

42
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS
POLIESTERES QUE CONTIENEN CUMARINA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :

MARIA DEL CARMEN DELGADO HERNANDEZ



MEXICO, D. F.

1997

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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

VOCAL: PROF. JOSÉ SERAFÍN CALDERÓN PARDO

SECRETARIO: PROF. SERGEI FOMINE

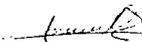
1ER SUPLENTE: PROF. FERNANDO LEÓN SEDEÑO

2DO. SUPLENTE: PROF. BLAS FLORES PÉREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES U.N.A.M.



DR. SERGEI FOMINE
ASESOR DEL TEMA



MARIA DEL CARMEN DELGADO HERNÁNDEZ
SUSTENTANTE

DEDICATORIAS

A MIS PAPAS

MA. DE LA LUZ HERNÁNDEZ Y JOSÉ DELGADO

A MIS HERMANAS

ROSA ISELA Y LULU

A MIGUEL ANGEL

A MIS ABUELITOS

ASUNCIÓN, MERCEDES Y BENITO

A TODA MI FAMILIA

A MIS AMIGOS

A G R A D E C I M I E N T O S

A DIOS

POR DARMÉ VIDA, SALUD E INTELIGENCIA.

A MIS PAPAS

POR HABERME DADO LA OPORTUNIDAD DE ESTUDIAR Y POR LA
PACIENCIA QUE TUVIERON PARA ESTE TRABAJO.

A MIS HERMANAS

POR AGUANTAR MI MAL CARÁCTER DURANTE LA CARRERA.

A MIKE

GRACIAS POR TU CARIÑO Y POR LA AYUDA INCONDICIONAL QUE
ME BRINDAS EN TODO MOMENTO.

UN ESPECIAL AGRADECIMIENTO

A LA FAMILIA MACIEL

POR SU CONFIANZA Y AYUDA DE TODOS ESTOS AÑOS.

AL ING. RICARDO ESPINOZA

AL DR. TAKESHI OGAWA

AL DR. SERGEI FOMINE Y A LA DRA. LIUDMILA FOMINA
POR LA FACILIDADES OTORGADAS PARA LA REALIZACION DE
ESTE TRABAJO.

AL Q. MIGUEL ANGEL CANSECO, CARMEN VÁZQUEZ Y RUBÉN
GAVIÑO POR SU ASISTENCIA EN ESPECTROSCOPIA UV,
ANÁLISIS TÉRMICO Y RMN, RESPECTIVAMENTE.

AL M. EN C. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS POR SUS
ACERTADAS APORTACIONES PARA EL MEJORAMIENTO DE ESTE
TRABAJO

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

A LA FACULTAD DE QUÍMICA

AL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

C O N T E N I D O

Indice de tablas	X
Indice de ilustraciones	XI
Nomenclatura	XIV
Resumen	XV
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivo	2
2. GENERALIDADES	3
2.1. Cumarinas (2H-1-benzopiran-2-onas)	3
1. Clasificación de cumarinas	4
2.2. Reacciones utilizadas en la síntesis	5
1. Condensación de Knoevenagel	5
2. Reacción de Reimer-Tieman	7
2.3. Polimeros	8
1. Polimeros y polimerización	9
2. Mecanismos de polimerización	10
3. Clasificación de polimeros	11
4. Policondensación	12

5.	Síntesis de poliésteres	14
a.	Esterificación directa	16
b.	Transesterificación	16
6.	Copolímeros	17
2.4.	Luminiscencia	18
1.	Historia de la luminiscencia	18
2.	Tipos de luminiscencia	18
3.	La luz y su interacción con la materia	20
4.	Estados de excitación que producen fotoluminiscencia	23
5.	Espectros de emisión y excitación	27
6.	Luminiscencia de compuestos orgánicos	29
3.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	30
3.1.	Espectroscopia	30
1.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)	31
2.	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	34
3.2.	Análisis térmico	39
1.	Análisis termogravimétrico (TGA)	40
2.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	41
3.	Análisis termomecánico (TMA)	42

3.3. Determinación del peso molecular	42
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	45
4.1. Síntesis de monómero	45
4.2. Polimerización	51
4.3. Caracterización	52
1. Espectroscopia de RMN	53
2. Espectroscopia de IR	53
3. Espectroscopia de UV	54
4. Espectros de emisión y excitación	54
5. Análisis térmico	54
6. Determinación del peso molecular	55
5. RESULTADOS	56
5.1. Síntesis de monómero	56
1. Caracterización del compuesto (2) 4,4'-Dihidroxi-3-formildifenil	57
2. Caracterización del compuesto (3) 6-(4-Hidroxifenil)-2H-1-benzopiran-3-etoxicarbonil-2-ona	60
3. Caracterización del compuesto (4) 6-(4-Hidroxifenil)-2H-1-benzopiran-3-carboxi-2-ona	63
4. Caracterización del monómero A 6-(4-Acetoxifenil)-2H-1-benzopiran-3-carboxi-2-ona	66

5. Caracterización del compuesto (6)	
6-(4-Acetoxifenil)-2H-1-benzopiran-3-etoxicarbonil-2-ona	69
5.2. Polimerización	72
1. Caracterización de los polímeros	72
2. Análisis térmico del polímero P-A-0	81
3. Análisis térmico del polímero P-A-5	83
4. Análisis térmico del polímero P-A-10	85
5. Análisis térmico del polímero P-A-20	87
6. Análisis térmico del polímero P-A-30	89
7. Análisis térmico del polímero P-A-40	91
8. Análisis térmico del polímero P-A-100	93
5.3. Discusión	94
5.4. Propiedades de los polímeros	97
6. CONCLUSIONES	102
BIBLIOGRAFÍA	103

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.4. Relación de longitud de onda, energía y color	28
Tabla 3.1. Frecuencias características de absorción IR	38
Tabla 4.2. Rendimiento de las reacciones de polimerización	52
Tabla 5.4. Propiedades de los polímeros	99

INDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 2.1. Estructura de los polímeros	15
Figura 2.4. Diagrama parcial de energía para un sistema fotoluminiscente	22
Figura 5.1.1a. Espectro de ^1H -RMN del compuesto (2)	57
Figura 5.1.1b. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto (2)	58
Figura 5.1.1c. Espectro de IR del compuesto (2)	59
Figura 5.1.2a. Espectro de ^1H -RMN del compuesto (3)	60
Figura 5.1.2b. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto (3)	61
Figura 5.1.2c. Espectro de IR del compuesto (3)	62
Figura 5.1.3a. Espectro de ^1H -RMN del compuesto (4)	63
Figura 5.1.3b. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto (4)	64
Figura 5.1.3c. Espectro de IR del compuesto (4)	65
Figura 5.1.4a. Espectro de ^1H -RMN del monómero A	66
Figura 5.1.4b. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero A	67
Figura 5.1.4c. Espectro de IR del monómero A	68
Figura 5.1.5a. Espectro de ^1H -RMN del compuesto (6)	69
Figura 5.1.5b. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto (6)	70
Figura 5.1.5c. Espectro de IR del compuesto (6)	71
Figura 5.2.1a. Espectro de ^1H -RMN del polímero P-A-40	73
Figura 5.2.1b. Espectro de ^{13}C -RMN del polímero P-A-40	73
Figura 5.2.1c. Espectro de IR del polímero P-A-O	74

Figura 5.2.1d. Espectro de IR del polímero P-A-5	75
Figura 5.2.1e. Espectro de IR del polímero P-A-10	76
Figura 5.2.1f. Espectro de IR del polímero P-A-20	77
Figura 5.2.1g. Espectro de IR del polímero P-A-30	78
Figura 5.2.1h. Espectro de IR del polímero P-A-40	79
Figura 5.2.1i. Espectro de IR del polímero P-A-100	80
Figura 5.2.2a. DSC del polímero P-A-0	81
Figura 5.2.2b. TGA del polímero P-A-0	82
Figura 5.2.2c. TMA del polímero P-A-0	82
Figura 5.2.3a. DSC del polímero P-A-5	83
Figura 5.2.3b. TGA del polímero P-A-5	84
Figura 5.2.3c. TMA del polímero P-A-5	84
Figura 5.2.4a. DSC del polímero P-A-10	85
Figura 5.2.4b. TGA del polímero P-A-10	86
Figura 5.2.4c. TMA del polímero P-A-10	86
Figura 5.2.5a. DSC del polímero P-A-20	87
Figura 5.2.5b. TGA del polímero P-A-20	88
Figura 5.2.5c. TMA del polímero P-A-20	88
Figura 5.2.6a. DSC del polímero P-A-30	89
Figura 5.2.6b. TGA del polímero P-A-30	90
Figura 5.2.6c. TMA del polímero P-A-30	90
Figura 5.2.7a. DSC del polímero P-A-40	91
Figura 5.2.7b. TGA del polímero P-A-40	92

Figura 5.2.8a. DSC del polímero P-A-100	93
Figura 5.2.8b. TGA del polímero P-A-100	94
Figura 5.4.1. Espectros de emisión de los polímeros	100
Figura 5.4.2. Espectros de excitación de los polímeros	100
Figura 5.4.3. Espectros de absorción y emisión de algunos polímeros	101

N O M E N C L A T U R A

RMN	Resonancia magnética nuclear
IR	Infrarrojo
UV	Ultravioleta-visible
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TMA	Análisis termomecánico
Mn	Peso molecular promedio
EL	Electroluminiscencia
DP	Grado de polimerización
Tg	Temperatura de transición vítrea

N O M E N C L A T U R A

RMN	Resonancia magnética nuclear
IR	Infrarrojo
UV	Ultravioleta-visible
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TMA	Análisis termomecánico
Mn	Peso molecular promedio
EL	Electroluminiscencia
DP	Grado de polimerización
Tg	Temperatura de transición vítrea

RESUMEN

Un nuevo monómero que contiene cumarina [6-(4-Acetoxifenil)-2H-1-benzopiran-3-carboxi-2-ona] (A), fue sintetizado y caracterizado.

Para la síntesis de este compuesto se requirió de varios pasos, así que fue necesario la caracterización de los productos obtenidos durante cada reacción. Para este fin, se utilizaron técnicas espectroscópicas tales como infrarrojo y resonancia magnética nuclear (^1H y ^{13}C).

El monómero fue copolimerizado con Ácido 3-acetoxi benzóico usando policondensación a altas temperaturas para dar copolímeros con un peso molecular promedio (Mn) de 5300-18000 solubles en solventes orgánicos comunes, conteniendo más del 40% mol de monómero A.

Los polímeros resultantes fueron caracterizados empleando las mismas técnicas de caracterización mencionadas, y además, fueron sometidos a pruebas térmicas tales como: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis termomecánico (TMA), con el fin de conocer sus propiedades y predecir su posible aplicación.

Todos los copolímeros son amorfos con una T_g que incrementa con el contenido de monómero (de 147 a 162°C) y películas con alta calidad óptica pueden ser preparadas. Todos los polímeros mostraron fuerte fotoemisión en la región azul-verde y algunos de ellos presentaron electroluminiscencia.

I. INTRODUCCIÓN

A las cumarinas (2H-1-benzopiran-2-onas) recientemente se les ha puesto mucha atención debido a sus propiedades fluorescentes y actividades fisiológicas. Son ampliamente usadas en Rayo Laser^{1,2} por su alta fotoestabilidad y campo cuántico de fotoluminiscencia. La modificación química de cumarinas permite fácilmente la variación de emisión de longitud de onda continua a través del espectro de luz visible³.

Aunque muchos artículos se han publicado sobre la síntesis y caracterización de cumarinas⁴⁻⁶, se ha puesto poca atención en la incorporación de cumarinas dentro de polímeros y, sin embargo, ninguno de estos artículos disponibles^{25,26} trata con propiedades ópticas. Los estudios fueron enfocados hacia actividades fisiológicas de polímeros que contienen cumarina.

En la electroluminiscencia concerniente a materiales poliméricos que contienen cumarinas, existe la posibilidad de preparación de películas finas de cualquier dimensión deseable con alta calidad óptica para equipos electroluminiscentes.

Todo el equipo que participó en este trabajo está interesado en el desarrollo de nuevos polímeros que contienen cumarina para aplicaciones en foto y electroluminiscencia. Recientemente en el laboratorio

sintetizaron y caracterizaron una serie de novedosas poliamidas conteniendo unidades de cumarina 3,6-disustituidas²¹. Los polímeros fueron solubles en dimetilformamida (DFM) 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 disolventes atrapados (con alto punto de ebullición) dentro de los polímeros condujeron a un deterioro del equipo de EL en períodos cortos de tiempo.

Este trabajo describe la síntesis y caracterización de nuevos poliésteres aromáticos derivados de nuevo monómero 6-(4-Acetoxifenil)-2H-1-benzopiran-3-carboxi-2-ona para impartir una mejor procesabilidad y termoestabilidad con el tiempo.

1.1. Objetivo

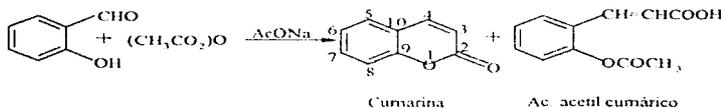
Síntesis y caracterización de nuevos poliésteres que contienen cumarina solubles en disolventes orgánicos comunes y con buena termoestabilidad.

2. GENERALIDADES

2.1. Cumarinas (2-H-1-Benzopirán-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⁽⁹⁾.

La cumarina⁽¹⁰⁾ fue aislada por Vogel en 1820. Inicialmente la consideró como un derivado del ácido benzóico. En 1868 W.H. Perkin la sintetizó haciendo reaccionar el derivado sódico del salicilaldehído y el anhídrido acético, por medio de su reacción clásica.



Desde el punto de vista de su constitución química las cumarinas y sus derivados son un grupo de lactonas derivadas del ácido o-hidróxi cinámico, las cumarinas son

una clase de compuestos heterocíclicos que contienen oxígeno.

La síntesis más importante de cumarinas está basada en fenoles y salicil aldehídos e incluye la aplicación de algunas reacciones conocidas como Perkin, Knoevenagel y von Pechman^{3,4}.

2.1.1. Clasificación de cumarinas⁹

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

a. *Hidróxicumarinas*: estas cumarinas muestran el esqueleto básico de la cumarina y uno o más grupos -OH que en algunos casos pueden estar esterificados.

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, tipo angular.

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.

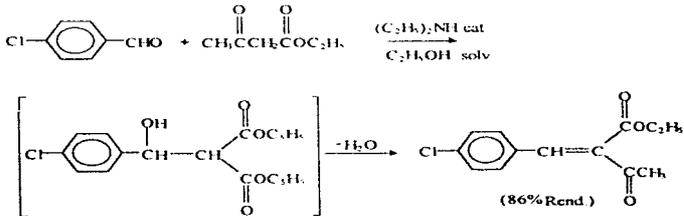
2.2. Reacciones utilizadas en la síntesis

Durante la síntesis del monómero, se requirió de varios tipos de reacciones. A continuación se mencionan las dos reacciones más importantes utilizadas.

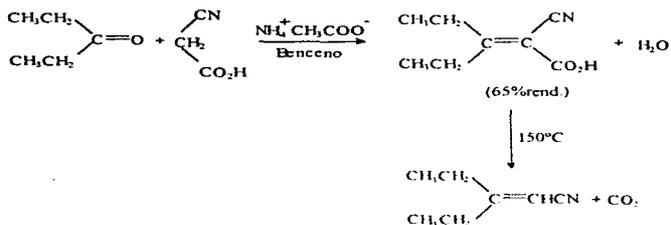
2.2.1. Condensación de Knoevenagel^{7,8}

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. Los siguientes son dos ejemplos de este tipo de reacciones:

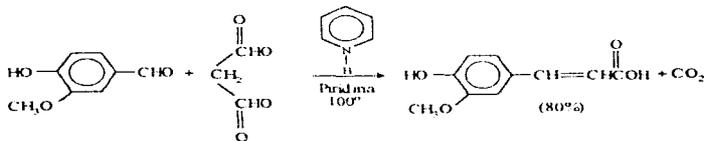
a.



b.



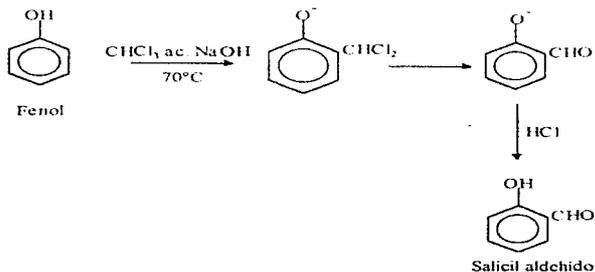
Cuando las condensaciones de Knoevenagel se llevan a cabo con ácido malónico, por lo general la descarboxilación es espontánea. (Algunas veces estas reacciones se conocen como la modificación de Doebner de la condensación de Knoevenagel).



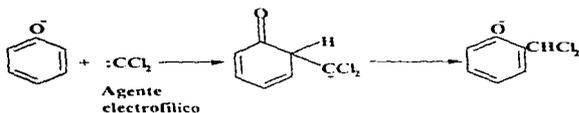
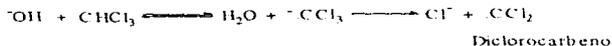
2.2.2. Reacción de Reimer-Tiemann ^{5,6}

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

En la reacción de Reimer-Tiemann el cloroformo y el ion hidróxido son usados para formilar el anillo aromático. El método es usado sólo 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 este caso el ataque es para.



La reacción de Reimer-Tiemann involucra una sustitución electrofílica sobre el altamente reactivo anillo fenóxido. El agente electrofílico es el diclorocarbeno, $:CCl_2$, generado del cloroformo por la acción básica del medio. Aunque eléctricamente neutro, el diclorocarbeno contiene un átomo de carbono solo con un sexteto de electrones y entonces es fuertemente electrofílico.



2.3. Polímeros

Berzelius⁽¹¹⁾ fue el primero que introdujo el término polímero, reconociendo el hecho de que dos compuestos pueden tener la misma composición elemental, pero diferentes pesos moleculares, (después se demostró que esto no es cierto en todos los casos); posteriormente Carothers generalizó el concepto de que la polimerización es una reacción que posee funcionalidad capaz de proceso

indefinido y describe los polímeros en relación con la repetición de sus unidades estructurales.

Los polímeros son macromoléculas formadas a partir de un gran número de pequeñas moléculas llamadas monómeros. A la reacción por medio de la cual se unen dichos monómeros se llama reacción de polimerización.

2.3.1. Polímeros y polimerización

Inicialmente los polímeros fueron clasificados por Carothers en:

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

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

Los polímeros por condensación son formados 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 pronto mostró excepciones y por lo tanto

surgieron otras clasificaciones en base a la estructura química.

2.3.2. Mecanismos de polimerización

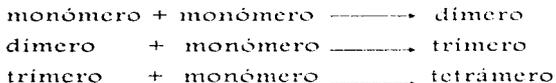
En 1953 Flory⁽¹²⁾ enfatizó la importancia del mecanismo de reacción por medio del cual se construye el polímero.

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

- a. Polimerización por etapas y,
- b. 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.

2.3.3. Clasificación de polímeros

Los polímeros pueden ser clasificados en base a su estructura en lineales, ramificados o reticulados^(1,3).

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 y,
- c. Ramificaciones dendríticas.

La gran mayoría de las propiedades de los polímeros son debidas a la presencia de ramificaciones en la cadena principal.

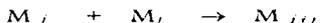
Cuando las moléculas del polímero se unen unas con otras, nos referimos a polímeros reticulados o entrecruzados.

2.3.4. Policondensación

Las reacciones de policondensación⁽¹¹⁾ 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 el agua, pero que puede ser un hidrácido, amoniaco u otro compuesto.

Las reacciones de policondensación se producen por simple calentamiento o por la acción de los mismos catalizadores empleados para 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 puestas 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.

El componente que se elimina en el curso de la reacción, 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.

Por último, la presencia de impurezas monofuncionales ó de moléculas polifuncionales en exceso limita también el grado de policondensación.

Otra distinción entre las reacciones de policondensación reside en la composición enesimal del polímero. Estas reacciones se efectúan con eliminación de un compuesto químico.

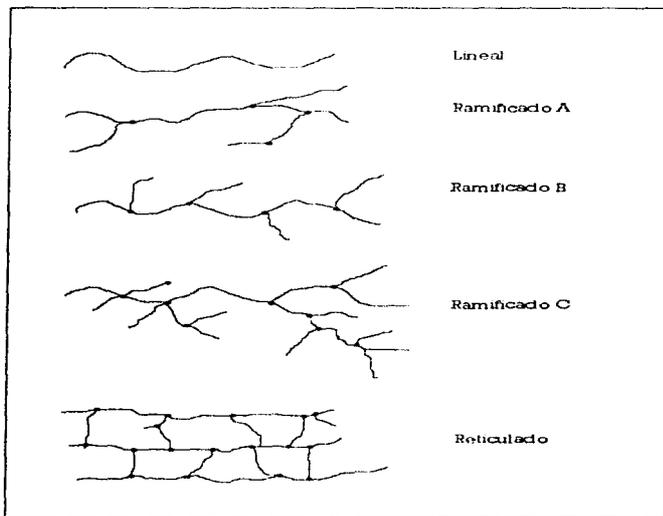
Hay que señalar que la policondensación de moléculas bifuncionales engendra macromoléculas lineales.

2.3.5. Síntesis de poliésteres

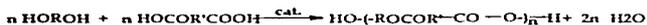
Las reacciones de poliesterificación se han estudiado extensamente por Carothers⁽¹²⁾ en sus trabajos iniciales con polímeros; desde entonces, el campo se ha ido ampliando tanto más, cuantas más patentes se han desarrollado industrialmente. En este apartado se someterán a consideración las reacciones generales de formación de poliésteres con preferencia sobre los métodos específicos para obtener polímeros prácticos; 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 polimeros. La reacción debe dar el polímero con alto rendimiento e incontaminado del éster inicial; con estos dos factores siempre presentes, podemos asentar como métodos más generales para obtener poliésteres las siguientes reacciones.

FIGURA 2.1. ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS ¹²

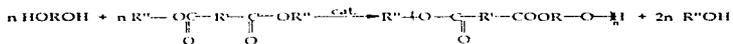


2.3.5a. Esterificación directa



Esta reacción se realiza con normalidad mientras no existan problemas de solubilidad; el agua que se forma en la reacción debe eliminarse continuamente y así mismo se cuidará 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 monómera 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.

2.3.5b. 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 sólo la formación de polímeros de alto peso molecular.

2.3.6. Copolímeros

Por copolimerización⁽¹¹⁾ 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 de dos monómeros.

El término copolímero se ha limitado en su empleo al campo de la polimerización vinílica, aunque parece propio considerar también como polímeros 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.

2.4. L u m i n i s c e n c i a

2.4.1. Historia de la luminiscencia

La luminiscencia⁽¹⁰⁾ es una muy 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, como evidencia por 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.

2.4.2. 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.

Cuando 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, puesto que la fosforescencia es una liberación retardada de energía del estado triplete. Algunas moléculas presentan una fluorescencia retardada esa fuerza 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 tienen 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 ($<10^{-8}$ 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.

2.4.3. 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 λ y una frecuencia ν relacionadas por la ecuación:

$$\nu = c / \lambda$$

donde c es la velocidad de la luz, $3.0 \cdot 10^{10}$ cm/seg.

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 pueden 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 (Fig. 2.4.).

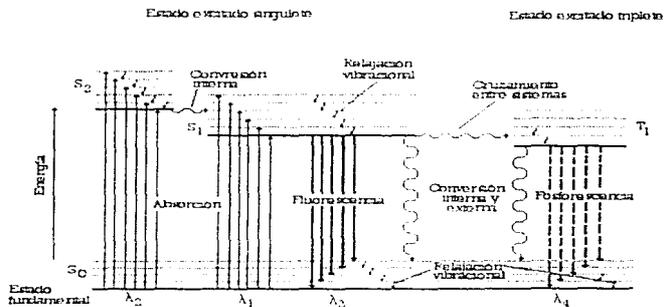
Solamente unas cuantas moléculas son elevadas a este altamente estado excitado y por lo tanto capaces de presentar luminiscencia. Entre cada estado electrónico principal, están los diferentes niveles de energía de la molécula. La figura 2.4. es un diagrama de niveles de energía parcial para una molécula 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 estado singulete.

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

FIGURA 2.4. DIAGRAMA PARCIAL DE ENERGÍA PARA UN SISTEMA FOTOLUMINISCENTE¹⁰



Como se muestra en la figura 2.4, la excitación de la molécula puede tener lugar por absorción de dos bandas

de radiación, una centrada alrededor de la longitud de onda λ_1 ($S_0 \rightarrow S_1$) y la segunda alrededor de la longitud de onda más corta λ_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.

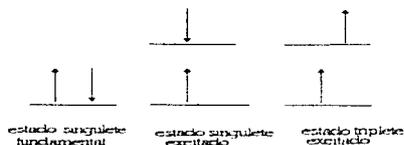
Esta transición no tienen lugar en un grado significativo, ya que este proceso implica un cambio en multiplicidad, un hecho que, tiene una baja probabilidad de suceder (una transición de este tipo se llama a menudo *prohibida*).

2.4.4. Estados excitados que producen fotoluminiscencia

Un estado electrónico molecular⁽¹⁵⁾ en el cual todos los espines están apareados se llama estado singulete 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 singulete o un triplete. En el estado excitado

singulete, 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} a varios segundos, mientras que el tiempo de vida medio es de 10^{-6} 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

tienen un espín S igual a $\pm 1/2$. Los señalamientos de las flechas a menudo usados para denotar el espín ($\uparrow\downarrow$) proviene de la regla de la mano derecha. El espín S puede ser denotado como $+1/2$ o $-1/2$.

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 $S=+1/2$ y uno con $S=-1/2$. 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 si 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 2.4.

Los fotones en la región ultra violeta y visible del espectro electromagnético tienen energías de 35 a 145 kcal/mol y provoca 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.

Quando un quantum de luz choca sobre una molécula, ésta es absorbida 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 fundamental a singulete son responsables del espectro de absorción ultra violeta y visible observado por las moléculas. Las transiciones de absorción usualmente se originan en el nivel vibracional más bajo de el 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 ($v=0$) del estado singulete excitado S se alcanza. Si todo el exceso de energía no es disipado por colisiones con otras moléculas, 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.

2.4.5. Espectros de emisión y excitación

Muchas moléculas fluorescentes⁽¹⁰⁾ 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 tienen 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 tienen menor energía que el correspondiente estado singulete. De hecho, la

diferencia de longitud de onda entre los dos 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.

TABLA 2.4. RELACIÓN DE LONGITUD DE ONDA, ENERGÍA Y COLOR¹⁵.

Región	Longitud de onda (nm)	E (kcal/mol)	Color	
Ultravioleta	Lejano	200	143.0	--
	Cercano	250	114.5	--
		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	Cercano	780	36.7	--
		800	35.8	--

2.4.6. Electroluminiscencia de compuestos orgánicos

La electroluminiscencia⁽²⁸⁾ 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.

La electroluminiscencia en materiales orgánicos ha sido conocida desde los sesentas.

Una de las ventajas de materiales orgánicos sobre materiales inorgánicos es que los materiales orgánicos tienen extremadamente alta fluorescencia cuántica en la región visible.

3. 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, las cuales fueron de gran utilidad en la realización de este trabajo.

3.1. Espectroscopía

Durante la etapa de experimentación en química orgánica, uno de los principales objetivos planteados es determinar la estructura de los compuestos en estudio y, con este fin 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.

3.1.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) ^{16,18}

La espectroscopia 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 espectroscopia 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 ¹H y carbono ¹³C. 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 éstos 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 en protón depende de la intensidad del campo externo, a mayor intensidad de éste, mayor será la tendencia a permanecer alineado con él, y por lo tanto, será mayor la frecuencia de la radiación necesaria para la inversión.

a. 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 de 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. En otras palabras, 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 δ que está dada en ppm de la radio-frecuencia aplicada, correspondiéndole el valor de 0 ppm al TMS.

3.1.2. Espectroscopia de infrarrojo (IR) ^{15,19}

Actualmente la espectroscopia infrarroja es uno de los métodos más utilizados en la investigación de estructuras poliméricas y análisis de grupos funcionales.

Cuando una luz infrarroja es pasada a través de un polímero, algunas de las frecuencias son absorbidas y otras frecuencias son transmitidas. Las transiciones involucradas en absorción infrarroja están asociadas con los cambios vibracionales que tiene la molécula. Los diferentes enlaces presentes en polímeros (C-C, C=C, C-O, C=O, O-H, N-H, etc.) tienen diferentes frecuencias vibracionales. La presencia de estos enlaces pueden ser detectados por frecuencias características identificadas como bandas de absorción en el espectro infrarrojo, esto hace posible la identificación de los grupos funcionales presentes en el compuesto en estudio.

Hay dos tipos generales de vibración molecular:

Vibración de alargamiento: es un movimiento rítmico a lo largo de los ejes de enlace para los cuales la distancia interatómica crece o decrece.

Vibración de flexión: puede ser de dos maneras: (a) un cambio en el ángulo de enlace entre enlaces con un átomo común, o (b) el movimiento de un grupo de átomos

con respecto al resto de la molécula sin movimiento de los átomos en el grupo con respecto a otro.

La región situada entre 1400-400 cm^{-1} es de gran utilidad para la identificación de grupos funcionales, ya que en este intervalo se producen principalmente vibraciones de alargamiento. La región situada a la derecha de 1400 cm^{-1} es más compleja debido a que en esta parte del espectro se producen vibraciones de flexión y de alargamiento, sin embargo, cada compuesto tiene una absorción característica en esta región.

Las bandas encontradas con mayor frecuencia en el espectro de IR son las referentes a los enlaces C-C y C-H. Las bandas por alargamiento C-C según su vibración pueden aparecer entre 1500 y 1650 cm^{-1} para enlaces aromáticos (sp^2), en 1650 cm^{-1} (sp^2), para dobles enlaces desplazados hacia 1600 cm^{-1} por conjugación y en 2100 cm^{-1} (sp) para triples enlaces. Sin embargo, estas bandas no son confiables ya que pueden desaparecer por completo en alquinos y alquenos sustituidos más o menos simétricamente; porque las vibraciones no ocasionan modificación del momento dipolar esencialmente en la absorción infrarroja.

La absorción por alargamiento C-H es observada en el extremo de frecuencia elevada del espectro, según se muestra a continuación:

	cm ⁻¹
C sp ³ -H, alcanos o grupos alquilo	2800-3100
C sp ² -H, =CH-, alquenos y anillos aromáticos	3000-3100
C sp-H, ≡CH,	3300

Las absorciones causadas por diversos tipos de flexión C-H, que aparecen a bajas frecuencias pueden ser características de la estructura. Los grupos metilo y metileno absorben cerca de 1430-1470 cm⁻¹ y para el etilo existe una banda característica en 1375 cm⁻¹. Para alquenos las flexiones fuera del plano dan bandas intensas en la región de 800-1000 cm⁻¹ dependiendo de la naturaleza, del número de sustituyentes y de la estereoquímica.

	cm ⁻¹
RCH=CH ₂	910-920 990-1000
R ₂ C=CH ₂	800-1000
cis RCH=CHR	675-730
trans RCH=CHR	965-975

Para anillos aromáticos la flexión fuera del plano C-H resulta en absorción intensa en la región entre 675-870

cm^{-1} , dependiendo del número y ubicación de los sustituyentes:

	cm^{-1}
monosustituidos	690-710 730-770
o-sustituidos	735-770
m-sustituidos	690-710
p-sustituidos	810-840

Se puede observar que la absorción alifática es de intensidad máxima a frecuencias mayores y está ausente por debajo de 900 cm^{-1} , en cambio la absorción aromática es intensa a frecuencias menores entre $650\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$, así mismo, presenta alargamientos C-H en $3000\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$, C-C en $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ y flexión C-H en el plano de la región $1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$.

En general los grupos funcionales dentro de una molécula presentan rangos de frecuencia característicos como se muestra en a tabla 3.1.

TABLA 3.1. FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS DE ABSORCIÓN INFRARROJA¹⁵.

Enlace	Tipo de compuesto	Frecuencia cm^{-1}
C-H	alcanos	2850-2950
		1350-1470
C-H	alquenos	1350-1470m
		675-1000
C-H	anillos aromáticos	3000-3100m
		675-870
C-H	alquinos	3300
C=H	alquenos	1640-1680v
C \equiv H	alquinos	2100-2260v
C=C	anillos aromáticos	1500-1600v
O-H	alcoholes	3610-3640
N-H	aminas	3300-3500m
O-H	alcoholes con puente de hidrógeno	3200-3600a

a representa una banda ancha
 v una banda variable
 m una banda moderada

3.2. Análisis térmico

El análisis térmico puede ser definido como una medida de las propiedades de la muestra de un polímero como una función de la temperatura⁽¹⁴⁾.

Los siguientes tipos de análisis térmico son las técnicas más usadas:

1. Métodos estáticos asociados con el cambio de peso

Determinación isobárica del cambio de peso.

Determinación isotérmica del cambio de peso.

2. Métodos dinámicos asociados con el cambio de peso.

Termogravimetría (TGA).

Termogravimetría derivativa (DTG).

3. Métodos asociados con el cambio de energía.

Análisis de curvas de calentamiento.

Análisis de las curvas de velocidad de calentamiento.

Análisis de las curvas inversas de velocidad de calentamiento.

Análisis térmico diferencial.

Análisis térmico diferencial derivativo.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

4. Métodos asociados con la liberación de compuestos volátiles.

Detección de gas liberado (EGD).

Análisis de gas liberado (EGA).

3.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA) ^{14,17}

La termogravimetría es un método dinámico en el cual 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.

3.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) ¹⁴

La calorimetría diferencial de barrido 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 condiciones idénticas de temperatura en un ambiente caliente o frío a velocidad controlada.

Los cambios físicos o químicos que sufra la muestra se manifestarán como exotermas, endotermas o cambios en la pendiente de la línea base en un termograma.

Las técnica de DSC es comúnmente usada para medir temperaturas de transición vítrea (T_g); puntos de fusión (T_m); temperaturas de descomposición (T_d).

El DSC es un método que también pueden ser usado en mediciones directas de absorción o liberación de energía, en el estudio de calores de fusión; calores de vaporización; calores de cristalización; calores de reacción (incluyendo polimerización, oxidación y combustión); calores de descomposición (deshidratación); calores específicos; calores de adsorción (desorción); energías de activación, entre otros.

3.2.3. Análisis termomecánico (T M A) ^{14,15}

El análisis termomecánico (TMA) es una técnica en la cual la deformación de la sustancia es medida bajo una carga no oscilatoria como una función de la temperatura, la muestra es sujeta a un programa que controla la temperatura.

Se aplica en un rango de temperatura de -170°C a 1200°C. Para las condiciones atmosféricas se utiliza aire y helio, el helio es mejor conductor del calor que del nitrógeno o argón; el aire no debe exceder los 300°C.

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

3.3. D e t e r m i n a c i ó n d e l p e s o m o l e c u l a r

El peso molecular del polímero⁽¹⁷⁾ es de gran importancia para la síntesis y aplicación. Asociados con el peso molecular de un material polimérico se encuentran sus propiedades mecánicas así como su utilidad práctica. En general, a mayor peso molecular se obtienen esfuerzos más altos.

Cuando se habla de peso molecular de un polímero se habla de un peso molecular promedio (M_n), que es de

gran importancia para lograr una caracterización completa del polímero. Los polímeros de acuerdo a su peso molecular están clasificados en polidispersos o heterogeneos. El control de Mn y la distribución son a menudo utilizados para mejorar las propiedades físicas del polímero.

Existen diversos métodos para determinar el peso molecular de los polímeros, una técnica fácil de realizar es la determinación de Mn por RMN.

3.3.1 Determinación del peso molecular por RMN ¹³

La intensidad integrada de un pico de absorción en el espectro de RMN depende sólo de la concentración molar de la sustancia el número de núcleos por molécula responsable del pico.

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

Cuando el peso de una sustancia es conocido de peso molecular conocido (la referencia w_1/MW_1) es adicionado a una muestra que contiene un peso conocido de una sustancia de un peso molecular desconocido(el desconocido w_2/MW_2), la siguiente ecuación resulta:

$$\frac{I_1 \cdot n_1}{w_1 \cdot MW_1} = \frac{I_2 \cdot n_2}{w_2 \cdot MW_2}$$

donde

I_s y I son las intensidades integradas del pico de referencia y el pico desconocido, respectivamente,

n_s y n son los números de núcleo responsable para pico de referencia y el pico desconocido respectivamente,

w_s es el peso de la sustancia de referencia adicionada.

w es el peso de la sustancia desconocida usada.

MW_s y MW son los pesos moleculares de la sustancia de referencia y la sustancia desconocida respectivamente.

El peso molecular de la sustancia desconocida (MW) puede ser calculada de la ecuación.

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

Como sustancia de referencia puede usarse iodoformo (CHI_3) o 1,3,5-trinitrobenceno.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

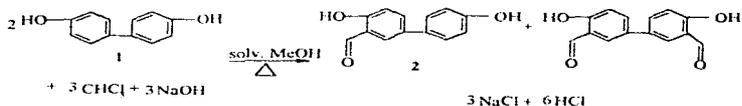
El desarrollo experimental está dividido en tres partes:

- Síntesis de monómero
- Polimerización de monómero usando policondensación.
- Caracterización de compuestos intermedios, monómeros y polímeros.

4.1. Síntesis de monómero

En la síntesis del monómero se requirió de varias reacciones, éstas se describen a continuación.

Síntesis de [4,4'-dihidroxi-3-difenilformil] a partir de la reacción de Reimer-Tiemann del 4,4'-dihidroxidifenil



Se montó un sistema de reflujo, con protección de humedad, en un matraz de fondo redondo de 250 mL, provisto de un agitador magnético. Se disolvieron 10 gr de 4-4'-dihidroxi-difenil en una mezcla de 100 mL de H₂O y 100 mL de CH₃OH. Por otra parte, se preparó una solución de 60 mL de CHCl₃ y 60 mL de CH₃OH, la cual fue adicionada gota a gota durante la reacción, además se adicionó por separado 10 gr. de NaOH en 30 mL de H₂O.

El tiempo de reacción fue aproximadamente de 36 hrs.

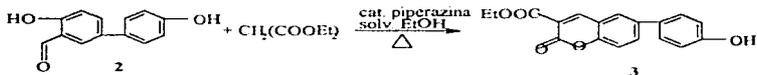
Los productos que se obtienen de esta reacción (4,4'-Dihidroxi-3-formildifenil (I) y 4,4'-Dihidroxi-3,3-diformildifenil) fueron separados por cromatografía en columna sobre sílica gel utilizando cloroformo comouyente.

El compuesto que nos interesa es el segundo punto que aparece en la cromatoplaque y una vez que ha sido separado se evapora el disolvente que lo contiene para finalmente ser cristalizado (en benceno) y secado.

El punto de fusión de este compuesto es 170-173°C.

El rendimiento fue 30% molar en base al bisfenol de partida.

Síntesis del [6-(4-Hidroxifenil)-2H-1-benzopirán-3-etoxicarbonil-2-ona] a partir de la condensación de Knoevenagel del compuesto 2



En un matraz redondo de 100 mL, provisto de un agitador magnético, se disolvieron 1.98gr (9.25 mmol) de 4,4'-dihidroxi-3-formildifenil, 1.5 gr (9.37 mmol) de dietil malónico, 0.1 gr. de piperazina (catalizador), en 20 mL de etanol.

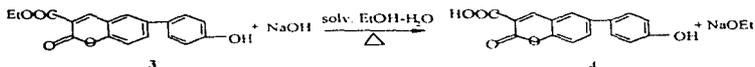
Se montó un equipo de reflujo con protección de humedad y la reacción se dejó durante 24 hrs.

La mezcla obtenida de la reacción se precipita en un vaso que contenga 100 mL de H₂O. El precipitado es filtrado (a vacío) y cristalizado en ácido acético, finalmente se seca en un equipo de vacío para utilizarlo en el siguiente paso de la síntesis.

El rendimiento que tuvo la reacción fue 85% molar con respecto al compuesto 2.

El punto de fusión del compuesto es 235°C

Síntesis del [6-(4-Hidroxifenil)-2H-1-benzopiran-3-carboxi-2-ona] (4) por hidrólisis del compuesto (3).



El compuesto (4) fue preparado por hidrólisis del [6-(4-Hidroxifenil)-2H-1-benzopiran-3-etoxicarbonil-2-ona] en una mezcla de etanol-agua (3:1 en volumen) junto con NaOH a 50°C durante 4 hrs.

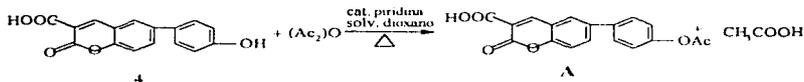
Primeramente se montó un equipo de reflujo con protección de humedad, y en un matraz de fondo redondo de 150 mL provisto de un agitador magnético se agregó el compuesto (3) junto con la mezcla de etanol-agua y sosa acuosa.

Una vez que la reacción finalizó, la mezcla obtenida fue precipitada en medio ácido (HCl y H₂O), después se filtró, cristalizó y se secó a vacío.

La reacción tuvo un rendimiento del 80% molar respecto al compuesto 3 alimentado.

El punto de fusión del compuesto es 280-285°C.

Síntesis de [6-(4-Acetoxifenil)-2H-1-benzopiran-3-carboxi-2-ona] (monómero A) por la acetilación del compuesto (4)



Para la síntesis del monómero A se agregaron 2.35 gr. (8.33 mmol) del compuesto (4) a un matraz de 150 mL junto con una mezcla de dioxano (solvente: 30mL), anhídrido acético (10 mL) y piridina (10 mL) como catalizador.

Esta mezcla se agitó durante 12 hrs. en un equipo de reflujo con protección de humedad y provisto de un agitador magnético. Una vez finalizada la reacción el compuesto obtenido se puso en el rotavapor para eliminar el disolvente. Después se precipitó en medio ácido (HCl y H₂O), el precipitado obtenido fue filtrado, lavado con agua y se secado. Para la cristalización este compuesto se disolvió en ácido acético y se filtró en caliente para eliminar impurezas, se dejó precipitar a temperatura ambiente, se filtra y se seca en un equipo de vacío.

Descripción del monómero (A)

Estado físico	sólido amorfo
Color	amarillo
Punto de fusión	233-235°C
Rendimiento	80%(respecto al compuesto 4 inicial)

Síntesis del [6-(4-Acetoxifenil)-2H-1-benzopiran-3-etoxicarbonil-2-ona] (6) por acetilación del compuesto

3. Reacción modelo



En la síntesis del compuesto 6 se utilizaron 3 gr (9.7 mmol) del compuesto (3) junto con una mezcla de dioxano (solvente: 50 mL) y anhídrido acético (5 mL), en presencia de trazas de piridina.

Los reactivos fueron puestos en un matraz de 150 mL y se montó un equipo de reflujo con protección de humedad, provista de agitación y se dejó reaccionar por 3 hrs.

La mezcla producto de la reacción fue precipitada en medio ácido, el precipitado formado fue filtrado, secado a

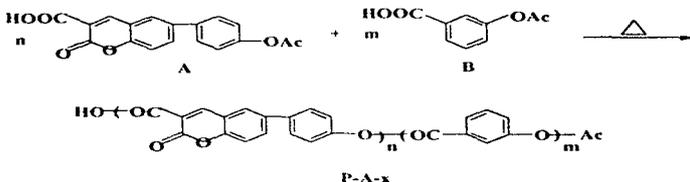
vacío y posteriormente se cristalizó en ácido acético siguiendo el procedimiento general de cristalización.

El punto de fusión del compuesto es 175°C.

El rendimiento fue del 88% molar respecto al compuesto 3 alimentado.

4.2. Polimerización

El monómero A fue copolimerizado con ácido-3-acetoxi benzóico (monómero B).



Todos los polímeros fueron preparados por policondensación a altas temperaturas de la siguiente manera: una mezcla de monómeros A y B (0.5g) fueron calentados a 255°C (baño de bifenil) durante 1 hr bajo un flujo de nitrógeno. Después la temperatura fue elevada hasta 377°C (baño de trifenilfosfina) y la presión fue reducida durante 30 min.

El polímero formado fue disuelto en CHCl_3 , filtrado, precipitado en CH_3OH y secado a vacío. Los rendimientos se muestran en la tabla 4.2. y están referidos a la fracción soluble en cloroformo excepto el P-A-100 que fue totalmente insoluble.

TABLA 4.2. RENDIMIENTO DE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

Polímero	Monómero A (%mol)	Rendimiento (%)
P-A-0	0	98
P-A-5	5	92
P-A-10	10	95
P-A-20	20	94
P-A-30	30	88
P-A-40	40	20
P-A-100	100	100

4.3. Caracterización

El desarrollo de cada reacción se siguió por espectroscopia de IR y técnicas cromatográficas. La caracterización de los productos obtenidos durante la síntesis se llevó a cabo por espectroscopia de IR, RMN protónica (^1H) y de (^{13}C).

Los espectros y termogramas obtenidos se muestran en el capítulo 5.

4.3.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La manera de analizar los compuestos intermedios y polímeros obtenidos mediante esta técnica, es preparando una solución concentrada del compuesto y/o polímero, utilizando disolventes deuterados (en este caso utilizamos DMSO- d_6 o $CDCl_3$) y colocando la muestra en un tubo para RMN. El tipo de análisis que se realizó fue de ^{13}C y 1H a 300 y 75.5 MHz respectivamente, utilizando un espectrómetro modelo Gemini 200 y TMS como patrón interno. Este análisis estuvo a cargo del Instituto de Química.

4.3.2. Espectroscopia de infrarrojo (IR)

El análisis por IR se realizó de dos maneras: la primera fue en forma sólida, empleando KBr en polvo con una pequeña cantidad de muestra y moliéndolos finamente en un mortero, el paso siguiente fue hacer una pastilla para después colocarla dentro del equipo en el lugar donde se lleva a cabo el análisis; la otra forma consiste en preparar las muestras en estado líquido, para esto se

utilizaron celdas de KBr , en medio de las cuales se distribuía una gota de la muestra e introducía al equipo.

Para este análisis se utilizó un espectrómetro Nicolet 510 FT-IR.

4.3.3. Espectroscopia de UV-visible

Para caracterizar los compuestos y/o polímeros por esta técnica es mediante el uso de soluciones diluidas del polímero formando películas muy delgadas. En este análisis se emplearon celdas de cuarzo. El espectrómetro usado fue un Shimadzu UV-260.

4.3.4. Espectros de emisión y excitación

Los espectros de emisión y excitación de los polímeros fueron hechos en un fluorímetro modelo Elmer 630-10S usando películas finas.

4.3.5. Análisis térmico

Las pruebas térmicas TGA, DSC y TMA fueron realizadas en un equipo DuPont 2100. Para estos análisis se utilizaron de 6 a 10 mg de muestra por corrida, estas pruebas fueron ejecutadas a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min bajo una atmósfera inerte de nitrógeno.

En el TMA utilizamos la técnica de penetración.

4.3.6. Determinación del peso molecular

El peso molecular promedio (M_n) de polímeros solubles fue determinado por el espectro protónico ^1H -RMN usando señales del grupo terminal acetato ($\text{CH}_3\text{CO}-$) situado en 2.33 ppm.

Esto se logra gracias a una comparación de los espectros protónicos de RMN del monómero y los polímeros sintetizados.

5. RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados logrados a lo largo de la síntesis de poliésteres que contienen cumarina, gracias a las técnicas de caracterización espectroscópicas fue posible dar seguimiento a las reacciones efectuadas.

Para dicha caracterización fue necesario asignar números a los carbonos e hidrógenos, es importante mencionar que la numeración fue asignada arbitrariamente y solo para los fines ya mencionados.

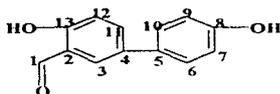
Los estudios térmicos de DSC, TGA y TMA se llevaron a cabo con el fin de conocer el comportamiento y propiedades de los polímeros obtenidos al someterlos a temperaturas relativamente elevadas con una velocidad de calentamiento constante.

5.1. Síntesis de monómero

Para la síntesis del monómero se llevaron a cabo varias reacciones químicas sucesivas explicadas en el capítulo anterior.

En este apartado se muestran los espectros de IR y RMN protónica y de ^{13}C para el producto resultante de cada síntesis que nos llevará a la obtención del monómero deseado.

5.1.1. Caracterización del compuesto (2) 4,4'-Dihidroxi-3-formildifenil



Las diferentes pruebas de caracterización realizadas para este compuesto se muestran en las siguientes figuras, estas pruebas se realizaron con la finalidad de comprobar que el material obtenido es el deseado.

FIGURA 5.1.1A. ESPECTRO DE ^1H RMN DEL COMPUESTO (2).

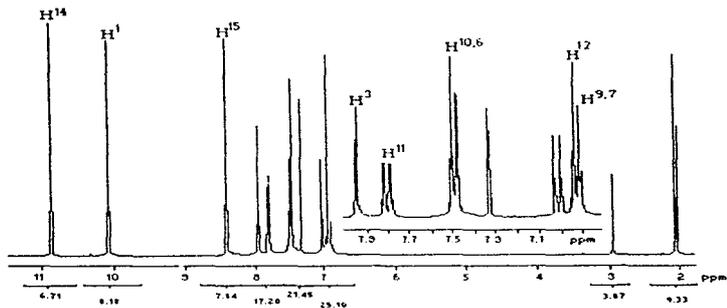
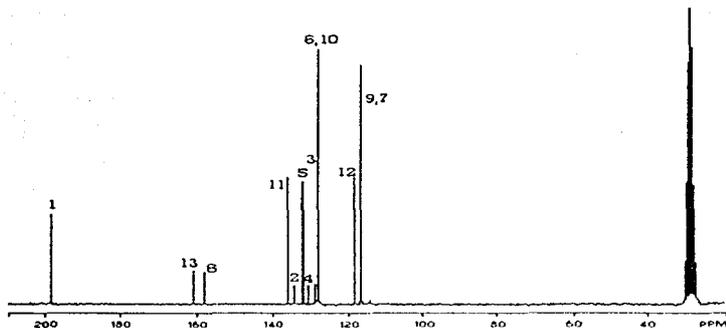


FIGURA 5.1.1b. ESPECTRO DE ^{13}C RMN DEL COMPUESTO (2).

En la figura 5.1.1a. y 5.1.1b. se muestran los espectros correspondientes de RMN de ^1H y ^{13}C respectivamente, para el compuesto (2). De estos espectros se obtienen las siguientes señales:

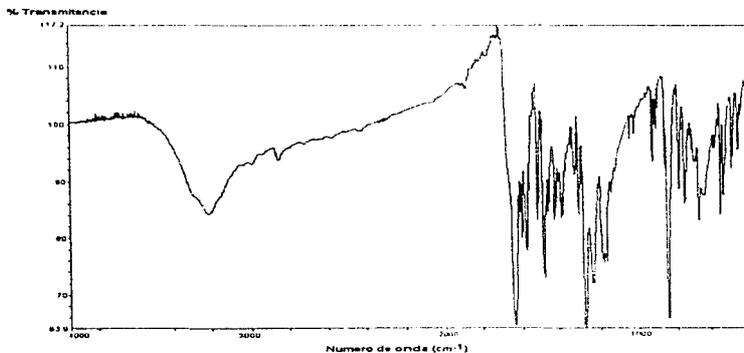
^1H -RMN (acetona- d_6): 10.88 (s. 1H, OH *orto* a $\text{CH}=\text{O}$, H^{14}), 10.10 (s. 1H, $\text{CH}=\text{O}$, H^1), 8.4 (s. 1H, OH, H^{15}), 7.96 (d. $J=2.7$ Hz, 1H, *orto* a CHO , H^3), 7.80 (d.d. $J_1=2.7$ Hz, $J_2=8.7$ Hz, 1H, *para* a CHO , H^{11}), 7.60-7.40 (m, 2H *meta* a OH, $\text{H}^{10}, \text{H}^6$), 7.00 (d. $J=8.7$ Hz, 1H, *meta* a CHO , H^{12}), 6.97-6.90 (m. 2H *orto* a OH, H^7, H^9).

^{13}C -RMN δ : en 198.2 (CHO , C^1), 160.9 (*orto* a CHO , enlazado a OH, C^{13}), 157.9 (enlazado a OH, C^8), 135.7

(*para* a CHO, C¹¹), 133.9 (enlazado a CHO, C²), 131.5 (*meta* a CHO, C⁴), 129.1 (*para* a OH, C⁵), 131.9 (*orto* a CHO, C³), 128.4 (dos carbonos *meta* a OH, C^{10,6}), 118.4 (*meta* a CHO, C¹²), 116.7 (dos carbonos *orto* a OH, C^{7,9}).

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C confirman que la estructura del producto obtenido en esta reacción corresponde a la del compuesto 2.

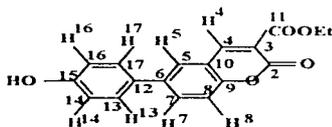
FIGURA 5.1.1c. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO (2).



En la figura 5.1.1c. se presenta el correspondiente diagrama de infrarrojo para el compuesto (2) en donde se observan las principales bandas en IR (cm⁻¹): 3400 (OH), 2885 (H-CO), 1665 (HC=O).

5.1.2. Caracterización del compuesto (3)

6-(4-Hidroxifenil)-2H-1-benzopirán-3-etoxicarbonil-2-ona



En la figura 5.1.2. se muestra el espectro correspondiente de RMN protónico y de ^{13}C para el compuesto (3).

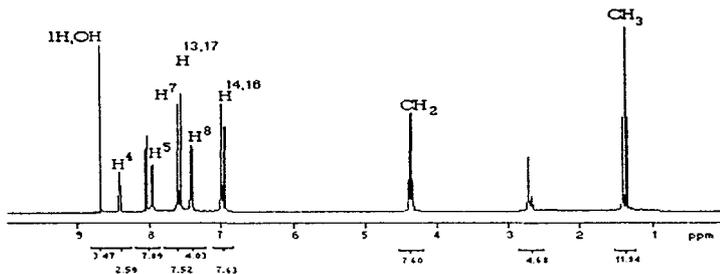
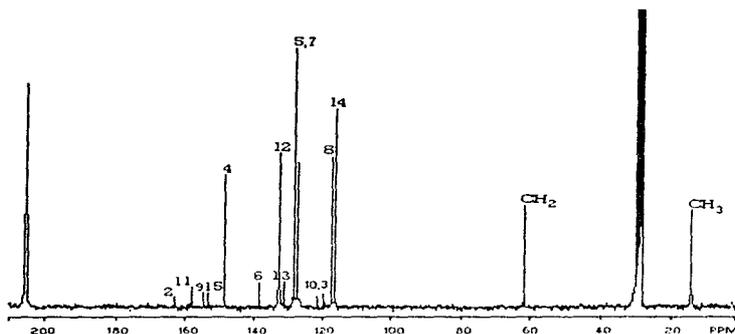
FIGURA 5.1.2A. ESPECTRO DE ^1H RMN DEL COMPUESTO (3).

FIGURA 5.1.2B. ESPECTRO DE ^{13}C RMN DEL COMPUESTO (3).

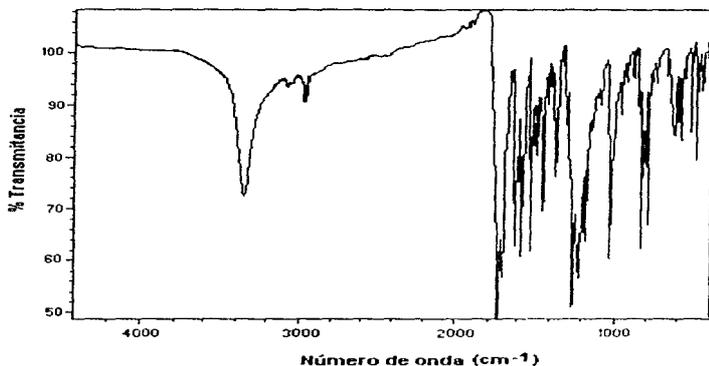
En la figura 5.1.2a. y 5.1.2b. se muestran los espectros correspondientes de RMN de ^1H y ^{13}C respectivamente, para el compuesto (3). De estos espectros se obtienen las siguientes señales:

^1H -RMN (acetona- d_6): 8.65 (s. 1H, OH), 8.42 (s. 1H, H⁴), 8.05 (d. 2H, $J=8.4$ Hz, H⁵), 7.69 (d.d. 1H, $J_1=2.4$, $J_2=8.7$ Hz, H⁷), 7.60 (d. 2H, $J=8.4$ Hz, H¹³), 7.43 (d. 1H, $J=8.7$ Hz, H⁸), 6.98 (d. 2H, $J=8.4$ Hz, H¹⁴), 4.37 (q. 2H, 7.2 Hz, CH₂), 1.39 (t.H, CH₃).

^{13}C -RMN δ : en 163.8 (C²), 156.6 (C¹¹), 156.1 (C⁹), 154.9 (C¹⁵), 148.8 (C⁴), 138.7 (C⁶), 133.1 (C¹²), 129.0

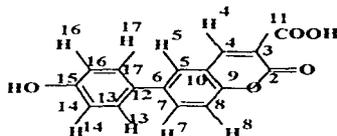
(C¹³), 131.3, 127.9 (C⁵, C⁷), 119.3, 120.1 (C¹⁰, C³), 117.5 (C⁸), 116.9 (C¹⁴, C¹⁷), 62.1 (CH₂), 14.5 (CH₃).

FIGURA 5.1.2c. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO (3).



En la figura 5.1.2c. se puede comprobar la existencia de los siguientes grupos funcionales IR(cm⁻¹): 3350 (OH), 2980-2920 (CH alifático), 1728-1697 (C=O éster, lactona).

5.1.3. Caracterización del compuesto (4)
6-(4-Hidroxifenil)-2H-1-benzopirán-3-carboxi-2-ona



Las diferentes pruebas de caracterización realizadas para este compuesto se muestran en las siguientes figuras.

FIGURA 5.1.3A. ESPECTRO DE ^1H RMN DEL COMPUESTO (4).

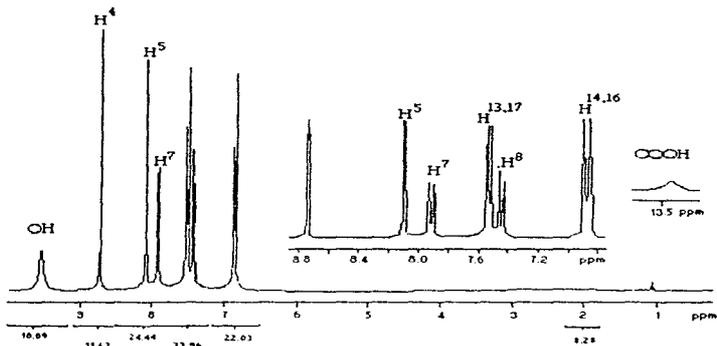
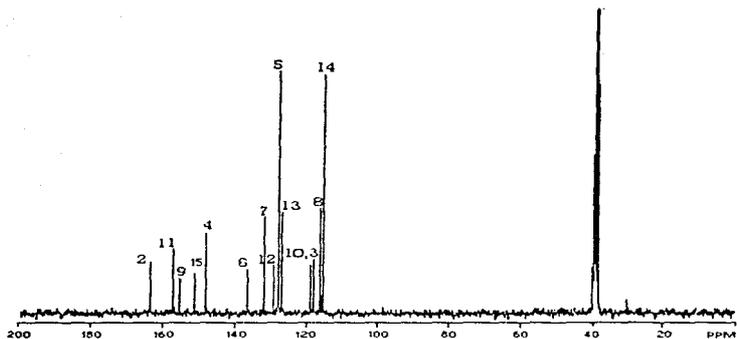


FIGURA 5.1.3b. ESPECTRO DE ^{13}C RMN DEL COMPUESTO (4).

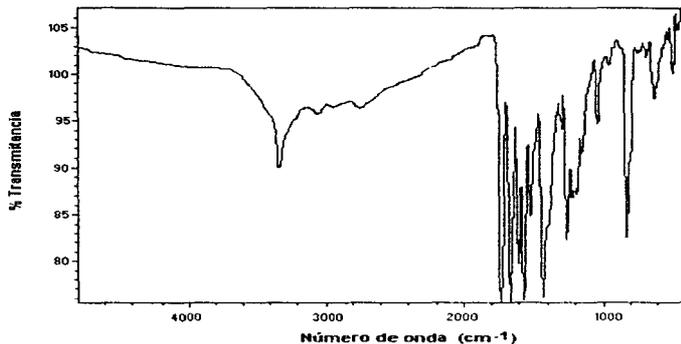
En la figura 5.1.3a. y 5.1.3b. se muestran los espectros correspondientes de RMN de ^1H y ^{13}C respectivamente, para el compuesto (4). De estos espectros se obtienen las siguientes señales:

^1H -RMN (DMSO- d_6): 13.13 (br. s. 1H, COOH), 10.01 (OH), 8.75 (s. 1H, H⁴), 8.10 (s. 1H, H⁵), 7.92 (d. (J=8.7 Hz, H⁷), 7.53 (d. J=8.7 Hz 2H, H¹³), 7.45 (d. J=8.7 Hz, 1H, H⁸), 6.88 (d. J=8.7 Hz, 2H, H¹⁴).

^{13}C -RMN: 163.8 (C²), 157.4 (C¹¹), 156.7 (C⁹), 153.1 (C¹⁵), 148.2 (C⁶), 136.8 (C⁶), 131.8, 126.7 (C⁵, C⁷),

128.9 (C¹²), 127.6 (C¹³), 118.4 ,118.1 (C¹⁰, C³), 116.3 (C⁸), 115.8(C¹⁴).

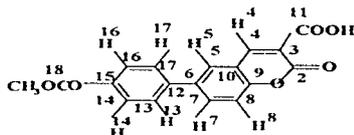
FIGURA 5.1.3c. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO (4)



En la figura 5.1.3c. se pueden observar las siguientes vibraciones: IR (cm⁻¹) 3335 (OH, fenol), 3000-2400 (OH, carboxílico), 1732,1668 (C=O).

5.1.4. Caracterización del monómero (A)

6-(4-Acetoxifenil)-2H-1-benzopiran-3-carboxi-2-ona



Las diferentes pruebas de caracterización realizadas para este compuesto se muestran en las siguientes figuras.

FIGURA 5.1.4A. ESPECTRO DE ^1H RMN DEL MONÓMERO.

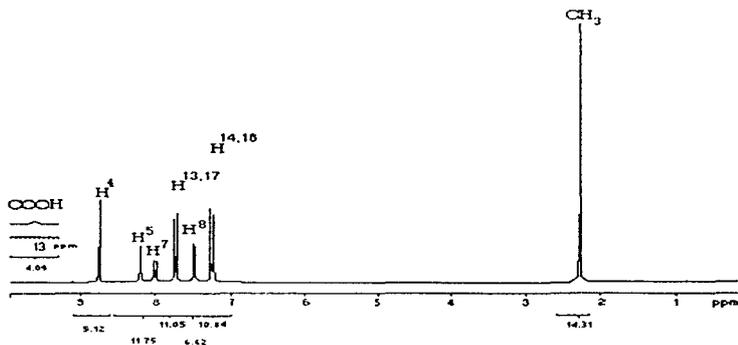
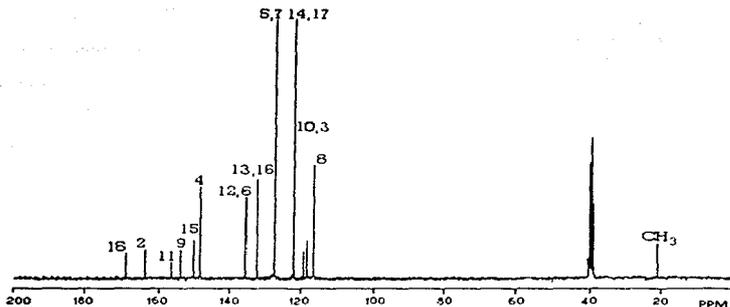


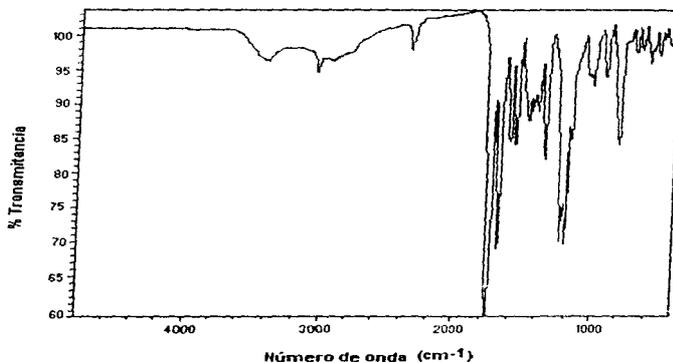
FIGURA 5.1.4B. ESPECTRO DE ^{13}C RMN DEL MONÓMERO.

En la figura 5.1.4a. y 5.1.4b. se muestran los espectros correspondientes de RMN de ^1H y ^{13}C respectivamente, para el monómero. De estos espectros se obtienen las siguientes señales:

^1H -RMN (DMSO- d_6): 13.1 (br. s. 1H, COOH), 8.77 (s. 1H, H⁴), 8.21 (s. 1H, H⁶), 8.02 (d. J=8.7 Hz, 1H, H⁷), 7.74 (d. J=8.7 Hz 2H, H^{1,3}), 7.52 (d. J=8.7 Hz, 1H, H⁸), 7.26 (d. J=8.7 Hz, 2H, H^{1,4}), 2.30 (s. 3H, CH₃).

^{13}C -RMN: 169.1 (C^{18}), 163.8 (C^2), 156.6 (C^{11}), 153.8 (C^9), 150.3 (C^{15}), 148.2 (C^4), 135.8 (C^{12} , C^6), 127.7 (C^{13}), 127.8 (C^5 , C^7), 122.4 (C^{14}), 118.7, 118.3 (C^{10} , C^3), 116.3 (C^8), 20.8 (CH_3).

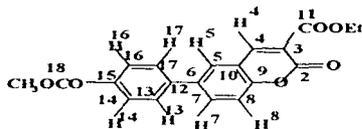
FIGURA 5.1.4c. ESPECTRO DE IR DEL MONÓMERO



En la figura 5.1.4c. se observan las siguientes vibraciones: IR (cm^{-1}): 3510(OH), 3080(CH aromático), 2980(CH alifático), 1749, 1687($\text{C}=\text{O}$).

5.1.5. Caracterización del compuesto (6)

6-(4-Acetoxifenil)-2H-1-benzopirán-3-etoxicarbonil-2-ona



Las diferentes pruebas de caracterización realizadas para este compuesto se muestran en las siguientes figuras.

FIGURA 5.1.5A. ESPECTRO DE ^1H RMN DEL COMPUESTO (6).

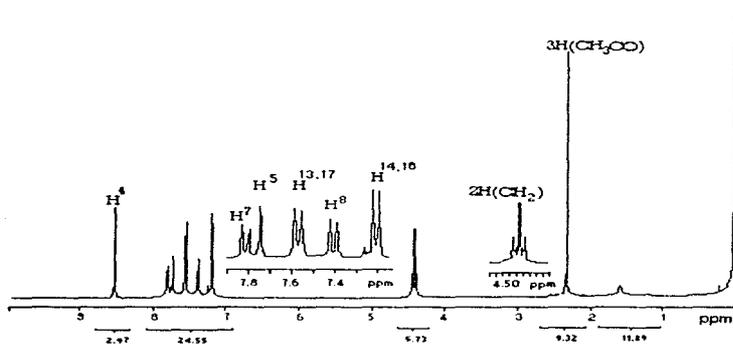
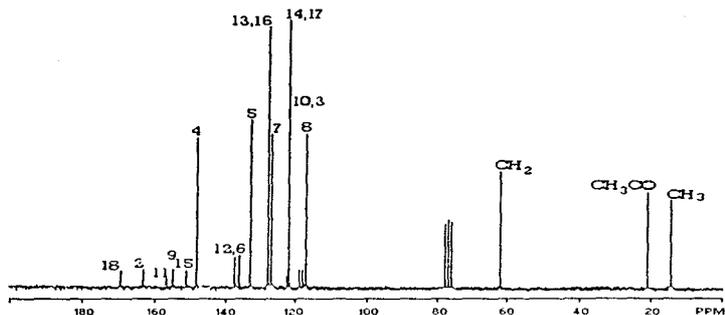


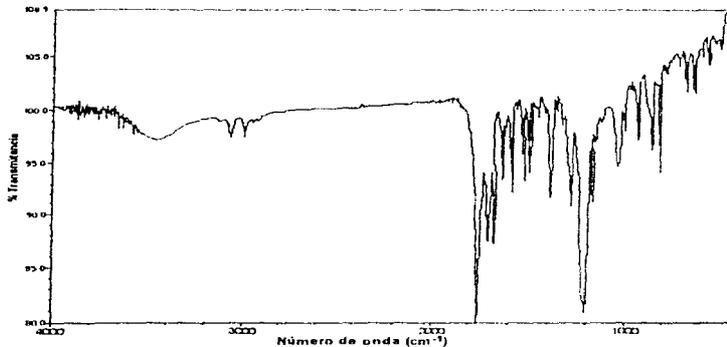
FIGURA 5.1.5b. ESPECTRO DE ^{13}C RMN DEL COMPUESTO (6).

En la figura 5.1.5a. y 5.1.5b. se muestran los espectros correspondientes de RMN de ^1H y ^{13}C respectivamente, para el compuesto (6). De estos espectros se obtienen las siguientes señales:

^1H -RMN (CDCl_3): 8.55 (s. 1H, H⁴), 7.82 (d.d. J₁=8.4 Hz, J₂=1.8 Hz, 1H, H⁷), 7.74 (d. J=1.8 Hz 1H, H⁵), 7.56 (d. J=8.7 Hz, 2H, H^{3,6}), 7.41 (d. J=8.7 Hz, 1H, H⁸), 7.20 (d. J=8.7 Hz, 2H, H^{1,4}), 4.42 (q. J=6.9 Hz, 2H, CH₂), 2.34 (s. 3H, CH₃C=O).

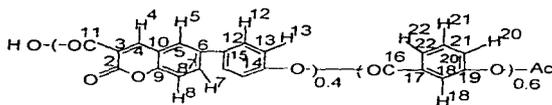
^{13}C -RMN: 169.3 (C^{18}), 163.8 (C^2), 156.6 (C^{11}), 153.8 (C^9), 150.3 (C^{15}), 148.2 (C^4), 137.5, 136.7 (C^{12} , C^6), 133.1, 127.4 (C^5 , C^7), 128.1 (C^{13}), 122.4 (C^{14}), 119.0, 118.2 (C^{10} , C^3), 117.2 (C^8), 62.06 (CH_2), 21.1 (CH_3CO), 14.3 (CH_3).

FIGURA 5.1.5c. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO (6)



En la figura 5.1.5c. se puede observar la presencia de los siguientes enlaces: IR (cm^{-1}) 3060 (CH aromático), 2980 (CH alifático), 1760, 1738, 1709, 1691 ($\text{C}=\text{O}$ éster).

5.2. Polimerización



5.2.1. Caracterización de los copolímeros

En las figuras 5.2.1a. y 5.2.1b. se muestran los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN del copolímero P-A-40 respectivamente, se toman estos espectros como representativos de los demás, ya que todos los espectros obtenidos son muy similares. Además, este espectro mostró las señales más claras.

Los espectros IR de los polimeros también tienen gran similitud y se muestran a continuación.

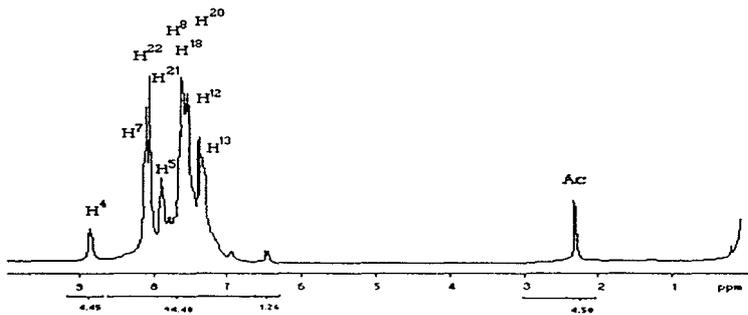
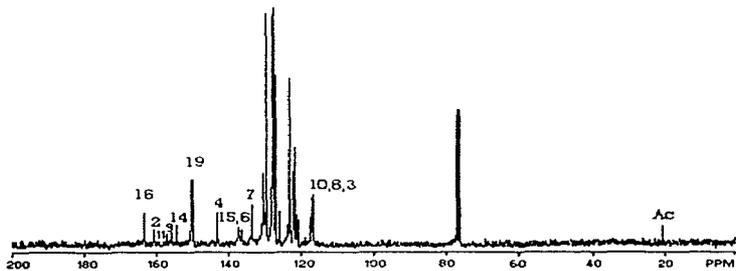
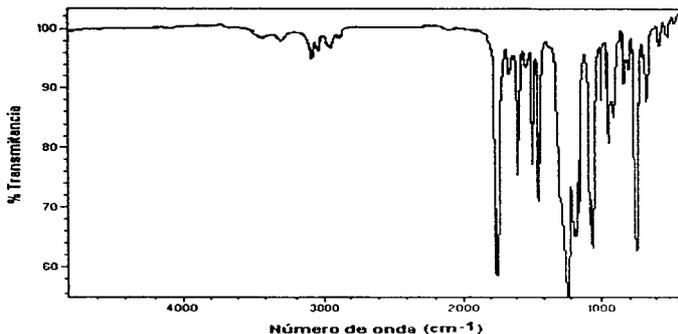
FIGURA 5.2.1A. ESPECTRO DE ^1H -RMN DEL COPOLÍMERO P-A-40FIGURA 5.2.1B. ESPECTRO DE ^{13}C -RMN DEL COPOLÍMERO P-A-40

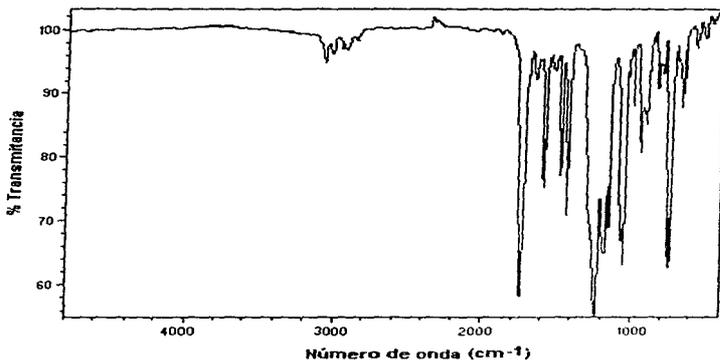
FIGURA 5.2.1C. ESPECTRO DE IR DEL P-A-O



En el espectro anterior pueden observarse las siguientes señales: IR (cm⁻¹) 3335 (OH, fenol), 3000-2800 (OH, carboxílico), 3000-3100 (C-C aromático), 3061 (C-H aromático), 1597 (C=C aromático), 1750 (C=O éster).

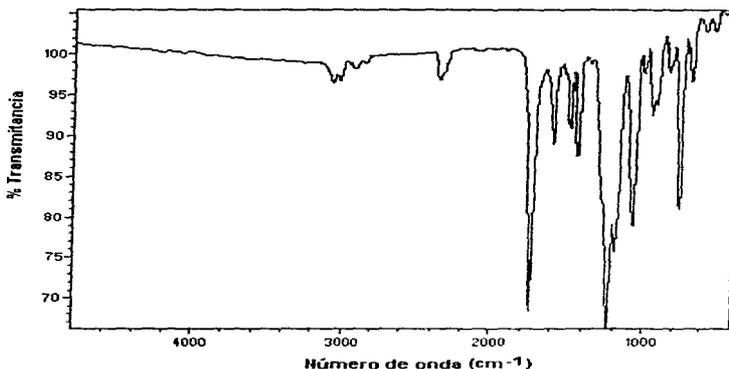
Las señales obtenidas corresponden al compuesto esperado, lo cual indica que la reacción se lleva a cabo satisfactoriamente.

FIGURA 5.2.1D. ESPECTRO DE IR DEL COPOLÍMERO P-A-5



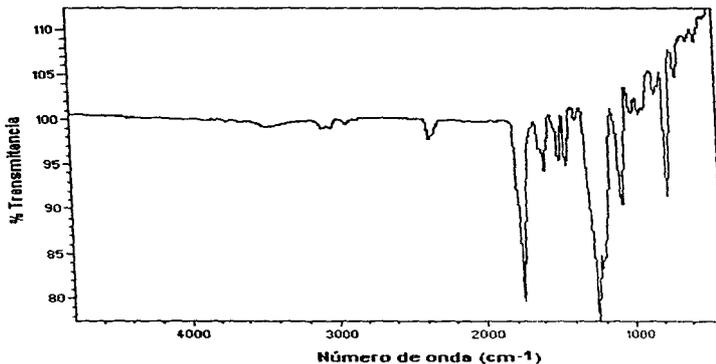
El polímero P-A-5 obtenido por policondensación a alta temperatura presentó el espectro de IR con las siguientes vibraciones, (cm^{-1}): 3061 (C-H aromático), 1750 (C=O éster), 1610 (C=O cetona), 1480 (C=C aromático).

FIGURA 5.2.1E. ESPECTRO DE IR DEL COPOLÍMERO P-A-10



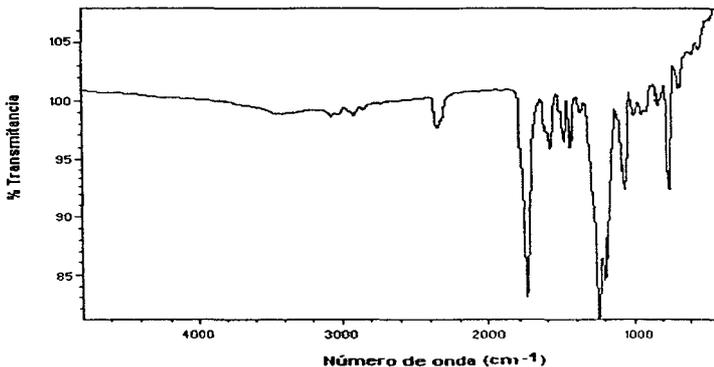
El polímero P-A-10 obtenido por policondensación a alta temperatura presentó el espectro de IR con las siguientes vibraciones, (cm⁻¹): 3061 (C-H aromático), 2959 (C-H alifático), 2400 (OH carboxílico), 1750 (C=O éster), 1610 (C=O cetona), 1480 (C=C aromático).

FIGURA 5.2.1F. ESPECTRO DE IR DEL COPOLÍMERO P-A-20



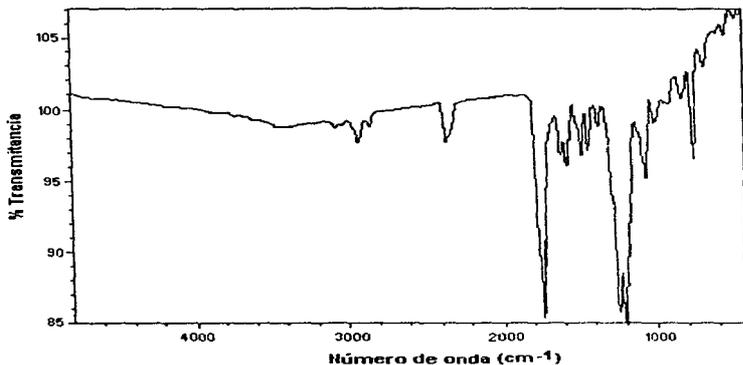
El polímero P-A-20 obtenido por policondensación a alta temperatura presentó el espectro de IR con las siguientes vibraciones, (cm⁻¹): 3400-3200 (O-H), 3061 (C-H aromático), 2959 (C-H alifático), 2400 (OH carboxílico), 1750 (C=O éster), 1610 (C=O cetona), 1480 (C=C aromático).

FIGURA 5.2.1G. ESPECTRO DE IR DEL COPOLÍMERO P-A-30



El polímero P-A-30 obtenido por policondensación a alta temperatura presentó el espectro de IR con las siguientes vibraciones, (cm⁻¹): 3061 (C-H aromático), 2959 (C-H alifático), 2400 (OH carboxílico), 1750 (C=O éster), 1610 (C=O cetona), 1480 (C=C aromático).

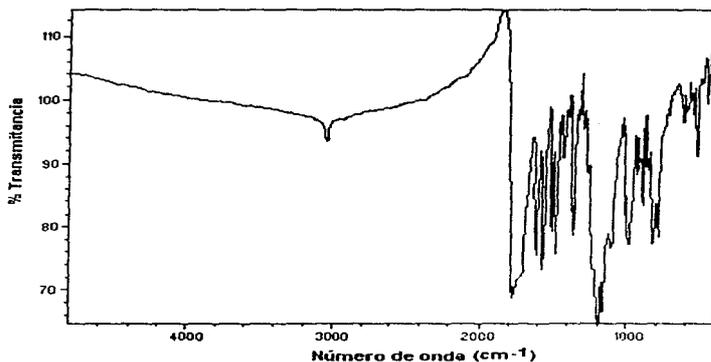
FIGURA 5.2.111. ESPECTRO DE IR DEL COPOLÍMERO P-A-40



El polímero P-A-40 obtenido por policondensación a alta temperatura presentó el espectro de IR con las siguientes vibraciones, (cm⁻¹): 3061 (C-H aromático), 2959 (C-H alifático), 2400 (OH carboxílico), 1750 (C=O éster), 1610 (C=O cetona), 1480 (C=C aromático).

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

FIGURA 5.2.11. ESPECTRO DE IR DEL POLÍMERO P-A-100



El polímero P-A-100 obtenido por policondensación a alta temperatura presentó el espectro de IR con las siguientes vibraciones, (cm⁻¹): 3061 (C-H aromático), 1795-1700 (C=O éster), 1610 (C=O cetona), 1480 (C=C aromático).

5.2.2. Análisis térmico del polímero P-A-0

En la figura 5.2.2a. correspondiente al termograma DSC para el copolímero P-A-0 podemos decir que este polímero es amorfo, ya que no hay transición al ser sometida a este rango de temperatura.

El termograma TGA (Fig. 5.2.2b.) para este polímero muestra que inicialmente se tienen una pérdida de agua del 3.5% a 414°C, en seguida el material tiene un breve comportamiento estable hasta los 450°C y a partir de aquí el polímero presenta su mayor descomposición.

A partir del análisis TMA (Fig. 5.2.2c.) podemos establecer que la Tg del polímero se encuentra a 142°C.

FIGURA 5.2.2A. DSC DEL POLÍMERO P-A-0

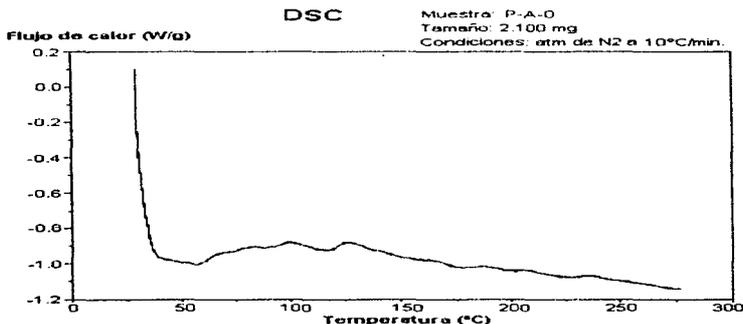


FIGURA 5.2.2B. TGA DEL POLÍMERO P-A-O

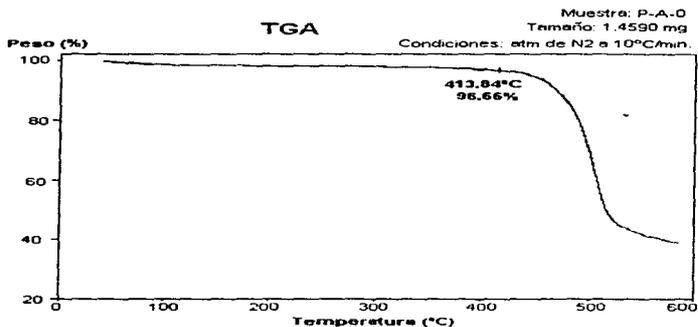
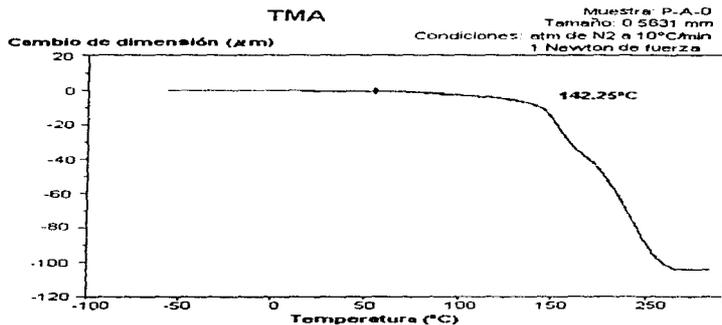


FIGURA 5.2.2C. TMA DEL POLÍMERO P-A-O



5.2.3. Análisis térmico del copolímero P-A-5

En la figura 5.2.3a. correspondiente al termograma DSC para el copolímero P-A-5 podemos decir que este polímero es amorfo, ya que no hay transición al ser sometida a este rango de temperatura.

El termograma TGA (Fig. 5.2.3b.) para este polímero muestra que inicialmente se tienen una pérdida de agua del 1.5% a 329°C, en seguida el material tiene un breve comportamiento estable hasta los 470°C y a partir de aquí el polímero presenta su mayor descomposición.

A partir del análisis TMA (Fig. 5.2.3c.) podemos establecer la Tg que para este copolímero es 143°C.

FIGURA 5.2.3A. DSC DEL COPOLÍMERO P-A-5

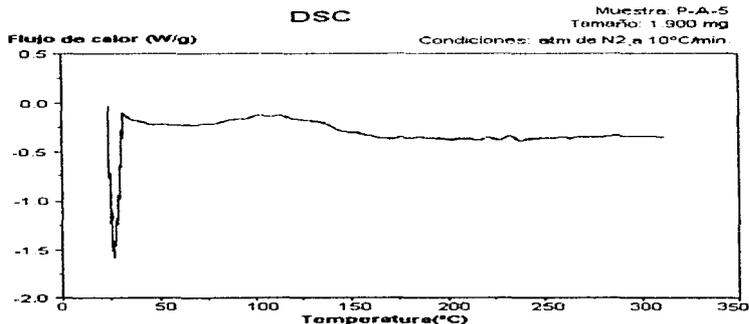


FIGURA 5.2.3B. TGA DEL COPOLÍMERO P-A-5

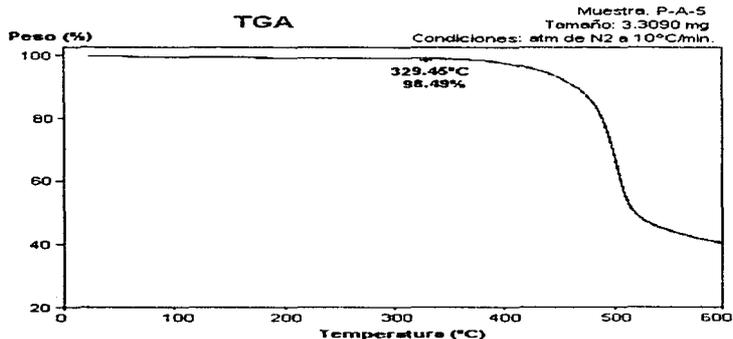
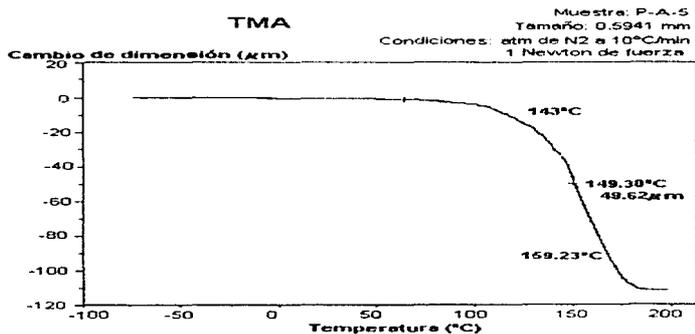


FIGURA 5.2.3C. TMA DEL COPOLÍMERO P-A-5



5.2.4. Análisis térmico del copolímero P-A-10

En la figura 5.2.4a. correspondiente al termograma DSC para el copolímero P-A-10 podemos decir que este polímero es amorfo, ya que no hay transición al ser sometida a este rango de temperatura.

El termograma TGA (Fig. 5.2.4b.) para este polímero muestra que inicialmente se tienen una pérdida de agua del 1.5% a 287°C, en seguida el material tiene un breve comportamiento estable hasta los 440°C y a partir de aquí el polímero presenta su mayor descomposición.

El análisis TMA (Fig. 5.2.4c.) establece que la Tg del copolímero es 147°C.

FIGURA 5.2.4A. DSC DEL COPOLÍMERO P-A-10

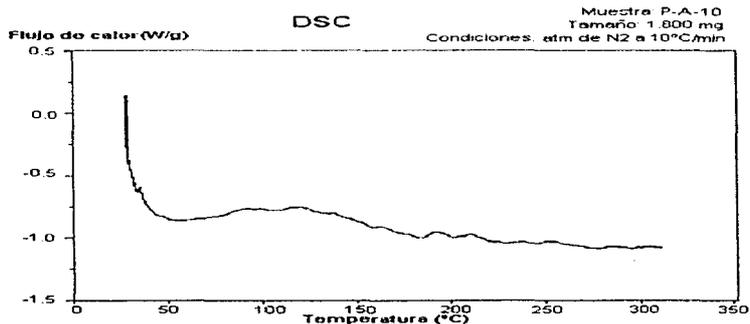


FIGURA 5.2.4B. TGA DEL COPOLIMERO P-A-10

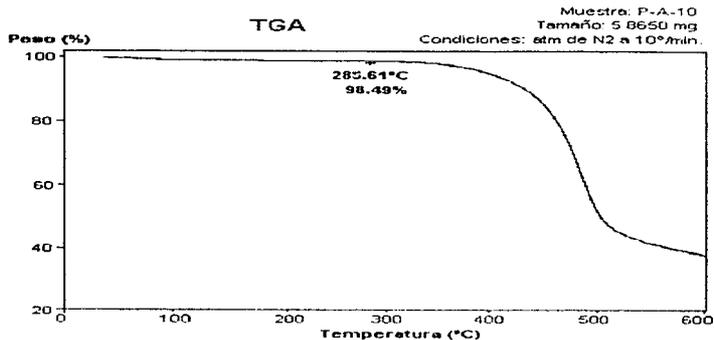
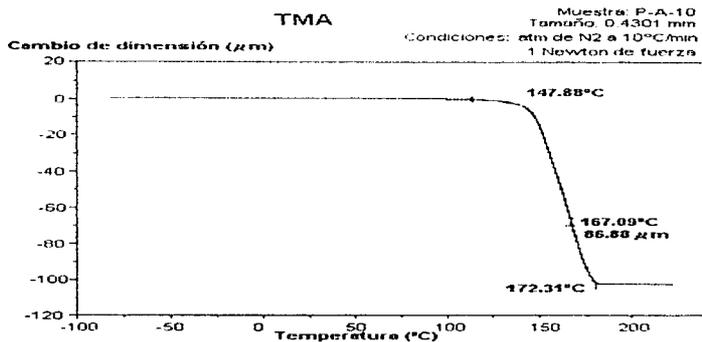


FIGURA 5.2.4C. TMA DEL COPOLIMERO P-A-10



5.2.5. Análisis térmico del copolímero P-A-20

En la figura 5.2.5a. correspondiente al termograma DSC para el copolímero P-A-20 podemos decir que este polímero es amorfo, ya que no hay transición al ser sometida a este rango de temperatura.

El termograma TGA (Fig. 5.2.5b.) para este polímero muestra que inicialmente se tienen una pérdida de agua del 1.5% a 335°C, en seguida el material tiene un breve comportamiento estable hasta los 440°C y a partir de aquí el polímero presenta su mayor descomposición.

El análisis TMA (Fig. 5.2.5c.) establece que la Tg del copolímero es 162°C.

FIGURA 5.2.5A. DSC DEL COPOLÍMERO P-A-20

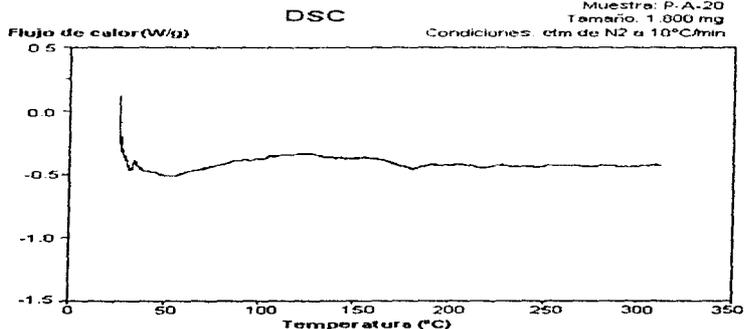


FIGURA 5.2.5B. TGA DEL COPOLÍMERO P-A-20

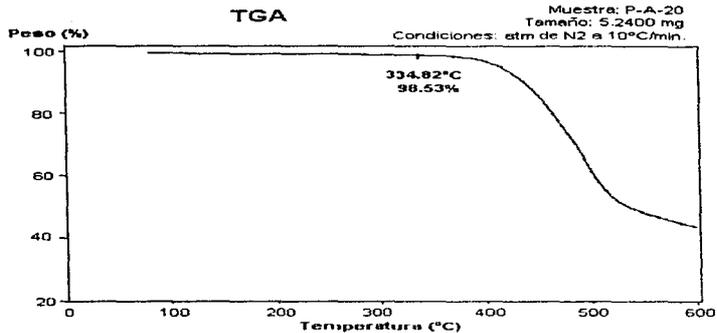
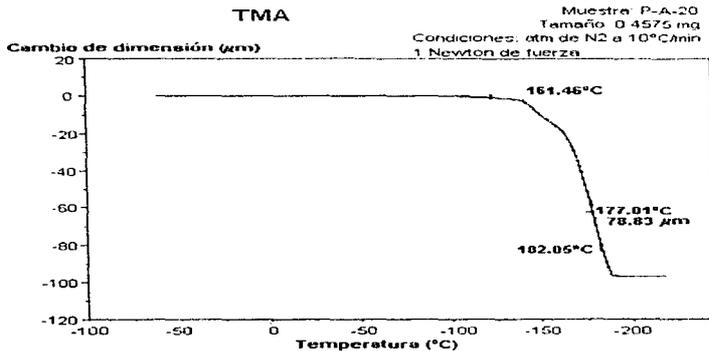


FIGURA 5.2.5C. TMA DEL COPOLÍMERO P-A-20



5.2.6. Análisis térmico del copolímero P-A-30

En la figura 5.2.6a. correspondiente al termograma DSC para el copolímero P-A-30 podemos decir que este polímero es amorfo, ya que no hay transición al ser sometida a este rango de temperatura.

El termograma TGA (Fig. 5.2.6b.) para este polímero muestra que inicialmente se tienen una pérdida de agua del 1.8% a 297°C, en seguida el material tiene un breve comportamiento estable hasta los 420°C y a partir de aquí el polímero presenta su mayor descomposición.

El análisis TMA (Fig. 5.2.6c.) establece que la Tg del copolímero es 162°C.

FIGURA 5.2.6A. DSC DEL COPOLÍMERO P-A-30

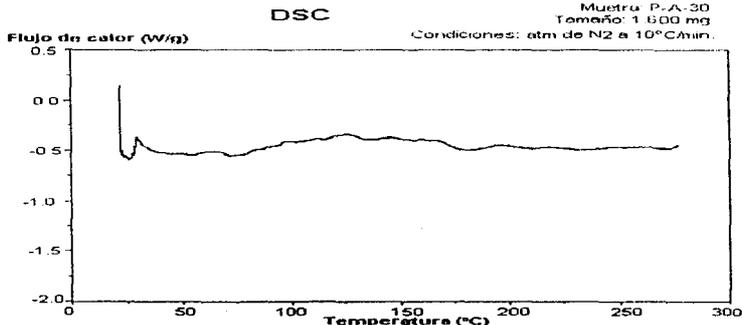


FIGURA 5.2.6B. TGA DEL COPOLIMERO P-A-30

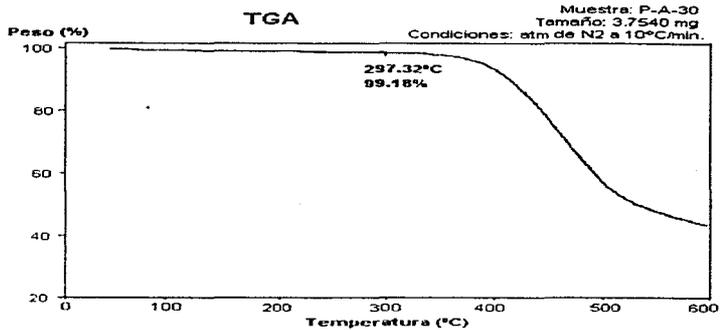
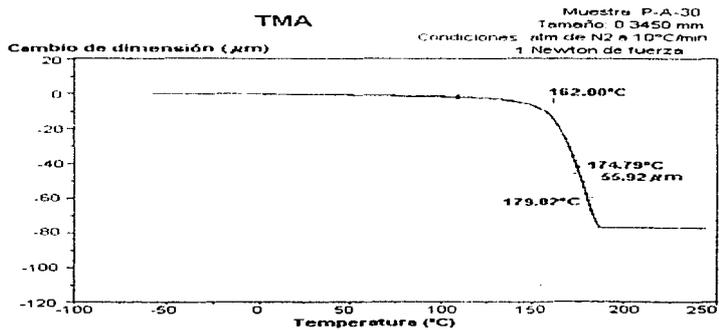


FIGURA 5.2.6C. TMA DEL COPOLIMERO P-A-30



5.2.7. Análisis térmico del copolímero P-A-40

En la figura 5.2.7a. correspondiente al termograma DSC para el copolímero P-A-40 podemos decir que este polímero es amorfo, ya que no hay transición al ser sometida a este rango de temperatura.

El termograma TGA (Fig. 5.2.7b.) para este polímero muestra que inicialmente se tienen una pérdida de agua del 5% a 302°C, en seguida el material tiene un breve comportamiento estable hasta los 375°C y a partir de aquí el polímero presenta su mayor descomposición.

FIGURA 5.2.7A. DSC DEL COPOLÍMERO P-A-40

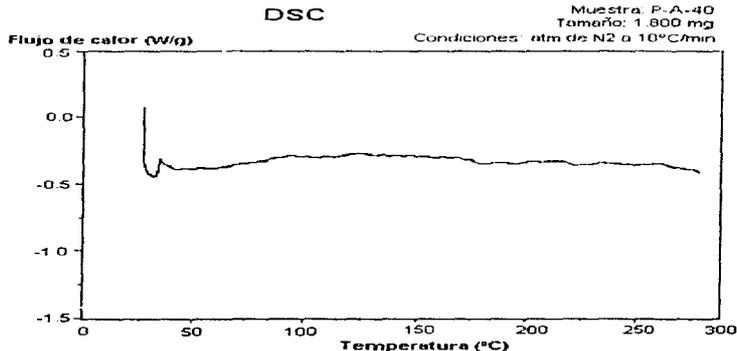
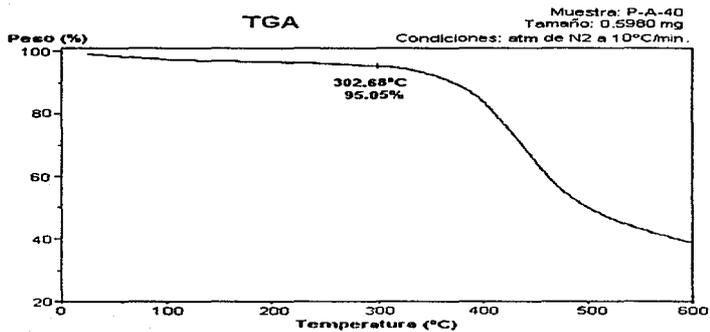


FIGURA 5.2.7B. TGA DEL COPOLÍMERO P-A-40



5.2.8. Análisis térmico del polímero P-A-100

En la figura 5.2.8a. correspondiente al termograma DSC para el copolímero P-A-100 podemos decir que este polímero es amorfo, ya que no hay transición al ser sometida a este rango de temperatura.

El termograma TGA (Fig. 5.2.8b.) para este polímero muestra que inicialmente se tienen una pérdida de agua del 1% a 289°C, en seguida el material tiene un breve comportamiento estable hasta los 370°C y a partir de aquí el polímero presenta su mayor descomposición.

5.2.8A. DSC DEL POLÍMERO P-A-100

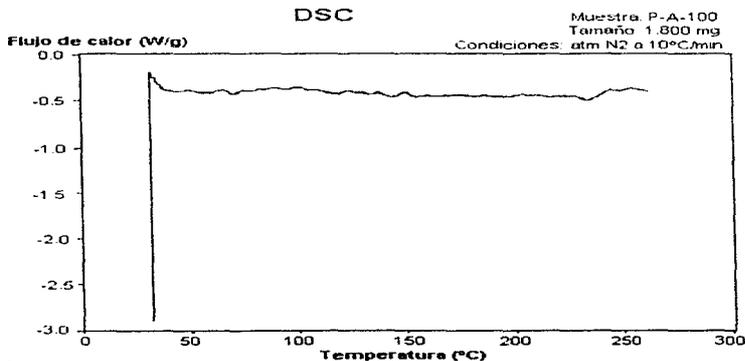
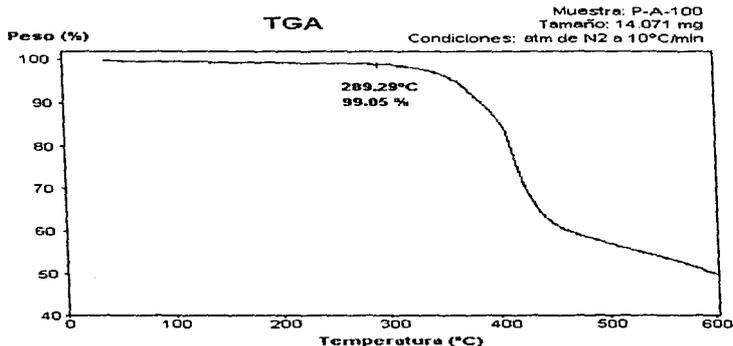


FIGURA 5.2.8B. TGA DEL POLIMERO P-A-100



5.3. Discusión

De acuerdo a la literatura²⁷ el 4,4'-dihidroxi bifenil reacciona con cloroformo bajo las condiciones de reacción de Reimer-Tieman, produciendo 4,4'-dihidroxi-3,3'-diformilbifenil como producto principal (rendimiento 50%). Esto se observó, sin embargo, bajo las condiciones descritas en la bibliografía antes citada el principal producto aislado fue 4,4'-dihidroxi-3-formilbifenil (2) (50% rendimiento) no el 4,4'-dihidroxi-3,3'-formilbifenil

formado solo en un 5-8%. El primero fue usado como materia prima para la síntesis de un monómero asimétrico que contenga cumarina (A).

El monómero A [6-(4-Acetoxifenil)-2H-1-benzopirán-3-carboxi-2-ona] fue preparado por condensación de Knoevenagel del compuesto 2 con éster malónico seguido de una hidrólisis básica del producto intermedio 3 y entonces la acetilación del hidroxiaácido 4 con anhídrido acético para producir el monómero A. El compuesto modelo 6 fue preparado del derivado de la cumarina 3 por la acetilación con anhídrido acético.

Trabajos anteriores^{2,4} mostraron que el anillo pirona de cumarina es estable bajo las condiciones de politransesterificación a altas temperaturas y polímeros con alto peso molecular que contienen cumarina pueden ser preparados por esta técnica. Por lo tanto, la politransesterificación a alta temperatura fue usada para sintetizar polímeros a partir de A. El homopolímero de monómero A solidificado durante la última etapa de policondensación (377°C) dió un polímero insoluble e infusible (P-A-100).

Para preparar polímeros solubles una serie de copolímeros a partir del monómero A con ácido 3-acetoxibenzóico (B) fueron preparados. Obteniéndose copolímeros conteniendo arriba de 40% mol de monómero

A, los copolímeros fueron solubles en cloroformo. La estructura de los mismos fue examinada por espectroscopia de IR y RMN.

Los espectros de IR de los polímeros son similares en apariencia presentando éster carbonil (alargamiento) a 1740 cm^{-1} con un hombro a 1760 cm^{-1} en el caso de P-A-30 y P-A-40.

Las señales están asignadas usando el espectro de P-A-0 y algunas del compuesto modelo (6). Como puede verse de las señales asignadas la estructura del polímero está bien definida conteniendo el grupo cumarina correspondiendo a la razón de alimentación. En el espectro ^1H -RMN de P-A-40 la parte del monómero A está manifestada como una serie de picos a 8.89 (H^4), 7.91 (H^5) y 7.39 ($\text{H}^{1,2}$) ppm mientras que otras señales están traslapadas con los picos de fragmentos de ácido *m*-acetoxi benzoico. Es importante mencionar que la razón protónica de señales es igual a la del compuesto modelo 6, esto proviene de que el anillo cumarina es estable bajo las condiciones de politransesterificación.

En el espectro ^{13}C -RMN pueden ser detectadas todas las señales de carbono de la parte del monómero A. La señal más característica C^3 de fragmentos de cumarina aparece a 143.3 ppm cercano a ese en el compuesto modelo 6. Un doblete a 150.7, 150.5 perteneciente a $\text{C}^{1,2}$

de copolímero indicando la casual estructura de los copolímeros. Las señales a 161.0, 158.0, 156.0 y 154.1 ppm son similares a aquellas del compuesto modelo 6 y pueden ser asignadas a C², C¹¹, C⁹, C¹⁴ del copolímero. Un pico a 20.3 ppm corresponde a metil de grupo terminal acetyl del copolímero.

5.4. Propiedades de los polímeros

El peso molecular de los copolímeros (M_n) fue calculado del espectro ¹H-RMN por análisis de grupo terminal y se muestran en la tabla 5.4. Como puede observarse sólo el P-A-40 mostró un grado de polimerización DP relativamente bajo (de 30) atribuido al hecho de que esta muestra fue parcialmente soluble y sólo una pequeña parte del copolímero molecular fue evidentemente extraído. Los otros copolímeros mostraron alto peso molecular con DP arriba de 135.

Todos los copolímeros son amorfos de acuerdo al DSC. La determinación de la T_g fue hecha por TMA, debido a que los DSC no muestran claramente esta transición. Los TMA muestran que la T_g de los copolímeros aumenta con el contenido de monómero A, desde 142°C para el P-A-0 hasta 167°C para el P-A-40 debido al incremento en la cadena rígida del polímero

cuando se incorporaron cantidades de monómero A. El polímero P-A-100 no presentó Tg hasta 400°C cuando empieza su descomposición. La termoestabilidad de los copolímeros decae con el contenido de cumarina de 470°C para el P-A-0 a 420°C para el P-A-30 probablemente debido a la muy baja termoestabilidad del anillo cumarina comparado a fragmentos aromáticos. Excesivamente baja termoestabilidad encontramos para los copolímeros P-A-40 y P-A-100 (375°C) atribuido a su bajo peso molecular (alta concentración del grupo terminal).

Todos los copolímeros mostraron emisión en la región azul-verde debida a las porciones de cumarina (Fig. 5.4.1). La localización de la máxima emisión cambia a la región roja con la cantidad de monómero A; 472 nm para P-A-5, 489 nm para P-A-10, 494nm para P-A-20 y 508 nm para P-A-30 y P-A-40.

El monómero A tiene una larga ondulación en el máximo de absorción alrededor de 360 nm, el cual se presenta también en el espectro de absorción del P-A-20 revelando la presencia de porciones de cumarina (Fig. 5.4.3.).

Todos los espectros de excitación de los copolímeros presentan un cima plana máxima entre 350 y 400 nm donde las partes del monómero A tienen una larga onda

en el máximo de absorción mostrando así fragmentos de cumarina que son los responsables de la emisión.

En la Fig. 5.4.2. se muestran los espectros de excitación de los copolímeros.

TABLA 5.4. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

Copolímero	Mn	DP ^a	T _g ^b (°C)	T ₁₀ ^c (°C)
P-A-0	11200	93	142	470
P-A-5	18000	135	143	470
P-A-10	12000	90	147	440
P-A-20	9200	62	162	440
P-A-30	11800	72	162	420
P-A-40	5300	30	167	375
P-A-100	-	-	-	370

a DP Grado de polimerización

b T_g Temperatura de transición vítrea

c T₁₀ Pérdida de peso del 10%

FIGURA 5.4.1. ESPECTROS DE EMISIÓN DE LOS COPOLÍMEROS

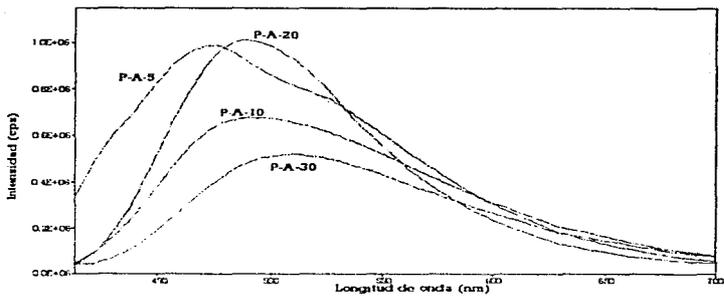


FIGURA 5.4.2. ESPECTROS DE EXCITACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS

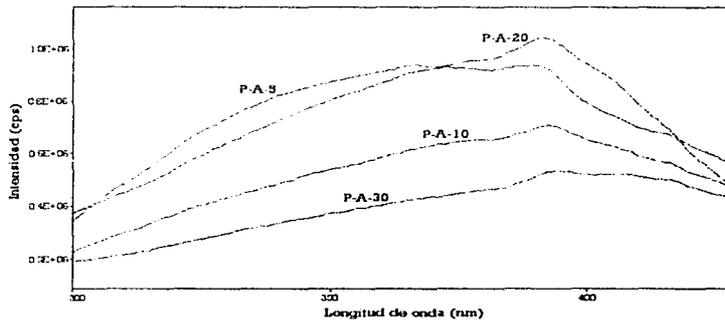
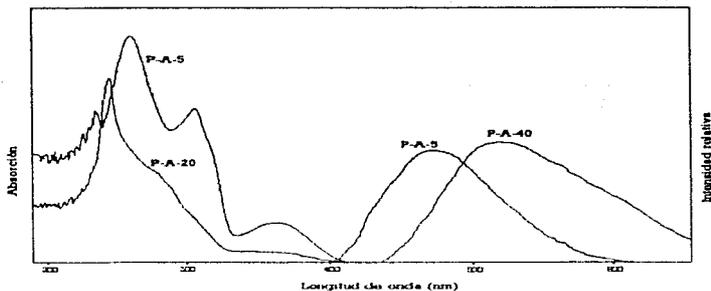


FIGURA 5.4.3. ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE ALGUNOS COPOLÍMEROS



Los copolímeros P-A-30 y 40 presentaron electroluminiscencia.

Fue fabricado un equipo de electroluminiscencia con una sola capa de los copolímeros ya mencionados.

Este equipo emitió luz azul-verde similar a la fotoemisión con giro sobre el voltaje de 6-8 V.

6. CONCLUSIONES

A. Un nuevo monómero [6-(4-Acetoxifenil)-2H-1-benzopirán-3-carboxi-2-ona] que contiene cumarina fue sintetizado y copolimerizado con ácido 3-acetoxibenzóico por policondensación a alta temperatura para dar copolímeros aromáticos procesables que contienen arriba de 40% en mol de monómero A.

B. Los copolímeros son solubles en cloroformo.

C. Todos los copolímeros mostraron fotoemisión en la región azul-verde.

D. Dos copolímeros presentaron electroluminiscencia con giro sobre el voltaje de 6-8 volts.

E. Todos los copolímeros son amorfos.

F. Todos los copolímeros mostraron buena termoestabilidad arriba de 420°C excepto el copolímero P-A-40 y el homopolímero P-A-100.

BIBLIOGRAFÍA

1. K. Drexehage. *Dye Lasers*. Moscow Ed. Mir p 172 (1976)
2. M. Maeda. *Laser Dyes*. Tokio Ed. OHM, (1984)
3. R.C. Elderfield. *Heterocyclic Compounds*. V.2, p 173 Ed. J. Willey inc.(1951)
4. A.R. Katritzky, C.W. Rees. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. V.3 parte 2B p 799 Pergamon Press (1984)
5. Fieser, Louis F. and Fieser, Mary. *Química Orgánica*. Depto. de Química Universidad de Harvard 4ª Ed. en Español Editorial Grijalbo. México, D.F. 1960
6. Jerry March. *Advanced Organic Chemistry*. Thith Edición John Wiley & Sons 1985
7. Morrison, Robert T. & Boyd, Robert Neilson. *Organic Chemistry*. Sixth Edition Prentice Hall. New York University 1992
8. Solomons, T.W.J. *Química Orgánica* Ed. Limusa 1987
9. Martínez Ramos Arturo. Tesis *Cumarinas*. Fac. Química 1981

10. George G. Guilbault. *Practical Fluorescence. Theory, Methods and Techniques*. Dekker New York (1980)

11. Raymond B. Seymourt & Charles E. Carraher, Jr. *Introducción a la Química de los Polímeros*. Ed. Reverté S.A. 1995

12. Dr. Uribe Velasco, Miguel. *Los polímeros. Síntesis y Caracterización*. Ed. Limusa México 1980

13. Billmeyer, Fred W. *Ciencia de los polímeros*. Ed. Reverté 1972

14. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Ed. A. Tury. Academic Press (1980)

15. Douglas A. Skoog & James J. Leary. *Análisis Instrumental* Ed. Mc Graw Hill (1994)

16. Joseph-Nathan, Pedro & Diaz T., Eduardo. *Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear*. Ed. Limusa-Wiley, S.A. México 1970

17. N.M. Bikales. *Characterization of Polymers*. John Wiley & Sons New York, 1971

18. R.M. Dsilvertein, G. Clayton Bassier, Terece C. Morrill. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons Fifth edition New York 1991.

19. Robert T. Conley. *Espectroscopia infrarroja*.

Artículos

20. Chen Yun. *Journal Polymer Res.* 1, 295 (1994)

21. S. Fomine, L. Fomina, C. Sánchez, A. Ortiz and Takeshi Ogawa. *Polymer J.* 119, 49-57 (1997)

22. S. Fomine, H. Pérez, L. Fomina, M. Tlenkopatchev and Takeshi Ogawa. *Macromolecular Chemistry and Physics*. Aceptado para publicación (1997)

23. M. Tlenkopatchev, S. Fomine, L. Fomina, R. Gaviño and T. Ogawa *Polymer J.* Sometido para publicación (1996)

24. S. Fomine, A. Pineda, T. Ogawa, R. Pérez, M. Sotelo. *Polymer J.* 27, 712-718, (1995).

25. Chen Yun. *Journal Polymer Res.* 1, 285 (1994)

26. H. Patel and S. Patel, *Journal Macromolecular Science Chemical*, A21, 343 (1984)

27. Rajendra N. Sen and Sorojendu Dutt, *Journal Industrial Chemical Society* 8, 223 (1931)

28. Junji Kido, *Organic Electroluminescent Devices Based on Polymeric Materials*, *Journal Polymer* (1994)