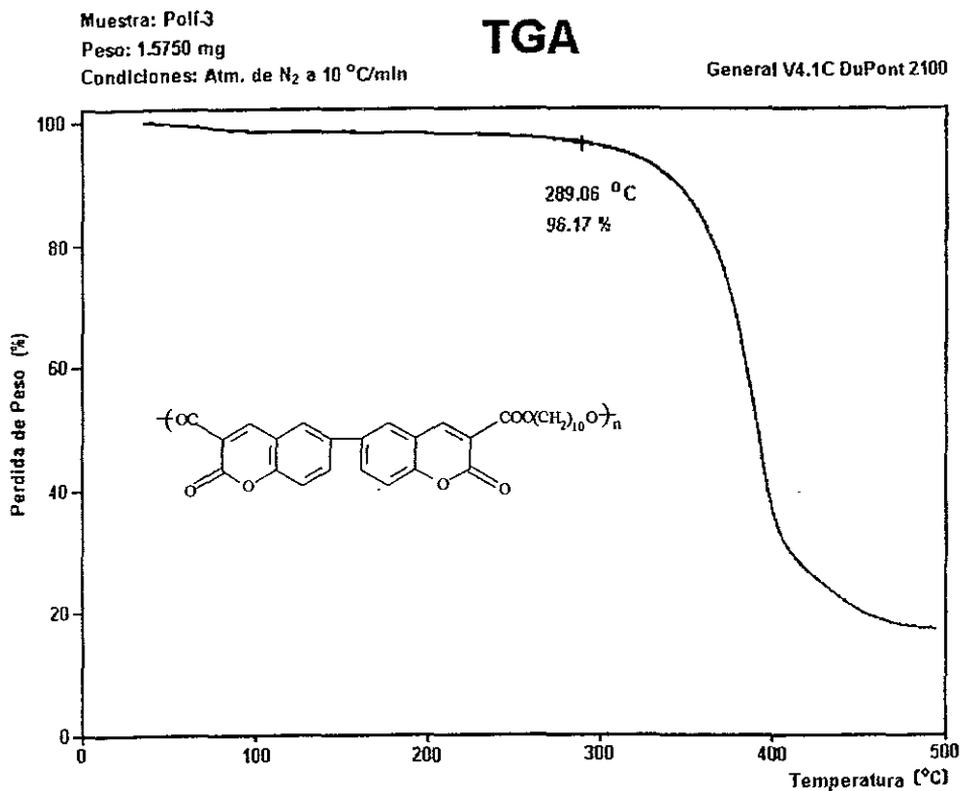


Figura 6.3.1c. Termograma por TGA para el Polímero-3.

### 6.3.2 Análisis térmico del Polímero-7.

En la figura 6.3.2a que corresponde al termograma de DSC del **Polímero-7** se observa que al ser sometido a un intervalo de temperatura de entre 0 y 300 °C dicho polímero es termoestable, ya que podemos ver que no existe transición endotérmica que indique fusión, lo cual, también es indicativo de que el polímero presenta una estructura amorfa.

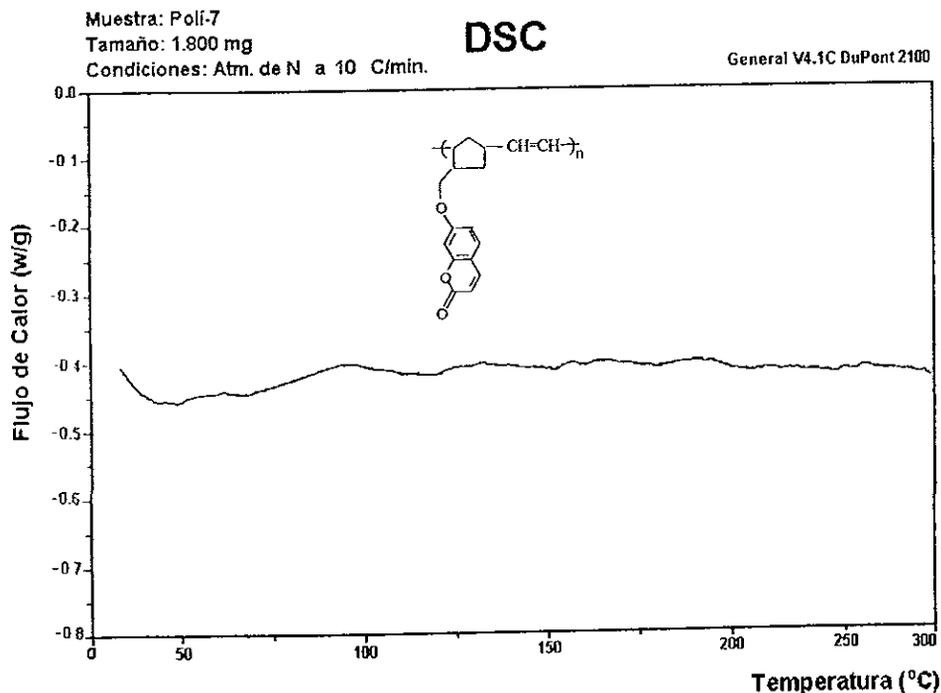


Figura 6.3.2a. Termograma por DSC para el Polímero-7.

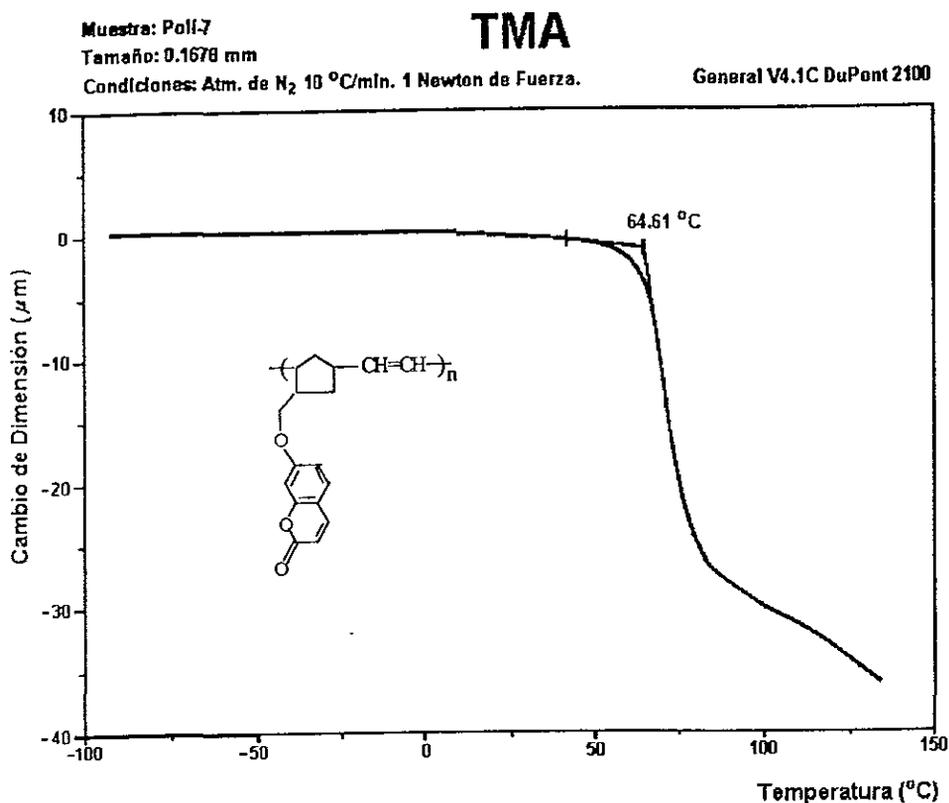


Figura 6.3.2b. Termograma por TMA para el Polímero-7.

La figura 6.3.2b correspondiente al termograma de análisis termomecánico (TMA) del Polímero-7 nos muestra que la temperatura de transición vítrea se encuentra a 64.61 °C.

El termograma de análisis termogravimétrico (TGA) de la figura 6.3.2c del Polímero-7 muestra que inicialmente se tiene una pérdida de clorobenceno del 1.33% a 84.38 °C, posteriormente existe otra pérdida de masa del 17.18% a una temperatura de 274.55 °C que corresponde al monómero que no reaccionó (se sublima), enseguida el

material tiene un breve comportamiento estable hasta los 390 °C en donde a partir de esta temperatura presenta su mayor descomposición.

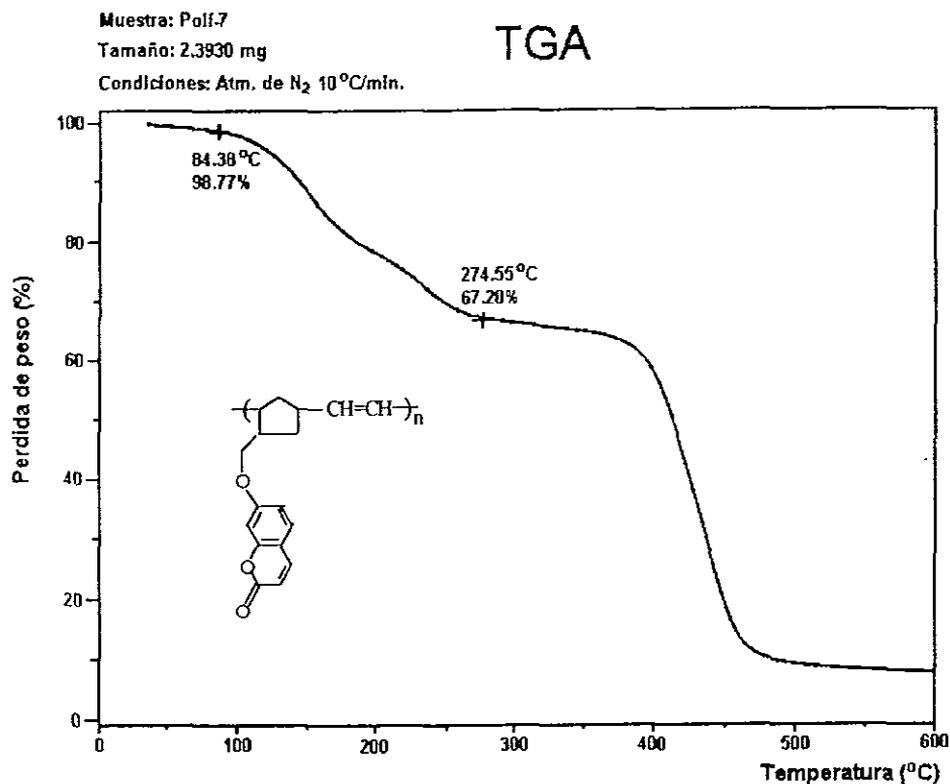


Figura 6.3.2c. Termograma por TGA para el Polímero-7.

### 6.3.3 Análisis térmico del Polímero-10.

La figura 6.3.3a nos muestra el termograma de DSC del Polímero-10, en el cual, podemos observar que el polímero presenta termoestabilidad, debido a que no existe transición endotérmica entre 0 y 300 °C que indique fusión, por lo que, también esto es indicativo de que el polímero presenta una estructura amorfa.

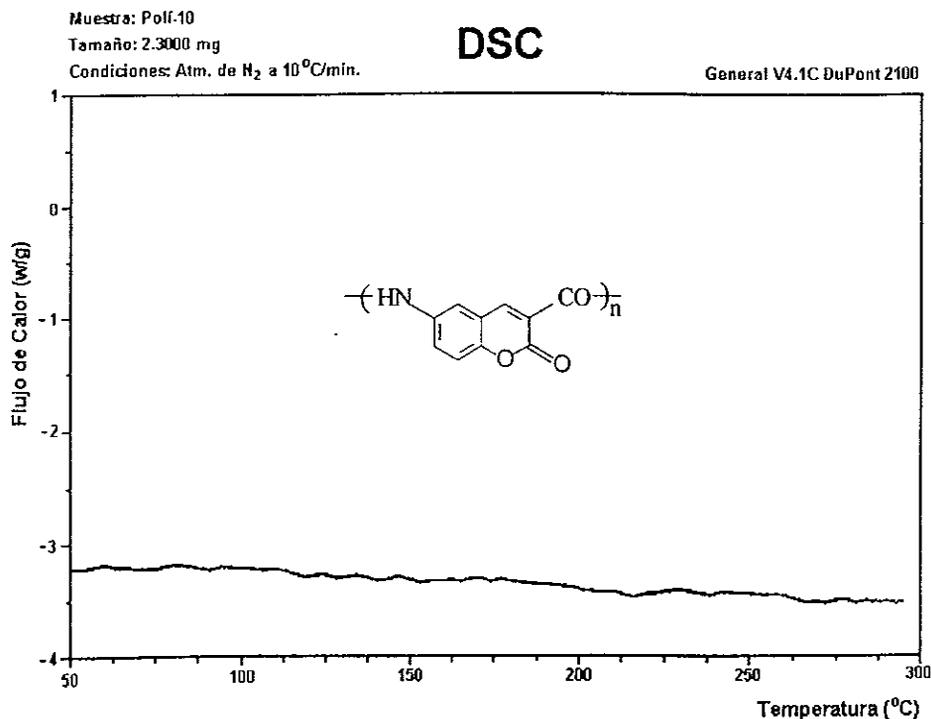


Figura 6.3.3a. Termograma por DSC para el Polímero-10.

El termograma de análisis termogravimétrico (TGA) de la figura 6.3.3b del Polímero-10 muestra que inicialmente se tiene una pérdida de agua del 5.80% a una temperatura de 126.56 °C, posteriormente existe otra pérdida de masa del 7.66% a 204.69 °C que corresponde a metilpirrolidona, enseguida el material tiene un breve comportamiento estable, para posteriormente empezar a descomponerse.

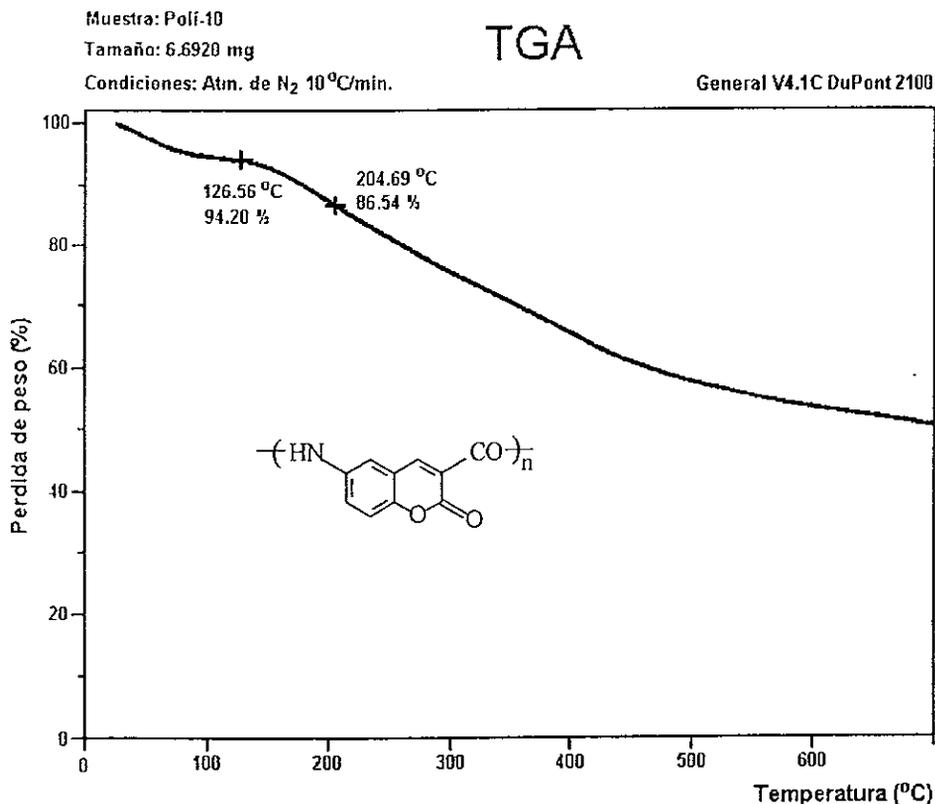


Figura 6.3.3b. Termograma por TGA para el Polímero-10.

#### 6.4 Discusión.

El monómero **3** se preparó en 2 pasos comenzando con 4,4'-dihidroxibifenil (**1**). El primer paso fue una reacción de Reimer-Tiemann produciendo el 4,4'-dihidroxi-3,3'-diformilbifenil (**2**), el cual reaccionó con éster malónico bajo condiciones de la reacción de Knoevenagel para dar el monómero **3**. La posibilidad de aumentar la temperatura en la politransesterificación del monómero **3** con dioles se investigó a partir de una reacción modelo entre el 6-bromo-3-etoxicarbonilcumarina (**11**) y el n-nonanol. Estrictamente hablando, con respecto a la poliesterificación el monómero **3** es tetrafuncional. Éste contiene 2 grupos etoxicarbonil y 2 anillos lactona los cuales pueden participar en la reacción. La reacción posterior es altamente indeseable debido a que se pueden producir polímeros reticulados con división de anillos lactona. Variando la temperatura de reacción (250 °C) y el catalizador usado (acetilacetona níquel o tetrapropóxido de titanio), se alcanzó un 98% de rendimiento del compuesto modelo (**12**), el cual hizo posible obtener un polímero (Polí-3) soluble y de alto peso molecular. La policondensación se llevó a cabo esencialmente a las mismas condiciones que la reacción modelo para dar un polímero de alto peso molecular ( $M_n = 87\ 000$ , polidispersidad 2.4) soluble en disolventes alifáticos clorados. Es importante usar del 10 al 15% de exceso del diol, de lo contrario habrá altas conversiones del monómero y se obtendrá un polímero reticulado. Cuando se usa un exceso de diol se forman, primero y rápidamente, oligómeros cortos y después la transesterificación se conduce lentamente con la eliminación de 1,10-decanodiol, permitiendo el control de la reacción. La estructura del Polí-3 se confirmó por técnicas estándar de espectroscopía. El espectro de infrarrojo (Figura 6.2.1c) del Polí-3 mostró picos característicos entre 2930-2850, 1761 y 1715  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a especies alifáticas, grupos carbonilo de la cumarina y grupos 3-alcoxicarbonil respectivamente. Las figuras 6.2.1a y 6.2.1b muestran los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del Polí-3. La presencia de cumarinas 3,6-disustituidas, en la estructura, se observa claramente en el espectro protónico (RMN  $^1\text{H}$ ). Los picos en 8.56, 7.82 y 7.43 ppm pueden asignarse al protón  $\text{H}^4$ , a los protones  $\text{H}^5$  y  $\text{H}^7$ , y al protón  $\text{H}^8$  del sistema cumarina respectivamente. Los protones del decametileno aparecen en 4.33 ( $\text{OCH}_2$ ), 1.75 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) y 1.32 ( $-(\text{CH}_2)_6-$ ) ppm, respectivamente. Una asignación completa del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el Polí-3 se presenta en la figura 6.2.1b

Ni el espectro de IR, ni los de RMN para el Polí-3 presentan señales asignables a la apertura del anillo pirona. La única absorción de un grupo carbonilo en el

espectro de IR (un doblete en 1761, 1715  $\text{cm}^{-1}$ ) es similar a la del compuesto modelo (12) y corresponde al 3-alcóxicarbonil-sustituido del anillo cumarina. No se encontró otro pico carbonilo en la región entre 1750-1700  $\text{cm}^{-1}$  que pudiera ser asignada a la división del anillo pirona. Evidencias importantes en cualquier reacción lateral son proporcionadas por el espectro de RMN  $^1\text{H}$ ; en la posición e integración en el  $\text{H}^4$  del anillo cumarina (8.56 ppm) implican que no hay apertura del anillo durante la policondensación. Es importante hacer notar que en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del Polí-3 solamente se encontraron dos señales en la región 150-160 ppm, correspondientes al  $\text{C}^9$  (156.2 ppm) y  $\text{C}^2$  (155 ppm) del anillo cumarina. Si existe alguna reacción lateral que involucre un anillo de pirona habrá necesariamente una división y aparecerán nuevas señales en la región correspondiente a los carbonos derivados de ácido cinámico.

El monómero 7 se preparó también en 2 pasos, comenzando con el 5-norborneno-2-metanol (4). Éste reaccionó con cloruro de tosilo produciendo el tosilo 5 el cual posteriormente se trató con 7-hidróxicumarina en NMP resultando el monómero 7. El monómero 7 se polimerizó con Ru y Os mediante una reacción de metátesis resultando un polímero con alto peso molecular ( $M_n = 350\,000$ , polidispersidad 1.8), el polinorborneno que contiene cumarina (Polí-7) es soluble en disolventes alifáticos clorados y aromáticos. El espectro (Figura 6.2.2c) de infrarrojo (IR) del Polí-7 mostró fuertes absorciones del grupo carbonilo de la cumarina a 1734  $\text{cm}^{-1}$  y vibraciones -C-H alifáticas en la región 2950-2860  $\text{cm}^{-1}$ . La figura 6.2.2a presenta el espectro protónico (RMN  $^1\text{H}$ ) del Polí-7. Los dobletes a 7.58 y 7.35 ppm con  $J = 9.5$  y 8.5 Hz. corresponden al  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  del ciclo cumarina. Los multipletes a 6.80, 6.60 y el doblete a 6.20 ppm pueden ser asignados a  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^8$  y  $\text{H}^3$  respectivamente. Los picos en la región de 6.20 - 5.90 ppm corresponden a protones de olefina desaparecidos de grupos norborneno, y aparece un nuevo multiplete en 5.35 ppm debido a protones de olefina en la cadena polimérica.

El ácido 6-aminocumarina-3-carboxílico (10) fue polimerizado para obtener poliamidas (Polí-10) que contienen cumarina usando la técnica directa de policondensación. El Polí-10 presentó bajo peso molecular (viscosidad inherente  $\eta_{\text{inh}} = 0.31$  dl/g) siendo soluble en DMSO y NMP. Las figuras 6.2.3c, 6.2.3a, y 6.2.3b muestran los espectros de infrarrojo (IR), RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  respectivamente del Polí-10. El espectro de infrarrojo (IR) muestra una absorción característica del grupo

amida ( $3290\text{ cm}^{-1}$  (NH),  $1668\text{ cm}^{-1}$  C=O amida) y el carbonilo de la cumarina ( $1770\text{ cm}^{-1}$ ). En el espectro protónico (RMN  $^1\text{H}$ ) un singlete a 8.56 ppm se puede asignar al  $\text{H}^4$  del grupo cumarina (cerca al protón  $\text{H}^4$  en el monómero **10** (8.64 ppm)) y una absorción ancha en 9.4 ppm pertenece a los grupos terminales COOH. En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  las señales a 169.0, 157.0 y 152 ppm corresponden a  $\text{C}^{11}$ ,  $\text{C}^9$  y  $\text{C}^2$ . Los picos a 148.7 y 128.7 ppm, 118.3 y 115.0 ppm corresponden a  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^7$  y  $\text{C}^8$  respectivamente. Los carbonos  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^{10}$  y  $\text{C}^3$  aparecen a 129.9, 119.8 y 117.0 ppm.

### 6.5 Propiedades de los polímeros.

Los polímeros Polí-3 y Polí-7 mostraron buenas propiedades para la formación de películas. Se pueden preparar películas homogéneas con excelente calidad óptica con disoluciones de cloroformo, en el caso del Polí-3 por moldeo a  $220\text{-}240\text{ }^\circ\text{C}$ . Fuertes fibras pueden ser formadas por fusión a estas temperaturas. Cuando se calentó el Polí-7 se formó un polímero insoluble probablemente debido a la reticulación de los dobles enlaces en la cadena del polímero y no formándose por fusión. El Polí-3 y el Polí-7 presentaron gran termoestabilidad, sus curvas de DSC mostraron que no existían transiciones endotérmicas entre 0 y  $300\text{ }^\circ\text{C}$  que pudieran ser asignadas a puntos de fusión. Las figuras 6.3.1b y 6.3.2b muestran curvas de TMA para el Polí-3 y Polí-7 en donde se observa una  $T_g$  a  $121.56$  y  $64.61\text{ }^\circ\text{C}$  para el Polí-3 y el Polí-7 respectivamente. De acuerdo al TGA el 10% del peso perdido en el Polí-3 y el Polí-7 se observa a temperaturas ( $T_{10}$ ) de  $360$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. La alta temperatura  $T_{10}$  de este último puede reflejar un incremento en la termoestabilidad en la formación de redes.

La poliamida que contiene cumarina (Polí-10) dio películas transparentes y frágiles con disolución de NMP o DMSO. De acuerdo a la difracción de rayos X los polímeros fueron amorfos, no se mostró una temperatura de transición vítrea clara en las curvas de DSC en la región de  $0\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ . El Polí-10 presentó buena termoestabilidad ( $T_{10}$  de  $440\text{ }^\circ\text{C}$ ) debido a la ausencia de enlaces alifáticos.

Todos los polímeros mostraron fotoluminiscencia en disolución y en películas que contenían el fragmento cumarina. La figura 6.5.1 muestra absorción y emisión para los Polí-3, Polí-7 y Polí-10 en forma de películas. Es digno de mencionar que el monómero

10 muestra una longitud de onda de absorción máxima en 419 nm, mientras que el Polí-10 a 350 nm, reflejando la ausencia de transferencia de carga intramolecular. Todos los polímeros exhibieron una longitud de onda de absorción máxima en la región de 320-350 nm emitiendo del violeta ( $\lambda_{\text{máx}} = 410$  nm, (Polí-7)) al azul-verde ( $\lambda_{\text{máx}} = 510$  nm, (Polí-10)).

### Espectros de Absorción y Emisión

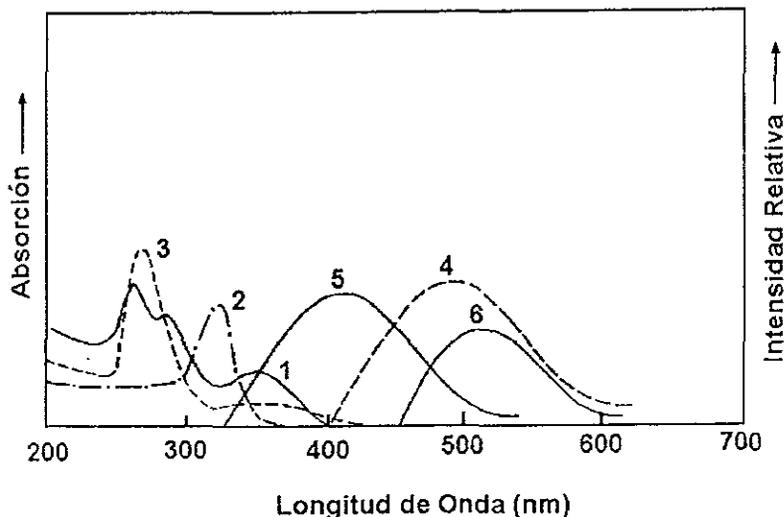


Figura 6.5.1. Espectros de Absorción (1, 2 y 3 del lado izquierdo) y emisión (4, 5 y 6 del lado derecho,  $\lambda_{\text{ex}} = 395, 355$  y  $395$  nm) del Polí-3, Polí-7 y Polí-10 en forma de película, respectivamente.

La figura 6.5.2 presenta espectros de excitación para los polímeros a emisión máxima. Como puede verse en la figura la posición de excitación máxima está bien correlacionada con la longitud de onda de absorción máxima de los polímeros. Esto quiere decir que la longitud de onda de absorción máxima de los polímeros es responsable de la fotoemisión. Un equipo electroluminiscente fue fabricado con el Polí-3. El equipo consiste de ITO revestimiento vítreo, Polí-3 disuelto en cloroformo y moldeado con un espesor de 100 nm e indio (100 nm evaporado). Después el Polí-3, en forma de película, se extendió y se metió a la estufa

por 24 h., a 70 °C con objeto de eliminar el disolvente. Este equipo emite luz azul similar a la fotoemisión con un voltaje de alrededor de 4 volts.

### Espectros de Excitación

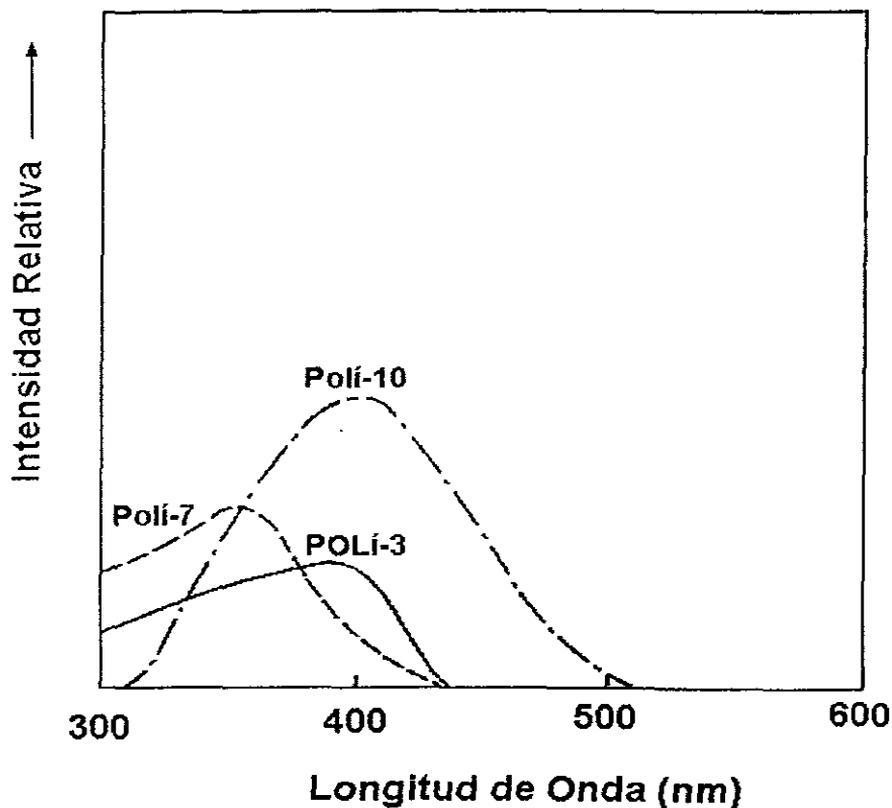


Figura 6.5.2. Espectros de excitación del Polí-3, Polí-7 y Polí10 en forma de películas en la emisión máxima ( $\lambda_{em} = 490, 410$  y  $510$  nm), respectivamente.

# C O N C L U S I O N E S

---

## CONCLUSIONES.

- 1). Se sintetizaron y polimerizaron 3 nuevos monómeros que contienen grupos cumarina.
  - 2). Se obtuvieron 2 polímeros de alto peso molecular (**Polímero-3** y **Polímero-7**) con cadenas laterales en su estructura.
  - 3). El **Polímero-10** presentó bajo peso molecular con cadenas laterales en su estructura.
  - 4). El **Polímero-3** es procesable mediante fusión dando fibras con buena resistencia mecánica.
  - 5). Todos los polímeros son solubles en disolventes orgánicos comunes.
  - 6). Todos los polímeros son amorfos mostrando una  $T_g$  de 121.56 y 64.61 °C para el **Polímero-3** y **Polímero-7** respectivamente.
  - 7). Los polímeros forman películas homogéneas fuertes y flexibles con excelente calidad óptica, que pueden prepararse por *casting* de sus disoluciones con cloroformo, o en el caso del **Polímero-3** por moldeo a 220-240 °C.
  - 8). Los polímeros mostraron buena termoestabilidad arriba de 360 °C.
  - 9). Todos los polímeros mostraron fotoemisión en la región violeta-azul-verde en películas y en disolución.
  - 10). Se fabricó un equipo electroluminiscente con el **Polímero-3** con emisiones de luz azul-verde y un voltaje de encendido de 4 volts.
  - 11). Los polímeros preparados y caracterizados que contienen grupos cumarina prometen ser excelentes candidatos para aplicaciones ópticas.
-

---

**BIBLIOGRAFÍA.**

1. Drexhage, K. *Dye Laser*, Ed. Mir, Moscow, 1976, p 172.
  2. Maeda, M. *Laser Dyes*, Ed. OHM, Tokyo, 1984.
  3. Elderfield, R.C. *Heterocyclic Compounds*, J. Willey inc., New York, 1951, V.2, p 173 .
  4. Kido, J.; Kohada, M.; Okuyama, K. and Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**, p 761.
  5. Katritzky, A.R ; Rees, C.W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Eds. Pergamon Press, 1984, V.3 parte 2B, p 647
  6. Patel, H. and Patel, S. *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1984, **A21**, p 343.
  7. Yen, T ; Devar, M.; Rembaum, A. *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1970, **4**, p 693.
  8. Aбышев, А ; Brodskii, Y.; Denisenko, P.; Kropachev, V.; Melnik, Y.; Savel'eva, N. and Simonova, I. *Khim. Farm. Zh.*, 1977, **11**, p 41. *Chem. Abstr.*, 1977, **87**, p 15688a.
  9. Kropachev, V., Kamalov, S ; Karchmarchik, O.; Gladkikh, A. and Frenkel, S. *Patent 200424 USSR*, 1977, *Chem Abstr.*, 1977, **87**, p 137223r.
  10. Gipstein, E.; Hewett, W.; *US., Patent 3554741 ( IBM Corp )*, 1971 *Chem Abstr* , 1971, **74**, p 93485c.
  11. Yun, C. *J. Polym. Res.*, 1994, **1**, p 295.
  12. Yun, C. *J. Polym. Res.*, 1994, **1**, p 285.
  13. Fomine, S.; Fomina, L ; Sánchez, C.; Ortiz, A. and Ogawa, T *Polymer J.*, 1997, **29**, pp 49-57
  14. Sen, R N. and Dutt, S. *J. Ind. Chem. Soc.*, 1931, **8**, p 223
  15. Tlenkopatchev, M ; Fomine, S.; Miranda, E., Fomina, L. and Ogawa, T *Polymer J.*, 1995, **27**, p 1173.
  16. Zampe, W. and Macierewicz, Z. *Roczniki Chem.*, 1938, **18**, p 668.
  17. Clinton, R. and Laskovsky, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, p 3602.
  18. Tang, C.W. et al; *App. Phys. Lett.*, 1987, **51**, p 913.
  19. Fujii, T. et al; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 1991, **4**, p 135
  20. Birroughes, J.H. et al; *Nature*, 1990, **347**, p 539.
  21. Fomine, S.; Fomina, L.; Quiroz, H.; Méndez, J.M. and Ogawa, T *Polymer J.*, 1995, **27**, p 1085.
  22. Fomine, L.; Vega, A., Fomina, S ; Gabiño, R. and Ogawa, T *Macromolecular Chemistry and Physics* , 1996, **197**, p 265.
-

- 
23. Dey and Krishnamorth; *J. Indian Chem. Soc.*, 1927, 4, p 194.
  24. Mori, Y.; Endo, H.; Hayashi, Y. *Oyo Buturi*, 1992, 61, p 1044.
  25. Kido, J. *Organic Electroluminescent Devices Based on Polymeric Materials, Journal Polymer*, 1994.
  26. Tlenkopatchev, M. A.; Yu, K.; Orlov, A. V.; Korshak, V. V. *Dokl. Chem.*, 1986, 291, p 409
  27. Mol, J C., Moulinj, J A *Catal Sci and Technol.*, 1987, 8, p 69.
  28. Tlenkopatchev, M.A.; Miranda, E.; Canseco, M.A., Gabiño, R. and Ogawa T. *Polym Bull.*, 1995, 34, p 385.
  29. Guilbault, G.G *Practical Fluorescence. Theory, Methods and Techniques*, Dekke, New York, 1980.
  30. Skoog, D.A. & Leary, J.J. *Análisis Instrumental*, Ed. Mc Graw Hill, 1994.
  31. Morrison, R.T. & Boyd, R.N. *Organic Chemistry*, Sixth Edition, Prentice Hall, New York University, 1992
  32. Solomons, T W. J. *Química Orgánica*, Ed. Limusa, 1987.
  33. Fieser, L.F. and Fieser, M. *Química Orgánica*, 4ª Ed. en Español, Editorial Grijalbo, México, D.F. 1960.
  34. March, J *Advanced Organic Chemistry*, Thith Edition, John Wiley & Sons, 1985.
  35. Fessenden, R.J. & Fessenden, J.S. *Química Orgánica*, Ed. Iberoamérica, 1982.
  36. Seymour, R.B. & Carraher, C.E Jr *Introducción a la Química de los Polímeros*, Ed. Reverté, 1995.
  37. Billmeyer, F.W. *Ciencia de los Polímeros*, Ed. Reverté, 1972.
  38. Uribe, M. *Los Polímeros. Síntesis y Caracterización*, Ed. Limusa, México, 1980.
  39. Conley, R.T. *Espectroscopia Infrarroja*, Ed. Alhambra, España, 1979, Cap. 1, 4, 5 y 8.
  40. Joseph-Nathan, P. & Díaz, T.E. *Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear* Ed. Limusa-Wiley, S.A, México, 1970.
  41. Dsilvertein, R.M.; Clayton, G.; Morril, T.C. *Spectrometric identification of organic compounds*, Fifth edition, John Wiley & Sons, New York, 1991.
  42. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Ed. A. Turi, Academic Press, 1980.
  43. Skoog, D.A & Leary, J.J *Análisis Instrumental*, Ed. Mc Graw Hill, 1994.
-

- 
44. Odian, G. *Principles de Polymerization*, Third edition, John Wiley & Sons, U.S.A., 1991.
  45. Allen, J.A. *An Outline of Polymer Chemistry*, Oliver & Boyd Edinburgh.
  46. Fried, J.R. *Polymer, Science and Technology*, Prentice Hall, University of Cincinnati, 1995, Cap. 1.
  47. McMurry, J. *Química Orgánica*, 3<sup>ra</sup> Ed., Grupo editorial iberoamérica, Cornell University, E.U.A., 1994.
  48. Rabek, J.F. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons.
  49. Martínez Ramos, A ; *Cumarinas*, Tesis de Licenciatura, Químico, U.N.A.M., Facultad de Química, México, D.F., 1981.