



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS POLIMEROS  
A PARTIR DE ACIDO FERULICO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

ERIKA ADRIANA CASTILLO GALVEZ



MEXICO, D. F. EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

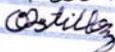
**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Erika Adriana

Castillo Gálvez

FECHA: 25/10/2004

FIRMA: 

Jurado Asignado:

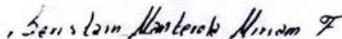
Presidente	Dra. Rocio Pozas Horcasitas
Vocal	M. en C. Jose Manuel Méndez Stivalet
Secretario	Dr. Takeshi Ogawa Murata
1er. Suplente	Q. Alejandrina Acosta Huerta
2do. Suplente	Prof. Martha Menes Arzate

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de síntesis de polímeros  
Instituto de Investigaciones en Materiales  
Universidad Nacional Autónoma de México



Asesor de Tesis, Dr. Takeshi Ogawa Murata



Supervisor Técnico, I.Q. Miriam F. Beristain  
Manterola



Sustentante, Erika Adriana Castillo Gálvez

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la vida y por permitirme terminar una etapa tan importante en mi vida y por que siempre está a mi lado.

A mi mamá Ines y a mi papá Jorge, por darme siempre todo su apoyo, amor y confianza. Gracias mamita por tu cariño y consejos que siempre me has dado y por confiar en mí.

Al Dr. Takeshi Ogawa Murata, por darme la oportunidad de formar parte en su laboratorio, por todos sus consejos y apoyo brindado en la realización de este trabajo.

A Miriam F. Beristain Manterola, por el tiempo dedicado y los consejos brindados para la realización de mi tesis.

A la Dra. Rocío Pozas Horcasitas, por su apoyo y tiempo dedicados para la revisión de mi tesis.

Al M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, por sus consejos y por compartir sus conocimientos para la corrección de este trabajo.

Al I.Q. Gerardo Cedillo por la caracterización de RMN, a Miguel Angel Canseco por la caracterización de DSC.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de pertenecer a ella y de lo que siempre estaré orgullosa.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por darme la oportunidad de realizar mi proyecto de tesis.

A mis compañeros de laboratorio: Sandra, Anita, Gustavo, Claudia, Javier.

A mi amiga Sandra, por su amistad y por convivir momentos buenos y malos durante toda la carrera.

A mis amigos de la Facultad: Sandra, Lalo, Adriana, Norma, Sandy, Maribel, Edna, Paula, Fabiola, Israel, Juan Carlos. Gracias por su apoyo y compañerismo.

Al CONACYT por el apoyo brindado para la realización de este trabajo, que forma parte del proyecto CONACYT #41212-Y "Síntesis de nuevos polímeros para la separación de oxígeno de aire".

## DEDICATORIAS

A mis papás por todo el cariño que me han dado, el apoyo y el carácter para ser una mejor persona cada día.

A mis hermanos: Lupita, Omar, Citla, Héctor, Jorge Luis y Geor. Por darme su ejemplo y demostrarme que siempre se puede alcanzar el éxito.

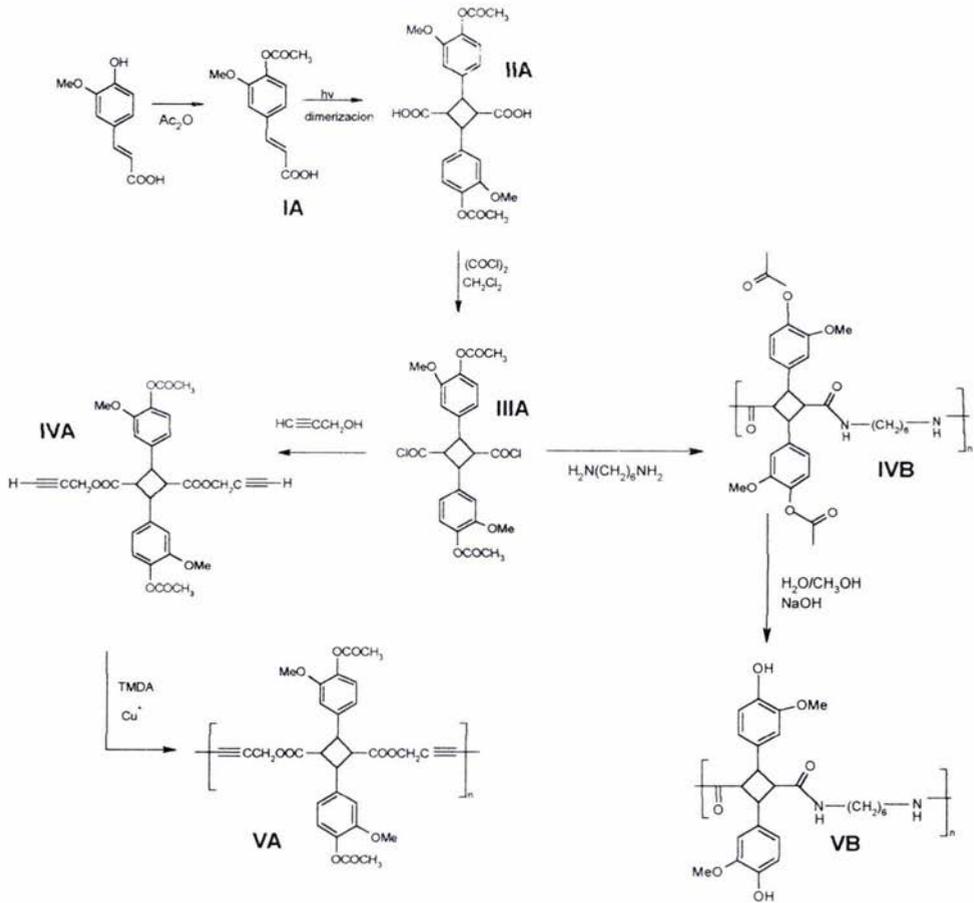
A mis tíos Felipe y Luis, por apoyarnos siempre y por querer mucho a mi mamá. Por ser un ejemplo para todos nosotros.

A mi tía Julianita (q.e.p.d.), por darme su amor y por que sé que me cuida desde donde quiera que esté.

A mi abuelita Biki, por sus consejos y experiencia.

A Juan Carlos, por quererme tanto y por que siempre está a mi lado.

## Esquema general de síntesis



---

Introducción .....	2
Objetivos .....	5
Antecedentes .....	6
1. Definición de polímeros .....	6
2. Polímeros Funcionales .....	6
3. Método de obtención de polímeros .....	10
3.1 Polímeros de adición .....	10
3.2 Polímeros de condensación .....	10
3.3 Condensación interfacial .....	12
4. Fotodimerización y fotopolimerización .....	
4.1 Fotoadición [2+2] .....	12
4.2 Fotopolimerización .....	13
5. Método de obtención de cloruros de ácido .....	15
6. Método de obtención de ésteres .....	16
7. Hidrólisis básica de ésteres .....	17
8. Acoplamiento oxidativo de alquinos .....	17
9. Métodos de caracterización .....	18
9.1 Espectroscopía IR .....	19
9.2 Espectroscopía de $^1\text{H}$ -RMN .....	24
9.3 Espectroscopía de $^{13}\text{C}$ -RMN .....	28
10. Análisis térmico .....	29
11. Viscosidad .....	30
Parte experimental .....	31
1. Ruta de síntesis .....	31
2. Metodología .....	35
Resultados y discusión de resultados .....	40
Conclusiones .....	64
Referencias .....	65
Bibliografía .....	66
Anexo I. Espectros de FT-IR .....	67
Anexo II. Espectros de RMN .....	75

En el siglo XX se inició el auge de los polímeros y gran variedad de polímeros se sintetizaron y comercializaron, sustituyendo de esta manera algunos metales y materiales inorgánicos. En las últimas décadas, se han estudiado varios polímeros que tienen funciones muy especiales, tales como polímeros electroactivos, para separación de gases y líquidos, materiales biomédicos, entre muchos otros. Actualmente existen muchos métodos que se pueden utilizar para obtener polímeros.

Muchos polímeros convencionales se obtienen por la apertura de dobles enlaces carbono-carbono, y otros se obtienen por condensación. Con respecto a polímeros que contienen el anillo del ciclobutano varios tipos de poliimidas y poliamidas funcionales se han preparado de diferentes formas, como son: policondensación de derivados dicarboxílicos de ciclobutano con diaminas<sup>1</sup>, por poliadición, por policondensación de anhídrido dicarboxílico<sup>2</sup>, o por poliadición de apertura del anillo de dímeros derivados de cumarinas<sup>3</sup>. Un gran número de polímeros cristalinos altamente lineales se han preparado por fotopolimerización topoquímica [2+2] de diferentes tipos de cristales diolefínicos<sup>4,5</sup>.

En este trabajo, se escogió al ácido ferúlico (*ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico*) como materia prima, y se sintetizaron tres nuevos polímeros que contienen al grupo ciclobutano en su cadenas principal. El ácido ferúlico se obtiene comercialmente a partir del salvado de arroz<sup>6</sup>, y actualmente se utiliza en el campo de cosméticos, alimentos entre otros.

Recientemente, encontramos que el ácido 4-acetoxi-3-metoxicinámico, se dimeriza bajo condiciones de fotopolimerización [2+2] en estado cristalino, con un rendimiento cuantitativo y se considera que este tipo de dímero puede usarse como intermediario en la síntesis de nuevos materiales poliméricos útiles en diferentes campos.

Por ejemplo en medicina se descubrió que el incarvillatieno (fig. 1), un dímero natural, se encuentra en algunas plantas y se usa como sedante<sup>7</sup>.

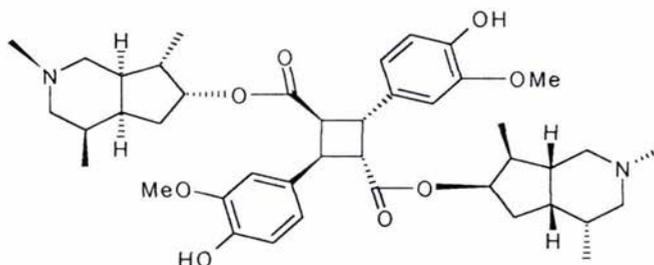


Figura 1. Estructura química del Incarvillatieno.

Así los derivados del fenol, tales como los derivados de los ácidos cumáricos y ferúlico son antioxidantes<sup>8,9</sup>, considerando de esta manera a los polímeros que contienen grupo fenol como antioxidantes poliméricos. Además, debido a que la estructura de los polímeros de este estudio son muy especiales, por que contienen dos grupos fenólicos voluminosos en cada unidad, se espera que tengan volumen libre bastante grande o nano-huecos (*voids*), útiles para membranas de permeación de gases.

Para seleccionar que polímero puede ser útil en la permeación de gases hay que considerar ciertos factores de afinidad del grupo funcional del polímero con el gas que se pretende retener o separar, además de grupos voluminosos, tal es el caso de aquellos polímeros que contienen insaturaciones (electrones  $\pi$  no aromáticos), se considera que tienen afinidad al oxígeno. Por lo tanto, si se sintetizan polímeros con alto volumen libre e insaturaciones podrían servir para la separación de oxígeno del aire.

En este caso, considerando estos factores que determinan la permeabilidad y selectividad, se ha escogido un polímero que tiene grupos diacetilénicos y grupos voluminosos. Los grupos diacetilénicos o polidiacetilénicos son más resistentes a la oxidación que los polienos, ya que el triple enlace es más resistente que el doble enlace a la oxidación, y los electrones  $\pi$  tienen afinidad al oxígeno aumentando la selectividad en la separación de oxígeno de nitrógeno. En cuanto a los grupos voluminosos, estos aumentan el volumen libre del polímero, facilitando así la permeación de gases<sup>10,11</sup>. Por otro lado, como los polímeros obtenidos tienen en su estructura al grupo fenólico, éstos pueden usarse como antioxidantes.

En este trabajo se reporta la síntesis del dímero del ácido 4-acetoxi-3-metoxicinámico (IIA) por irradiación con luz UV, para la obtención de la poliamida (IVB), a partir de la policondensación interfacial entre el cloruro del dímero (IIIA) y la hexametildiamina; la posterior hidrólisis de IVB para la obtención de la polifenilamida (VB). Por medio de una reacción de acoplamiento oxidativo se sintetiza al poliéster diacetilénico (VA).

### **Objetivo general.**

Sintetizar nuevos polímeros a partir del ácido ferúlico, que es un producto natural, obtenido de la cáscara de arroz.

### **Objetivos particulares.**

- a) Sintetizar poliamidas que contienen al anillo del ciclobutano y grupos fenólicos, por medio de policondensación interfacial.
- b) Sintetizar un poliéster diacetilénico que contiene al anillo del ciclobutano en su cadena principal, a partir del alcohol propargílico y el cloruro del dímero del ácido acetil ferúlico.
- c) Caracterizar y estudiar algunas propiedades de los polímeros, por medio de espectroscopia de FT-IR, <sup>1</sup>HRMN, DSC.

## 1. Definición de Polímeros.

Los polímeros son moléculas grandes compuestas de muchas unidades pequeñas, que se llaman *monómeros* las cuales se unen y repiten entre sí. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a una cadena cuando forma sus eslabones. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando redes tridimensionales; por ejemplo, el eslabón del polietileno es el etileno, el del poliestireno es el estireno, y el monómero o eslabón del polivinilo es el cloruro de vinilo.

Existen polímeros naturales como la celulosa, el algodón, las proteínas, etc; que se forman en los seres vivos y que se han utilizado desde hace mucho tiempo por el hombre. En el siglo pasado nos vimos literalmente rodeados de polímeros sintéticos: fibras, plásticos, hules, adhesivos, pinturas, etc; los que han ocupado un lugar primordial en la vida cotidiana. Recientemente se están utilizando polímeros en varias industrias, como la electrónica, biotecnológica, óptica, etc., debido a sus propiedades que los hacen ser ligeros y flexibles para procesar.

La modificación química de algunos polímeros comunes dan una gran variedad de materiales importantes, tales como resinas de intercambio iónico, membranas de separación de líquidos y gases, catalizadores para petroquímica, compuestos médicos poliméricos. Como la forma final de los polímeros cambia sus propiedades, debido al acomodo de las moléculas, tenemos que de un mismo polímero se pueden obtener membranas ultradelgadas, polvos ultrafinos, microcápsulas, materiales porosos, microfibras huecas.

## 2. Polímeros funcionales.

Los "polímeros de especialidades" (polímeros funcionales), tienen propiedades muy específicas y se utilizan en diversos campos. A continuación se nombran brevemente algunos ejemplos de estos polímeros y sus aplicaciones.

- Plásticos para materiales ópticos. Incluyen policarbonatos, resinas acrílicas y metacrílicas, usados debido a su transparencia. El uso de éstos es en lentes de contacto: del tipo duro se forman con base en metacrilato de metilo, y los blandos con base en poli(silicón-acrilatos), polifluorocarbonos, polivinil-pirrolidona, poli(acrilato de butilo-co-metacrilato de butilo).

También se encuentran fibras ópticas que son materiales que transmiten la luz, que han sustituido al vidrio y al cuarzo en la transmisión de comunicación a corta distancia debido a que es más económica, flexible y fácil de procesar.

- Polímeros que absorben agua. Este tipo de polímeros absorben agua hasta unas cien mil veces más que su peso, y no se puede desorber al exprimir el material. Un ejemplo es aquel obtenido a partir del monómero vinílico acrilonitrilo; polimerizado en presencia de algodón (polímero natural) y un catalizador de cerio. Posteriormente por medio de un proceso de hidrólisis parcial se obtiene un material súper absorbente de agua.
- Membranas poliméricas. La separación de gases utilizando membranas poliméricas esta creciendo en los últimos años como método alternativo a los métodos tradicionales tales como adsorción, absorción y destilación criogénica. Las membranas poliméricas se han comercializado en varios procesos de separación de gases en industrias químicas, petroquímicas y para procesamiento de gases.

La tecnología de las membranas ha sido desarrollada enormemente en los últimos años, llegando a tener gran número de aplicaciones, algunas de ellas son: purificación de sangre en un riñón artificial; en la desalinización del agua de mar (en el Golfo Pérsico), con una membrana semipermeable de la familia de las poliamidas colocada entre agua dulce y agua salada, por el fenómeno de ósmosis inversa.

Otro tipo de membranas, son las utilizadas para separar gases, estas consisten de copolímeros de dimetilsiloxanos y policarbonatos, las cuales permiten solo el paso del oxígeno, utilizadas para aumentar la concentración de oxígeno.

Otras membranas son las formadas de copolímeros de etileno y alcohol polivinílico que no permiten el paso de oxígeno, por lo que se utilizan en el empaque de alimentos, evitando así la oxidación de estos.

- Polímeros ultrafuertes y resistentes a temperaturas elevadas. Uno de los materiales poliméricos mas resistentes es la fibra de carbón (grafito) que se obtiene a partir del poliácilonitrilo, al tratarlo a altas temperaturas. Las fibras de carbón tienen también alta resistencia térmica. Otros materiales son: poli(parafenileno), poli(sulfuro de fenileno), poliimidas, poliamidas aromáticas, polibenzimidazol. Se utilizan como partes de aviones y aparatos espaciales, producción de equipos deportivos, fabricación de chalecos antibalas.
- Polímeros electroconductores. Actualmente existen y se utilizan en la industria electrónica varios polímeros electroconductores producidos a partir de polímeros comunes mezclados con polvos finos de metales o de carbón. Otros polímeros que tienen en su estructura unidades de insaturación (dobles ligaduras) conducen electricidad sin necesidad de ser mezclados con polvos o metales de carbón, debido al movimiento de electrones a lo largo de la cadena del polímero, por la estructura de enlaces dobles conjugados.

- Polímeros fotosensibles. Las reacciones químicas producidas por irradiación de luz se llaman "reacciones fotoquímicas". Si se introducen en los polímeros grupos químicos que reaccionan a la luz se obtienen polímeros fotosensibles. El primer polímero fotosensible fue desarrollado por E. Kodak Co. En 1952. Los polímeros fotosensibles se utilizan en el curado de pinturas que se endurecen por radiación de la luz ultravioleta; como fotorresistores y mas recientemente en la industria electrónica, como materiales de información óptica. Otras aplicaciones incluyen a los discos de video, que consisten de policloruro de vinilo o polimetacrilato de metilo en los cuales están recubiertos de un fotorresistor en el que se guarda información por medio de un láser.

### 3. Método de obtención de polímeros.

Los polímeros se pueden clasificar por el tipo de método utilizado para su síntesis, como polímeros formados en cadena o polímeros producidos en pasos. Existen dos clases principales de polimerización: los polímeros de adición y los polímeros de condensación.

#### 3.1 Polímeros de adición.

Los polímeros formados en cadena o polímeros de adición, son el resultado de la adición rápida de una molécula a una cadena creciente del polímero, por lo general a través de un intermediario reactivo ya sea catión, anión o radical, en el extremo creciente de esa cadena. Los monómeros son por lo general alquenos y la polimerización implica adiciones sucesivas a dobles enlaces. El cloruro de polivinilo es un ejemplo de polímero de adición (figura 2).

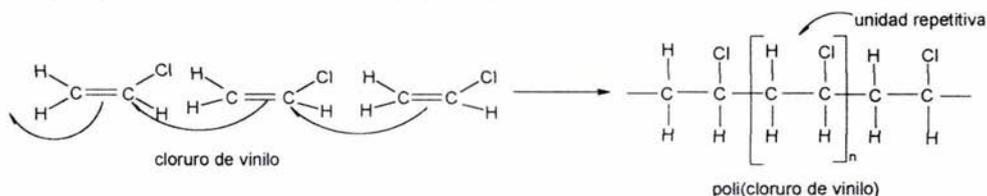


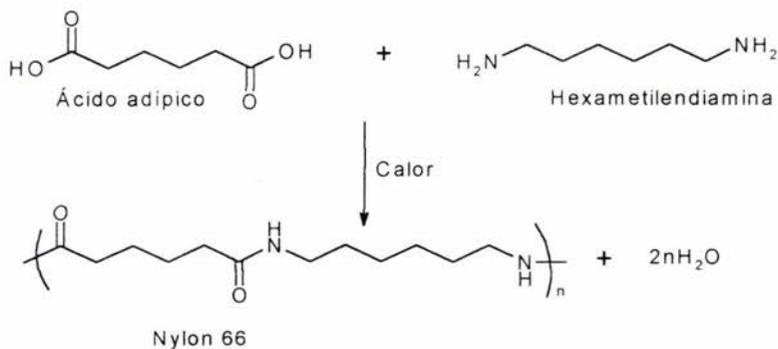
Figura 2. Polimerización por adición.

#### 3.2 Polímeros de condensación.

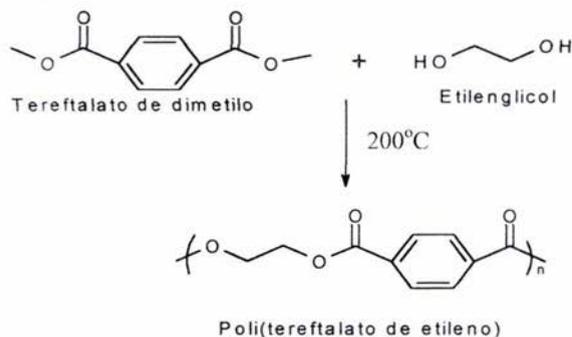
Los polímeros de condensación ó polímeros formados en pasos, resultan de la formación de enlaces de éster o de amida entre moléculas bifuncionales. A la reacción se le llama polimerización de *crecimiento en etapas*. Cada condensación es un paso o etapa individual en el crecimiento del polímero. En esta reacción de polimerización se produce la eliminación de una molécula sencilla, como agua o alcohol, entre las unidades de los monómeros.

Los polímeros de condensación más comunes son: poliamidas, poliésteres, policarbonatos y poliuretanos.

Las poliamidas pueden formarse por la reacción entre diácidos y diaminas, por ejemplo el nylon 66 se elabora por la reacción a 280°C de ácido adípico con hexametildiamina. Los diferentes tipos de nylon se utilizan en aplicaciones de ingeniería y en la elaboración de fibras.



Los poliésteres pueden ser producidos por reacción entre diácidos y dialcoholes. El poliéster de utilidad mas general se elabora por una reacción de intercambio de ésteres entre tereftalato de dimetilo y etilenglicol. El producto se utiliza ampliamente, en la manufactura de fibras para textiles y cuerdas para neumáticos.



### 3.2.1 Condensación interfacial.

La reacción de un halogenuro de ácido con una diamina se desarrolla rápidamente hasta un polímero de alto peso molecular, si se realiza en la interfase de dos soluciones (Morgan 1959). En la forma más típica, se coloca a temperatura ambiente una fase acuosa (conteniendo la diamina y una base) sobre una fase orgánica (que contiene el cloruro de diácido disuelto en un disolvente orgánico no miscible con el agua). La reacción transcurre en la interfase de las dos soluciones. El método es útil en la formación de poliamidas, poliuretanos, poliureas, polisulfonamidas y ésteres de polifenilo.

## 4 .Fotodimerización y fotopolimerización.

### 4.1 Fotoadición [2+2].

Cuando se emplea luz ultravioleta, se permite la cicloadición [2+2] de dos etilenos; Cuando choca un fotón con el etileno con la energía adecuada en la región del ultravioleta, uno de los electrones  $\pi$  se excita al siguiente orbital molecular más alto (figura 3). Este orbital mayor, que antes era el LUMO, está ocupado ahora. Es el nuevo HOMO\*, el HOMO de la molécula excitada. El HOMO\* de la molécula excitada de etileno tiene la misma simetría que el LUMO de una molécula en estado fundamental.

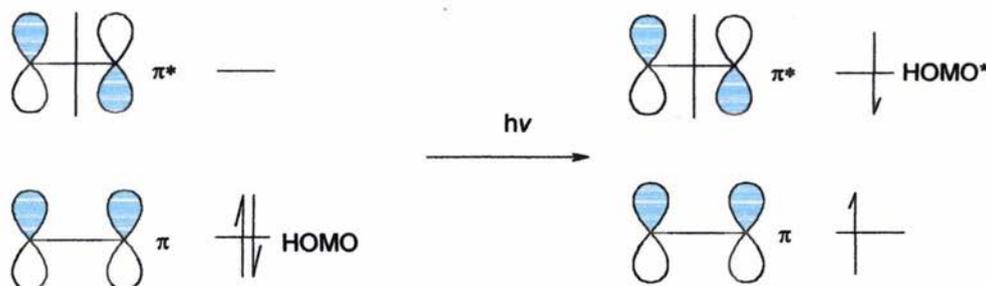
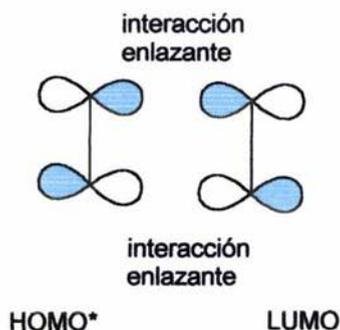


Figura 3. La luz ultravioleta excita uno de los electrones  $\pi$  del etileno hacia el orbital antienlazante. Este orbital queda ocupado entonces y es el nuevo HOMO\*.

Una molécula excitada puede reaccionar con una molécula en el estado fundamental para dar ciclobutano (figura 4). Por lo tanto, la cicloadición [2+2] es fotoquímicamente permitida, pero térmicamente prohibida.



*Figura 4. Cicloadición fotoquímica [2+2]. El HOMO\* del etileno excitado se traslapa favorablemente con el LUMO de una molécula no excitada (en estado fundamental).*

#### 4.2 Fotopolimerización.

Varios tipos de reacciones orgánicas en estado cristalino llamadas "reacciones topoquímicas" se han reportado en los últimos años, algunas de ellas: fotodimerización de olefinas, isomerización, formación de moléculas tipo jaula, sustitución nucleofílica y migración del grupo acilo. La fotodimerización [2+2] es una de las más estudiadas.

El primer ejemplo de fotopolimerización [2+2] en estado cristalino, fue la reacción del cristal 2,5-distirilpirazina (2,5-DSP), descubierto en 1967<sup>7</sup>, la cual se lleva a cabo bajo un estricto control de reacción en la red cristalina, debido a la formación del anillo del ciclobutano en la cadena principal, siguiendo un mecanismo de crecimiento en pasos, para, finalmente producir un polímero altamente cristalino, poli-DSP (figura 5), con rendimientos cuantitativos.

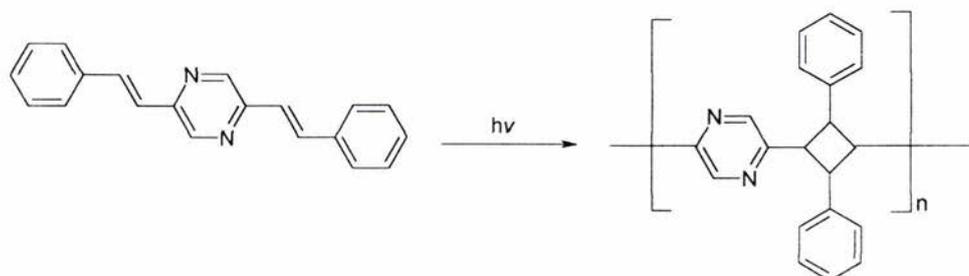


Figura 5. Estructura del poli- DSP.

La reactividad del cristal DSP fue interpretada en términos de la regla empírica topoquímica<sup>8</sup>, en la que el potencial reactivo de los enlaces dobles están orientados paralelamente uno a otro y separados aproximadamente 3.5-4.2 Å.

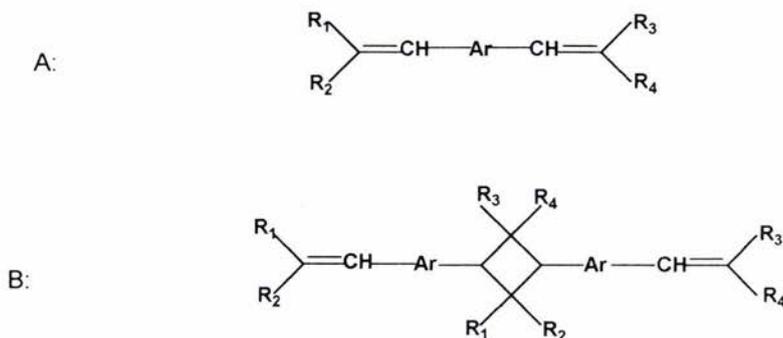
En estudios cristalográficos de DSP y poli-DSP se demostró que la polimerización procede con la retención del espacio del grupo inicial DSP. Los resultados fueron la primera evidencia de que la reacción orgánica ocurre en la red cristalina (figura 6).

	Grupo	a(Å)	b(Å)	c(Å)	z	Dx	Distancia (Å) (>C=C<)
DSP( $\alpha$ )	Pbca	20.638	9.599	7.655	4	1.244	3.939
Poli-DSP	Pbca	18.36	10.88	7.52	4	1.257	-----

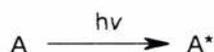
Figura 6. Datos cristalográficos de DSP y poli-DSP

El mecanismo de formación del dímero ocurre en pasos de crecimiento, por la formación del anillo de ciclobutano, entre el estado excitado de la olefina y la olefina en el estado inicial. Desde que todos los monómeros (A) contienen dos dobles enlaces conjugados, la transición electrónica  $\pi$ - $\pi^*$  de un dímero (B) se mueve a un nivel de energía mas alto que el de A.

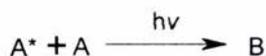
El esquema de reacción se muestra en la siguiente figura, donde  $A^*$  representa la especie  $A$ , en el estado excitado  $\pi-\pi^*$ . Podemos observar el paso de la dimerización.



Proceso de fotoexcitación

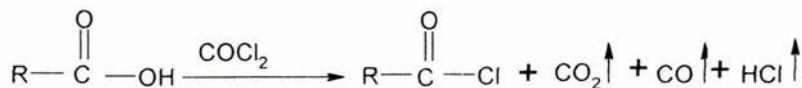


proceso de fotociclodimerización



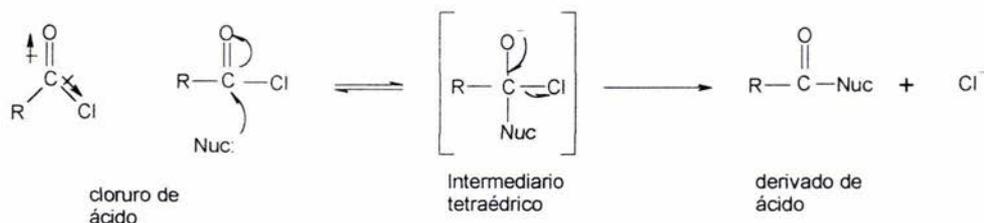
## 5. Método de obtención de cloruros de ácido.

Los cloruros de ácido se obtienen a partir del ácido carboxílico. Los mejores reactivos para convertir los ácidos carboxílicos en cloruros de ácido son el cloruro de tionilo y el cloruro de oxalilo ( $\text{COCl}_2$ ), ya que se forman subproductos gaseosos que no contaminan al producto. El cloruro de oxalilo es muy fácil de emplear por que hierve a  $62^\circ\text{C}$  y se evapora fácilmente de la mezcla de reacción.

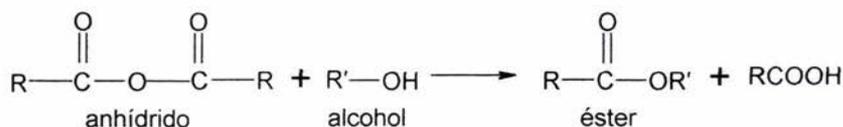


## 6. Método de obtención de ésteres.

Los cloruros de ácido reaccionan con los alcoholes para formar ésteres a través de una sustitución electrofílica de acilo por un mecanismo de adición-eliminación. El ataque del alcohol al grupo carbonilo electrofílico del cloruro de ácido da un intermediario tetraédrico, la pérdida del cloruro y la desprotonación forman el éster.

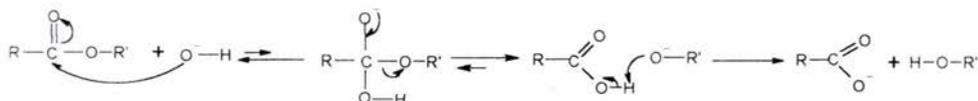


Los anhídridos se emplean con frecuencia para el mismo tipo de reacciones de acilación que los cloruros de ácido. Como éstos, los anhídridos se convierten fácilmente en derivados de ácido menos reactivos. Los anhídridos no son tan reactivos como los cloruros de ácido, por lo que con frecuencia son más selectivos en sus reacciones. Los anhídridos son valiosos cuando el cloruro es muy reactivo o es más caro que el anhídrido correspondiente. El anhídrido acético es el más importante, ya que es barato, conveniente, y con frecuencia da mejores rendimientos que el cloruro de acetilo para producir acetatos.

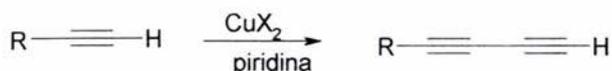


## 7. Hidrólisis básica de ésteres.

La hidrólisis básica de los ésteres, es la llamada saponificación, que evita el equilibrio de la esterificación de Fisher. El ion hidróxido ataca al grupo carbonilo para producir un intermediario tetraédrico. El ácido se produce por expulsión de un ion alcóxido y una rápida transferencia de protones forma el ion carboxilato y el alcohol. Esta transferencia es muy exotérmica, desplaza la saponificación hacia su terminación.



## 8. Acoplamiento oxidativo de alquinos.

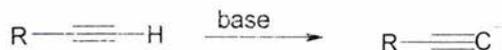


Los alquinos terminales se pueden acoplar por medio de calentamiento, en cantidades estequiométricas de sales de cobre en piridina o una base similar. Esta reacción, que produce dienos simétricos con altos rendimientos, es llamada la reacción de Eglinton.

Esta reacción es de un campo muy extenso, muchos grupos funcionales pueden estar presentes en el alquino. La oxidación es usualmente muy específica para el triple enlace del hidrógeno.

Otro procedimiento muy común, es el uso de cantidades catalíticas de sales de cobre en presencia de amonio o cloruro de amonio, éste método es llamado *reacción de Glaser*. En este procedimiento se requiere tener una atmósfera de oxígeno o algún otro agente oxidante semejante, como permanganato o peróxido de hidrógeno.

El mecanismo de la reacción de Eglinton y Glaser, probablemente comienza con la pérdida de un protón,



debido a la presencia de una base y a que el protón del acetileno es ácido. El último paso es probablemente el acoplamiento de dos radicales,



sin embargo, no se sabe exactamente como el carbanión llegó a ser oxidado hasta el radical y el papel que juega el ion cobre, solo se hacen especulaciones y dependen del agente oxidante. Se conoce que el ion cobre puede formar complejos con enlaces triples.

## 9. Métodos de caracterización.

La espectroscopia de absorción es la medición de la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de luz. En general se irradia una muestra por medio de una fuente luminosa, y se mide la cantidad de luz transmitida en varias longitudes de onda mediante un detector. Las técnicas espectroscópicas son no destructivas; es decir no se destruye la muestra, y se pueden examinar diferentes tipos de espectros sin pérdida de la muestra.

Se describirán dos técnicas espectroscópicas que se emplean en este trabajo, como herramientas para la determinación de estructuras:

Espectroscopia infrarroja, observa las vibraciones de enlaces y proporciona evidencias de los grupos funcionales presentes.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear, observa los ambientes de los átomos de hidrógeno (o de los átomos de carbono) y proporcionan evidencia de la estructura de los grupos alquilo e indicaciones acerca de los grupos funcionales.

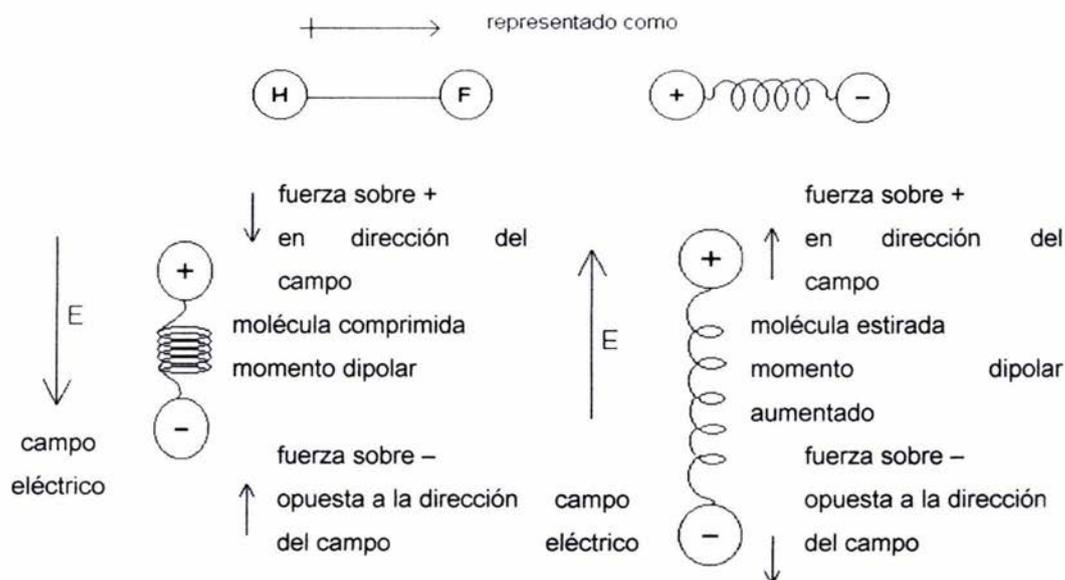
## 9.1 Espectroscopia Infrarroja.

La región del infrarrojo del espectro corresponde a frecuencias que van desde valores inferiores a las frecuencias del visible hasta valores que colindan con frecuencias más altas de microondas y radar: longitudes de onda desde unos  $8 \times 10^{-5} \text{cm}$  hasta  $1 \times 10^{-2} \text{cm}$ . Aunque los fotones infrarrojos no tienen suficiente energía para provocar transiciones electrónicas, pueden hacer que vibren grupos de átomos con respecto a los enlaces que los unen. Al igual que las transiciones electrónicas, estas transiciones vibratorias corresponden a energías específicas, y las moléculas solo absorben radiación infrarroja a ciertas longitudes de onda y frecuencia.

Los números de onda (en  $\text{cm}^{-1}$ ) han llegado a ser el método más común para especificar las absorciones infrarrojas, es proporcional a la frecuencia de onda, y por lo tanto también es proporcional a la energía de un fotón con esa frecuencia ( $E = h\nu$ ). No todas las vibraciones moleculares absorben radiación infrarroja, se necesita tener en cuenta cómo interacciona un campo electromagnético con un enlace molecular.

Un enlace con momento dipolar se puede visualizar como una carga positiva y una negativa separadas por un resorte; si se coloca este enlace en un campo eléctrico, se estira o se comprime, dependiendo de la dirección del campo.

Uno de los componentes de la onda electromagnética es un campo eléctrico que se invierte rápidamente ( $E$ ). Este campo extiende y comprime alternadamente un enlace polar (figura 6); cuando el campo eléctrico está en la misma dirección que el momento dipolar, se comprime el enlace y disminuye su momento dipolar. Cuando el campo se opone al momento dipolar, el enlace se estira y aumenta su momento dipolar; si esta extensión y compresión alternas del enlace por la onda electromagnética ocurre a la frecuencia de la velocidad natural de vibración de la molécula, se absorberá energía.



*Figura 6. Un enlace con un momento dipolar (como por ejemplo en HF) puede estar estirado o comprimido por un campo eléctrico, dependiendo de la dirección de éste. La fuerza en la carga positiva se aplica en la dirección del campo eléctrico (E), y la fuerza sobre la carga negativa, en la dirección opuesta.*

Las vibraciones de enlaces con momentos dipolares generalmente ocasionan absorciones infrarrojas y se dice que son activas en infrarrojo. En general si un enlace tiene un momento dipolar, su frecuencia de tensión origina una absorción en el espectro infrarrojo. Si se sustituye un enlace simétricamente y tiene un momento dipolar cero, su vibración de tensión es débil o está ausente en el espectro.

Los enlaces con momento dipolar cero a veces producen absorciones (generalmente débiles) debido a las colisiones moleculares, rotaciones y otras vibraciones que las hacen asimétricas durante parte del tiempo.

Las moléculas poseen movimiento vibracional continuo, las vibraciones suceden a valores cuantizados de energía. Las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de las masas de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos. En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos, stretching (estiramiento) y bending (flexión). Las vibraciones stretching son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Las vibraciones bending son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace.

Un espectrómetro infrarrojo mide las frecuencias de la luz infrarroja que absorbe un compuesto. Los enlaces mas fuertes absorben por lo general a frecuencias mas altas que los mas débiles debido a la mayor rigidez asociada con un enlace más fuerte. Para que sea posible la absorción de energía infrarroja por parte de la sustancia, es necesario que la energía que incide sobre ella, sea del mismo valor que la energía de vibración que poseen las moléculas de esa sustancia. Ya que en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda.

En resumen, un espectro infrarrojo tiene valor en tres sentidos:

1. proporciona una indicación de los grupos funcionales en el compuesto.
2. indica la ausencia de otros grupos funcionales que podrían dar absorciones fuertes si estuvieran presentes.
3. puede confirmar la identidad de un compuesto por comparación con el espectro de una muestra conocida.

En la siguiente tabla se muestran algunas frecuencias características de vibración tensionada.

Tabla 1. . Bandas de absorción para algunos grupos funcionales típicos.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional	Comentarios
3300	O-H de alcohol N-H de amina, amida $\equiv\text{C-H}$ de alquino	Ancho siempre Puede ser ancho, agudo o ancho con picos Agudo siempre
3000	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$ de alcano $\begin{array}{c}   \\ =\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$ de alqueno  O-H de ácido	Menor y cercano a $3000\text{cm}^{-1}$ Mayor y cercano a $3000\text{cm}^{-1}$  Muy ancho
2200	$-\text{C}=\text{C}-$ de alquilo $-\text{C}\equiv\text{N}$ de nitrilo	Menor y cercano a $3000\text{cm}^{-1}$ Mayor y cercano a $2200\text{cm}^{-1}$
1710	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ (muy intensa)	Cetonas, aldehídos, ácidos, ésteres a valores mas altos, aproximadamente $1735\text{cm}^{-1}$ la conjugación baja el número de onda. Amidas a valores más bajos, aproximadamente $1650\text{cm}^{-1}$
1660	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \end{array}$ de amida $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	La conjugación baja el número de onda C=C aromático a unos $1600\text{cm}^{-1}$ mas fuerte que C=C

La mayoría de los monómeros y polímeros pueden identificarse mediante espectroscopia de IR en la que la energía, en el intervalo de longitudes de onda de 1 a 50 $\mu\text{m}$ , está asociada con el espectro de vibración y rotación-vibración molecular de las moléculas del polímero. Estos movimientos son comparables a los de moléculas pequeñas de estructura parecida. En la siguiente tabla, se muestran bandas características para algunos grupos típicos de polímeros.

Tabla 2. Bandas de absorción para algunos grupos típicos de polímeros.

Grupo	Tipo de vibración	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
CH <sub>2</sub>	Tensión	2850-2960
CH <sub>3</sub>	Tensión	2860-2870
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Tensión C-H	3030-3085
	Tensión C-C	1643
CH <sub>2</sub> =CHR	Tensión C-H	3080
	Tensión C-C	1650
Benceno	Flexión fuera del plano	690
OH	Tensión	3150-3700
SH	Tensión	2550
Ácido alifático	Tensión C=O	1710
Ácido aromático	Tensión C=O	1690
CCI	Tensión	620-830
CN	Tensión	2200

## 9.2 Espectroscopia $^1\text{H}$ -RMN.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las herramientas más importantes para la determinación de la estructura de los compuestos orgánicos. El espectro de RMN da una gran cantidad de información acerca de la estructura del compuesto, y se pueden determinar algunas estructuras tan solo con el empleo de este espectro; sin embargo este espectro se utiliza en conjunto con otras formas de espectroscopia para determinar estructuras de moléculas orgánicas complicadas.

Un núcleo con un número atómico impar, o con un número de masa impar tiene un spin nuclear que se puede observar en el espectrómetro de resonancia magnética nuclear. El núcleo mas simple es el protón y su número atómico impar 1, indica que tiene spin. Se puede imaginar a un protón como una esfera giratoria de carga positiva (figura 7). este movimiento genera un campo magnético (H), que se llama momento magnético y que es semejante al campo de un pequeño imán.

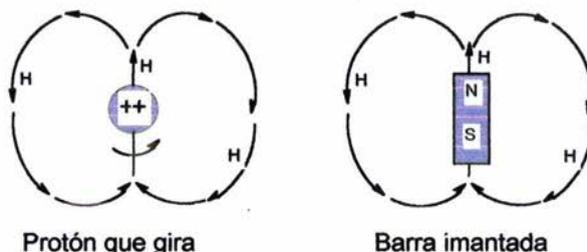


Figura 7 Un protón que gira genera un campo magnético (H), su momento magnético. H se asemeja al de una pequeña barra imantada.

Cuando una barra imantada pequeña se coloca en el campo de un imán mayor, gira para alinearse con el campo del imán mayor, lo cual es un arreglo de menor energía que si se orienta oponiéndose al campo. Se observa el mismo efecto cuando se aplica un campo magnético externo ( $H_0$ ) a un protón. El estado de menor energía cuando el protón está alineado con el campo se llama *estado de spin alfa* (*spin  $\alpha$* ). El estado de

mayor energía en el que el protón está alineado con el campo magnético externo se llama *estado de spin beta (spin  $\beta$ )* como se aprecia en la figura 8.

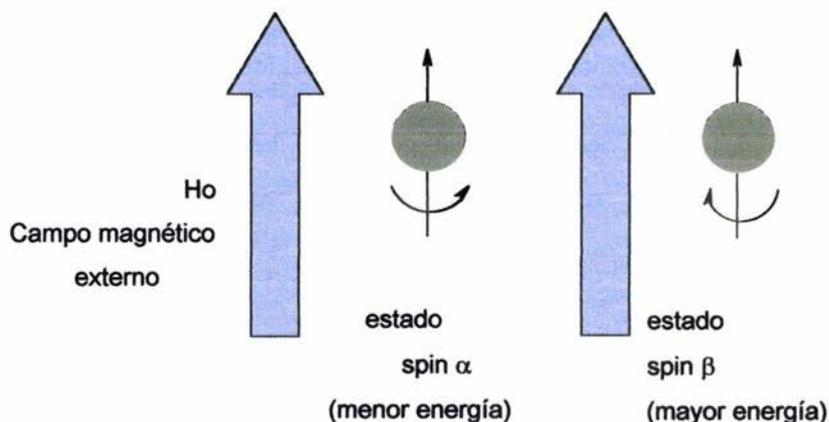


Figura 8 Estados de spin  $\alpha$  y  $\beta$ .

En ausencia de un campo magnético, los momentos magnéticos de los protones tienen orientaciones al azar. Cuando se aplica un campo magnético, cada protón en una muestra asume el estado  $\alpha$  o el estado  $\beta$ . Como el estado  $\alpha$  es de menor energía hay más protones con spin  $\alpha$  que con  $\beta$  (figura 9).

En un campo magnético fuerte, la diferencia de energía entre los dos estados de spin es mayor que en un campo débil. La diferencia de energía es proporcional a la intensidad del campo magnético, como se ve en la siguiente ecuación:

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} H_0$$

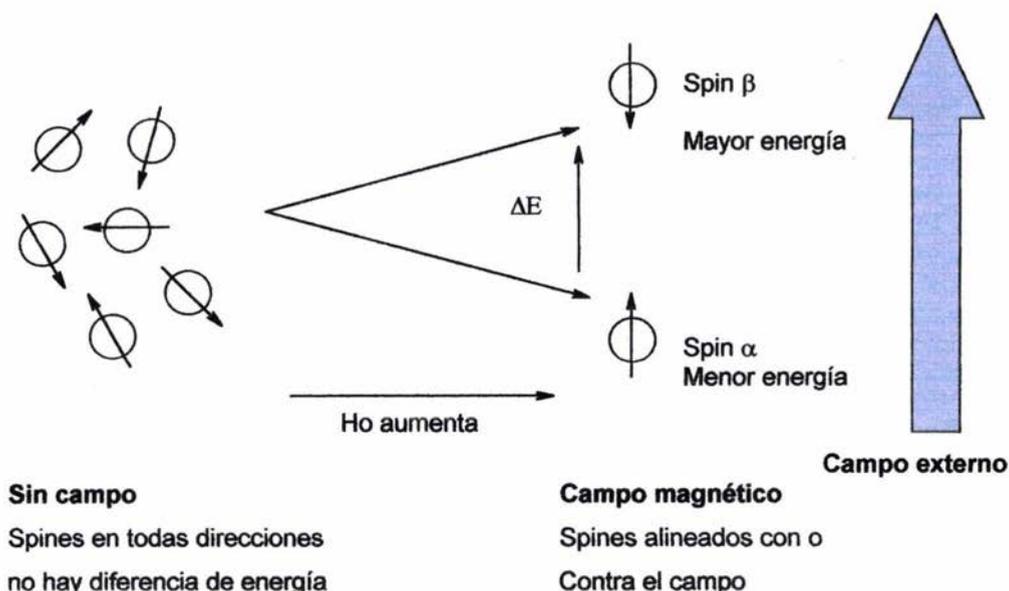


Figura 9. Orientación de espines

Cuando un núcleo se sujeta a la combinación correcta de campo magnético y de radiación electromagnética, se dice que está en resonancia, y su energía de absorción se determina en el espectrómetro de resonancia magnética nuclear, de ahí el nombre de la técnica.

Los protones (en el compuesto de la muestra) se colocan en un campo magnético, en donde se alinean ya sea con el campo o contra él. Mientras están en el campo magnético los protones se someten a radiación de una frecuencia que puedan absorber cambiando su orientación en relación con el campo.

Todos los protones aislados absorben a la misma frecuencia, que es proporcional al campo magnético. Pero los protones en una molécula están parcialmente protegidos del campo magnético y esta protección depende del entorno del protón dentro de la

molécula. Así, los protones en diversos ambientes dentro de una molécula, expuestos a una frecuencia constante, absorben la radiación a varias intensidades de campo magnético. La gráfica de los resultados de absorción de energía como función de la intensidad de campo magnético, se llama espectro de RMN.

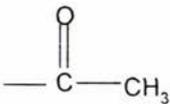
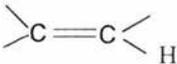
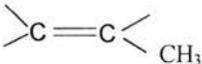
A las variaciones de las posiciones de las absorciones de RMN, que se originan en la protección y desprotección de electrones, se les llama desplazamientos químicos, que es la diferencia (en partes por millón) entre la frecuencia de resonancia del protón que se observa y el protón del TMS (tetrametilsilano).

La escala mas común de desplazamiento químico es la escala  $\delta$  (en ppm). La mayor parte de los protones absorben a campos menores que el TMS, de modo que la escala  $\delta$  aumenta hacia los campos menores (hacia la izquierda del espectro).

Como el desplazamiento químico de un protón está determinado por su entorno, se pueden construir una tabla de desplazamientos químicos aproximados para muchos tipos de compuestos. En la tabla 3 se muestran algunos valores representativos.

La espectroscopia de RMN es más útil para la determinación de la estructura de los polímeros. Los protones de los núcleos de los átomos de hidrógeno de un polímero tienen una orientación arbitraria, pero en un campo magnético fuerte tienden a orientarse, es decir, a alinearse con el campo aplicado o contra él.

Tabla 3. Valores típicos de desplazamiento químicos en RMN<sup>1</sup>H.

Tipo de protón	δ aproximada(ppm)
(—CH <sub>3</sub> )	0.9
Alcano (—CH <sub>2</sub> —)	1.3
Alcano (—CH—)	1.4
	2.1
—C≡C—H	2.5
R—CH <sub>2</sub> —X (X=halógeno, O)	3-4
	5-6
	1.7
Ph—H	7.2
Ph—CH <sub>3</sub>	2.3
R—CHO	9-10
R—COOH	10-12
R—OH	Variable aproximadamente 2-5
Ar—OH	Variable aproximadamente 4-7
R—NH <sub>2</sub>	Variable aproximadamente 1.5-4

### 9.3 Espectroscopia de <sup>13</sup>C-RMN.

Con esta técnica espectroscópica se infiere la estructura del esqueleto de carbono, observando los entornos magnéticos de los átomos de carbono. El isótopo de <sup>13</sup>C, menos abundante que el <sup>12</sup>C, tiene un número impar de neutrones, lo que le confiere un spin magnético de ½, igual al del protón.

La técnica de resonancia magnética nuclear del  $^{13}\text{C}$  es mucho menos sensible que la correspondiente de  $^1\text{H}$ , normalmente se promedian cientos de espectros para producir un buen resultado. Una técnica mejor es utilizarla con transformada de Fourier.

Los desplazamientos químicos del carbono son de 15 a 20 veces mayores que los correspondientes del protón, debido a que el átomo de carbono está un átomo más cercano a un grupo protector o desprotector.

La figura 10 muestra algunos rangos típicos de desplazamientos químicos para átomos de carbono en moléculas orgánicas. Como los efectos de los desplazamientos químicos son mayores en la resonancia magnética del carbono, un grupo que atrae electrones tiene un efecto apreciable sobre el desplazamiento químico de un átomo de carbono beta (alejado un carbono) al grupo.

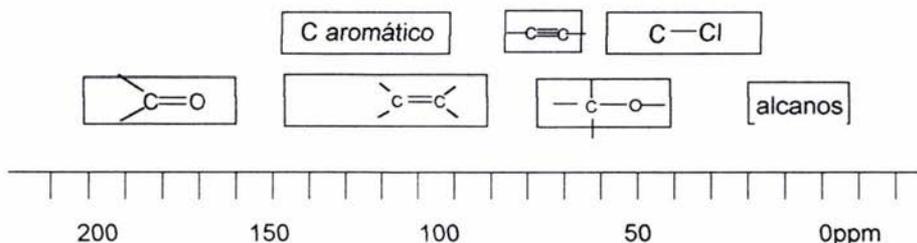


Figura 10. Tabla de valores aproximados de desplazamientos químicos en un espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$ .

## 10. Análisis térmico.

Dos de las herramientas más importantes para observar las propiedades térmicas de los materiales, son el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La DSC es una técnica de calorimetría de desequilibrio en la que se mide el flujo de calor hacia y desde el polímero en función del tiempo o de la temperatura.

El diagrama resultante de dibujar  $\Delta T$  en función del tiempo o de la temperatura, se denomina termograma. Entre las determinaciones posibles a partir de DSC se hallan las siguientes: calor de transición, pureza de la muestra, identificación de la muestra, calor de reacción

En TGA se usa una balanza muy sensible para seguir la variación de peso de un polímero en función del tiempo y de la temperatura. El TGA se puede utilizar para: pureza de la muestra, calor de reacción, energía de activación, velocidad de reacción.

### 11. Viscosidad.

La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. La simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación viscosidad-peso molecular son tan buenas, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas. Las medidas de viscosidad se realizan por comparación del tiempo requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar correspondiente tiempo de flujo para el disolvente.

La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  es independiente de la concentración ( $c=0$ ), pero es una función del disolvente utilizado. La viscosidad inherente (índice de viscosidad logarítmico) para una concentración específica (corrientemente 0.5 g/dl) se utiliza algunas veces como aproximación de  $[\eta]$ . La viscosidad se mide corrientemente en viscosímetros capilares del tipo Ostwald-Fenske o Ubbelohde.

## 1. Ruta de síntesis, para obtener los polímeros derivados del ácido ferúlico.

Primera etapa:

- a) Síntesis y purificación del ácido acetilferúlico.

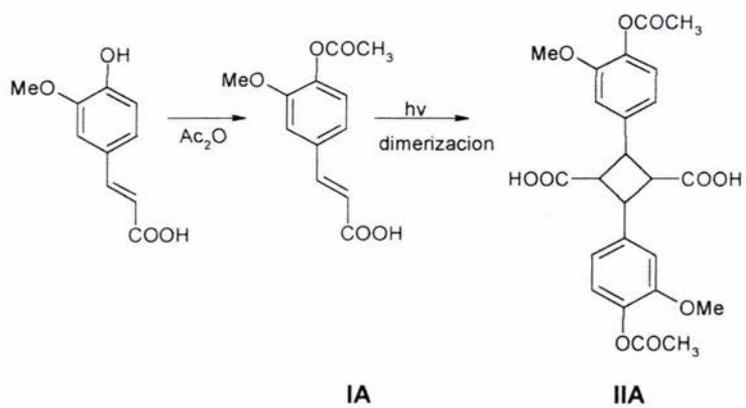
Segunda etapa:

- a) Irradiación del ácido trans-4-acetoxi-3-metoxicinámico (ac. acetilferúlico), para la obtención del dímero.
- b) Reacción del Cloruro del dímero con alcohol propargílico, para obtener al éster correspondiente.
- c) Polimerización del dímero éster por acoplamiento oxidativo y caracterización del mismo.

Tercera etapa:

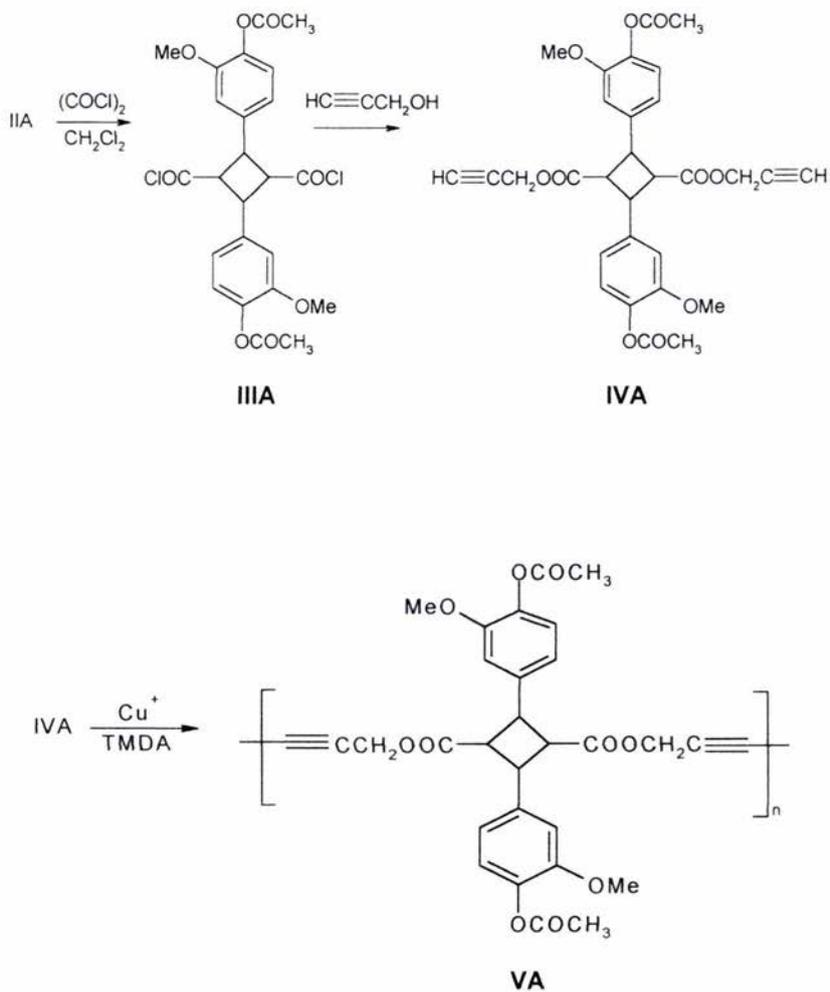
- a) Síntesis de poliamidas, por condensación en interfase.
- b) Caracterización de los polímeros.

Primera Etapa.



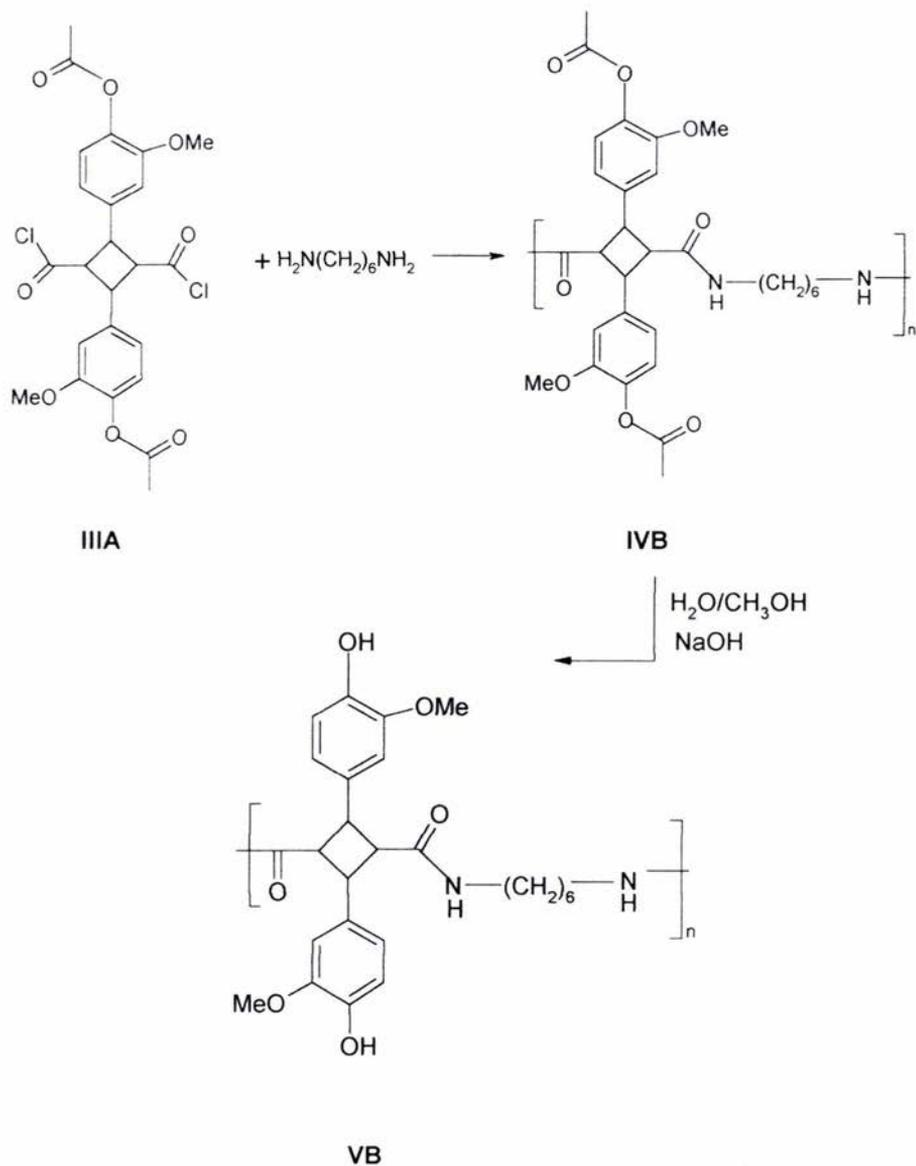
Esquema 1. Ruta de síntesis del dímero ácido acetilferúlico.

Segunda Etapa.



Esquema 2. Ruta de síntesis del polímero propargiloxiferúlico.

Tercera Etapa.

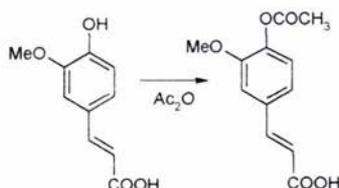


Esquema 3. Ruta de síntesis de las poliamidas IVB y VB.

## 2. Metodología

### Primera etapa.

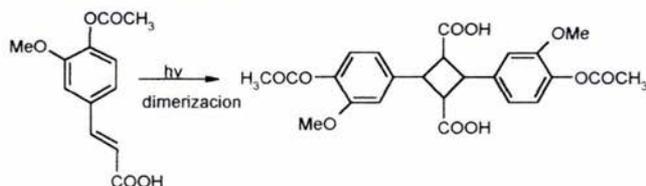
#### Síntesis del ácido acetilferúlico.



En un matraz bola de 500ml, se pesan 50g (0.2575mol) de ácido ferúlico, éste se disuelve en anhídrido acético (200ml), a esta solución se le adiciona acetato de sodio (42.25g, 0.515mol), dejando el sistema en agitación y a reflujo por 72hrs; posteriormente la mezcla de reacción se vierte en agua (500ml), agitando vigorosamente con una varilla de vidrio. El precipitado obtenido se filtra y se lava con agua hasta llegar a pH neutro; obteniendo al ácido acetilferúlico como un sólido café oscuro, que se purifica por medio de recristalización con acetato de etilo, obteniendo unos cristales blancos, con un rendimiento del 73.42% (44.652g 0.189mol);

### Segunda etapa

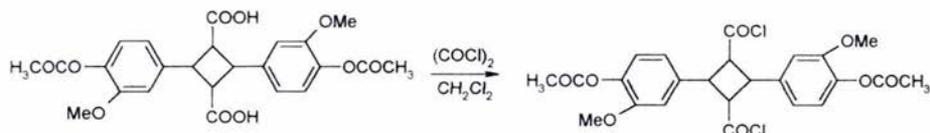
#### Síntesis del dímero ácido acetilferúlico.



Los cristales puros del ácido acetilferúlico se muelen en un mortero para obtener un polvo fino, se pesan 30g (0.127mol) y se suspenden en 700ml de hexano, en un matraz bola de dos bocas de 1L y se irradia a temperatura ambiente, con una lámpara de mercurio de 450W inmersa en el sistema, con agitación y bajo atmósfera de argón por 30hrs.

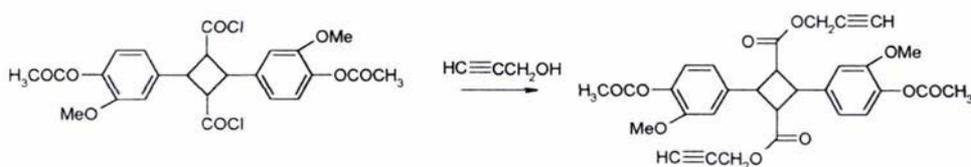
El precipitado se filtra y se recristaliza con 1,4-dioxano, obteniendo cristales blancos, con un rendimiento del 85.7% (25.7g, 0.0544mol)

Síntesis del cloruro de ácido.



En un matraz bola de 150ml se pesan 15g (0.0318mol) de dímero ácido acetilferúlico, con 100ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (disolvente), a esta mezcla se adiciona poco a poco 6.85ml de  $(\text{COCl})_2$  (0.0635mol con 10% de exceso) y DMF como catalizador (2 gotas), se deja agitando a temperatura ambiente por 8hrs. Pasado este tiempo se observa que la reacción se torna transparente, debido a la formación del cloruro, entonces se destila al  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 32-35°C, posteriormente se aplica vacío para eliminar el exceso de cloruro de oxalilo. El producto obtenido se seca con la bomba de vacío, observando la formación de cristales blancos, con un rendimiento del 92.16% (14.9g, 0.0293mol).

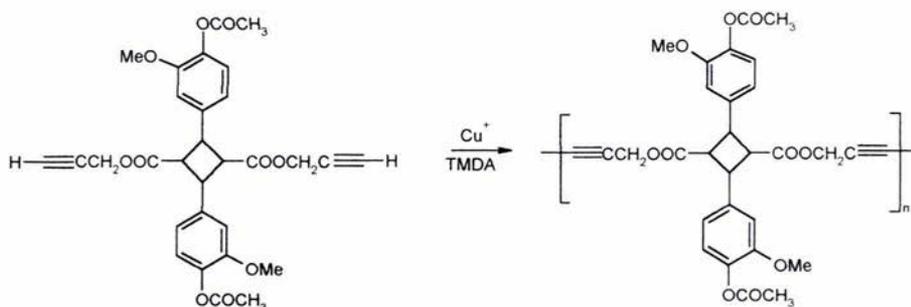
Síntesis del dímero éster.



Para esta síntesis primero se tuvo que destilar el alcohol propargílico por medio de una destilación simple a 104°C. Posteriormente en un matraz bola de 50ml se pesan 4g (7.9mmol) de cloruro y se adicionan 30ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (disolvente), entonces se agregan 1.84ml (31.6mmol) de alcohol propargílico, después gota a gota se adicionan 4.5ml de trietilamina (31.6mmol), el sistema se deja con agitación y a temperatura ambiente por 36hrs.

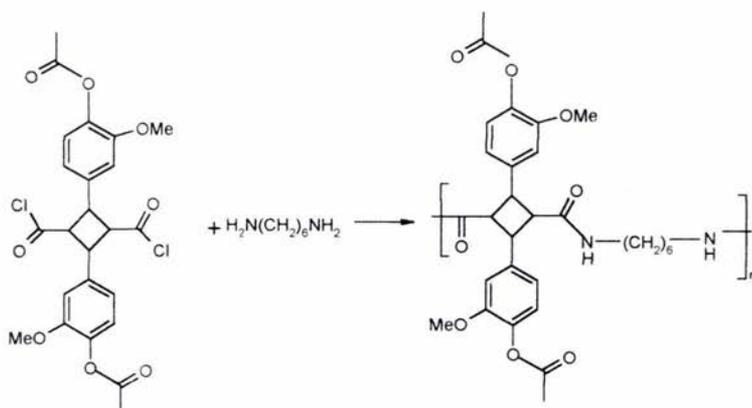
La reacción es monitoreada por cromatografía en capa fina. Posteriormente se evapora al disolvente y se realizan 3 extracciones con 30ml de AcOEt. Las fracciones obtenidas se juntan y se destila el AcOEt con ayuda del rotaevaporador, quedando un sólido amarillento que se recristaliza en tolueno, para así obtener unos cristales blancos con un rendimiento del 74.8% (3.426g, 5.9mmol).

Síntesis del polímero propargiloxiferúlico.



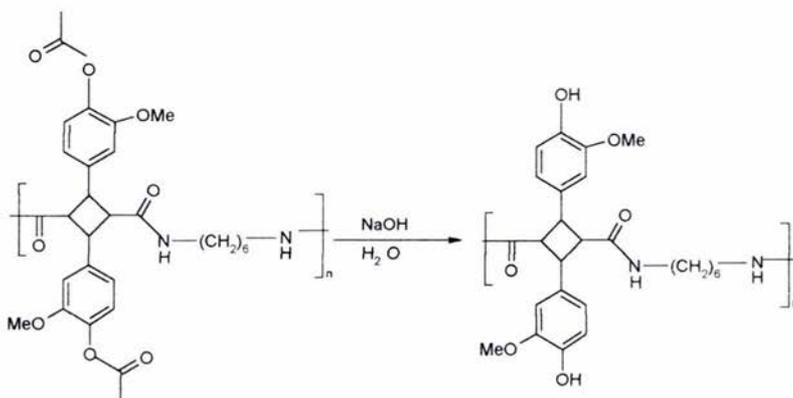
Para la síntesis de este polímero se purificó uno de los catalizadores de la reacción, el cloruro de cobre (I), lavándolo con ácido sulfúrico al 10%, después con ácido acético glacial concentrado y finalmente con acetona hasta pH neutro. La polimerización se llevó a cabo por medio de una reacción de acoplamiento oxidativo. En un matraz bola de 50ml se colocan 2g (3.6mmol) del dímero éster propargiloxiferúlico, y se disuelven en DMF (8ml), posteriormente se agrega N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina 15 gotas (TMDA) y 0.085g de cloruro de cobre (I) como catalizadores. El sistema se burbujea con oxígeno mientras se agita a temperatura ambiente por 24hrs, tiempo en el cual alcanza una mayor viscosidad a la inicial. Finalmente se vierte la reacción en una solución metanólica ácida para precipitar el polímero, obteniendo pequeñas fibras de polímero color blanco, que se lavan con 2 fracciones de MeOH de 30ml y se seca en un desecador conectado a una bomba de alto vacío. Para purificar al polímero se reprecipita en MeOH, disolviéndolo en la mínima cantidad de DMF. Se obtuvo un rendimiento del 98% (1.9g).

## Tercera etapa

Síntesis de poliamida.

Esta polimerización se lleva a cabo por medio de una reacción interfacial entre una fase orgánica y una fase acuosa. En un vaso de precipitado de 250ml, se pone una solución de cloruro del dímero de ácido acetilferúlico (5g, 9.8mmol), disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . En otro vaso se ponen una mezcla de NaOH (0.43g,9.8mmol) con hexametildiamina (1.14g,9.83mmol). Lentamente se agrega la solución alcalina de la hexametildiamina al vaso que contiene al cloruro, inmediatamente se observa la formación de un polímero gomoso en la interfase de las dos soluciones, que se separa en forma de una masa en el fondo del vaso. El polímero se separa y lava con abundante agua, obteniendo pequeñas fibras que se filtran y se secan en un desecador conectado a una bomba de alto vacío, el polímero se purifica reprecipitando en agua, para lo cual se disuelve en la mínima cantidad de DMF. Rendimiento 92.7% (5.8g, 9.08mmol).

Obtención de la polifenilamida.



En un matraz bola de 150ml se disuelven 5g (7.83mmol) de la poliamida (obtenida en la reacción de interfase) se disuelve en DMF (8ml) y se agrega una solución acuosa de hidróxido de sodio (1.24 g, 0.031 mol), la mezcla de reacción se agita por 24hrs. posteriormente el contenido del matraz se vierte en agua acidificada con HCl, agitando con la ayuda de una varilla de vidrio, se observa la precipitación del polímero, inmediatamente se filtra el polímero y se seca en la bomba de vacío. Se purifica varias veces reprecipitando en agua, lo cual se realiza disolviendo al polímero en la mínima cantidad de DMF .El polímero forma películas flexibles, el rendimiento fue de 94.9% (4.1g, 7.39mmol).

Equipo utilizado para la caracterización.

Para  $^1\text{HMRN}$  y  $^{13}\text{CRMN}$ , se utilizó un espectrómetro Bruker Avance de 400 MHz, utilizando TMS como estándar interno.

Los espectros de FT-IR fueron corridos en un espectrómetro Nicolet 510p.

Para DSC y TGA, el Du Pont Instrument Model 910 DSC y 951TGA respectivamente.

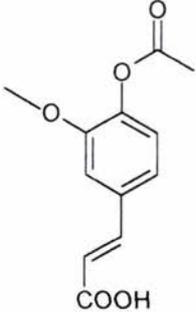
La viscosidad inherente se determinó a  $25^\circ\text{C}$  en DMF, con un viscosímetro de Ubbelohde.

Para el punto de fusión se usó un Fisher-Jhons a una velocidad de calentamiento de  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Para el estudio de la actividad antioxidante se usó un equipo de espectroscopia de UV modelo UV-UNICAM, de la región de 400-700nm.

**Primera etapa.****I. Ácido acetilferúlico.**

El ácido acetil ferúlico obtenido tiene una apariencia cristalina de color blanco, con un punto de fusión de 201-203°C. Se obtuvo un buen rendimiento 73.5%. Poco soluble en acetona, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Estructura	Rendimiento (%)	p.f. (°C)	Apariencia
	73.5	201-203	Cristales muy finos blancos.

**Caracterización por espectroscopia de FT-IR (KBr).**

En el espectro de IR del ácido acetil ferúlico, podemos observar que aparecen dos señales características del grupo carbonilo; una en 1761 cm<sup>-1</sup>, que corresponde al grupo acetilo y otra en 1689cm<sup>-1</sup> correspondiente al ácido ferúlico. Se observan las bandas características del doble enlace, en 1634 y 985 cm<sup>-1</sup>, también se observan las bandas características de aromáticos en 1600, se observa la desaparición de la banda ancha característica del grupo hidroxilo entre 3000 y 3400cm<sup>-1</sup>.

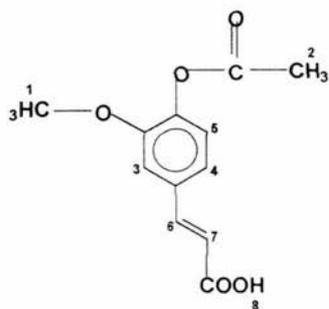
**Tabla I.** Bandas principales en la caracterización por espectroscopia IR(KBr) del ácido acetil ferúlico.

Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
C=O del grupo acetilo	1761
C=O de ac. ferúlico	1689
C=C doble enlace	1634
C=C doble enlace	985
C=C aromático	1600

\*Ver anexo I, pág.68

Caracterización por espectroscopia de <sup>1</sup>HRMN (DMSO-d6).

**Tabla IA.** Desplazamientos químicos de los protones característicos del ácido acetil ferúlico.



Átomo	Multiplicidad	Integración	δ (ppm)
1	singulete	3H	2.1
2	singulete	3H	3.8
3	singulete	1H	7.45
4	doblete	1H	7.25
5	doblete	1H	7.55
6	doblete	1H	6.56
7	doblete	1H	7.085
8	singulete	1H	12.4

\*Ver anexo II, pág.76

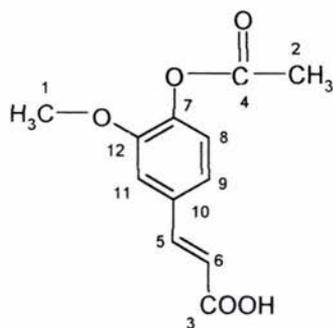
## Resultados y discusión de resultados.

En el espectro de  $^1\text{HRMN}$ , se observa un singulete en 3.8ppm, que integra para tres protones, que corresponden al  $\text{CH}_3$  del acetilo; otro singulete aparece en 2.1ppm que integra para tres protones, correspondientes al grupo metoxi; un singulete se observa en 12.4ppm que integra para un protón, correspondiente al ácido.

### Caracterización por espectroscopia de $^{13}\text{CRMN}$ (DMSO-d<sub>6</sub>).

En la tabla IB, se observa que aparecen 12 carbonos diferentes en el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN, los cuales corresponden a los de la estructura del ácido acetil ferúlico. Se observa una señal en 20.41ppm. que corresponde al carbono del grupo metoxi. Otra señal se observa en 55.9ppm que corresponde al carbono del éster y en 167.64ppm aparece una señal del carbono del carbonilo, también del éster. Aparece otra señal en 167.45ppm correspondiente al carbono del carbonilo del grupo ácido. Aparecen además los carbonos del anillo aromático en 111.85, 119.56, 123.22, 133.29, 140.83 y 151.17ppm. los carbonos del doble enlace aparecen en 121.36 y 143.37ppm.

**Tabla IB.** Caracterización por  $^{13}\text{C}$  RMN (en DMSO-d<sub>6</sub>), del ácido acetil ferúlico.



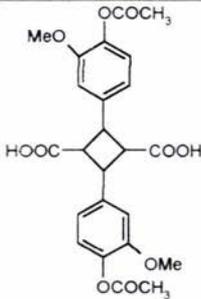
Átomo	$\delta$ (ppm)	Átomo	$\delta$ (ppm)
1	20.41	10	151.17
2	55.99	11	111.85
3	168.45	12	140.83
4	167.64		
5	143.37		
6	121.36		
7	119.56		
8	123.22		
9	133.29		

\*Ver anexo II, pág.77

## Segunda Etapa.

**II. Dímero del ácido acetilferúlico.**

El dímero del ácido acetil ferúlico tiene un punto de fusión mas alto en comparación con el del ácido acetil ferúlico, debido al tamaño de la molécula. Es de apariencia cristalina blanca, de olor dulce. Poco soluble en acetona.

Estructura	Rendimiento (%)	p.f. (°C)	Apariencia
	85.7	280	Cristales blancos de olor dulce.

Caracterización por espectroscopia de FT-IR (KBr).

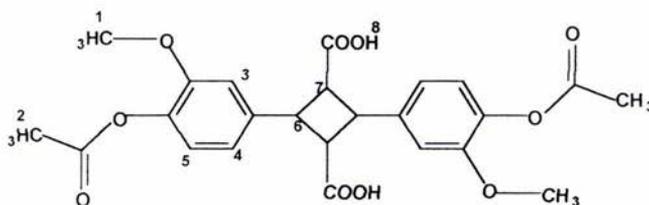
**Tabla II.** Bandas principales en la caracterización por espectroscopia IR (KBr) del dímero del ácido acetil ferúlico.

Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
C=O acetilo	1762
C=O ferúlico	1696
C=C aromático	1604

\*Ver anexo I, pág.69

De acuerdo a la tabla II, podemos observar que aparece una banda característica del grupo carbonilo en  $1760\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo acetilo; otra banda de carbonilo aparece en  $1689\text{cm}^{-1}$  la cual es del carbonilo del grupo ácido. Podemos observar la banda característica de aromáticos en  $1600\text{cm}^{-1}$ . Cabe señalar que las bandas principales de doble enlace ya no se observan ( $1634$  y  $985\text{cm}^{-1}$ ), debido a la formación del dímero.

### Caracterización por espectroscopia de $^1\text{HRMN}$ (DMSO-d<sub>6</sub>).



**Tabla IIA.** Desplazamientos químicos de los protones característicos del dímero ácido acetil ferúlico.

Átomo	Multiplicidad	Integración	$\delta(\text{ppm})$
1	singulete	6H	2.25
2	singulete	6H	3.79
3	singulete	2H	7.02
4	doblete	2H	6.93
5	doblete	2H	7.09
6	triplete	2H	3.82
7	triplete	2H	4.3
8	singulete	2H	12.2

\*Ver anexo II, pág.78

## Resultados y discusión de resultados.

En el espectro de  $^1\text{HRMN}$ , se observa un triplete que integra para 2 protones en 3.82ppm y otro triplete que integra para dos protones en 4.3ppm, estos protones pertenecen al anillo del ciclobutano, los desplazamientos para los protones del doble enlace ya no se observan. De igual manera se siguen observando las señales para los protones del grupo acetilo y el grupo éter en 2.25ppm y en 3.79ppm, respectivamente. Las señales para los protones del anillo aromático son tres, y aparecen en 6.93, 7.09 y 7.02ppm.

El dímero ácido acetilferúlico fue sometido a análisis térmico de DSC y TGA. En la figura 11, podemos observar que el dímero pierde casi el 25% de su peso original a su temperatura de fusión (aproximadamente  $280^\circ\text{C}$ ), que corresponde a la eliminación de dos moles de ácido acético (el cálculo del peso del ácido acético es de 24.39%).

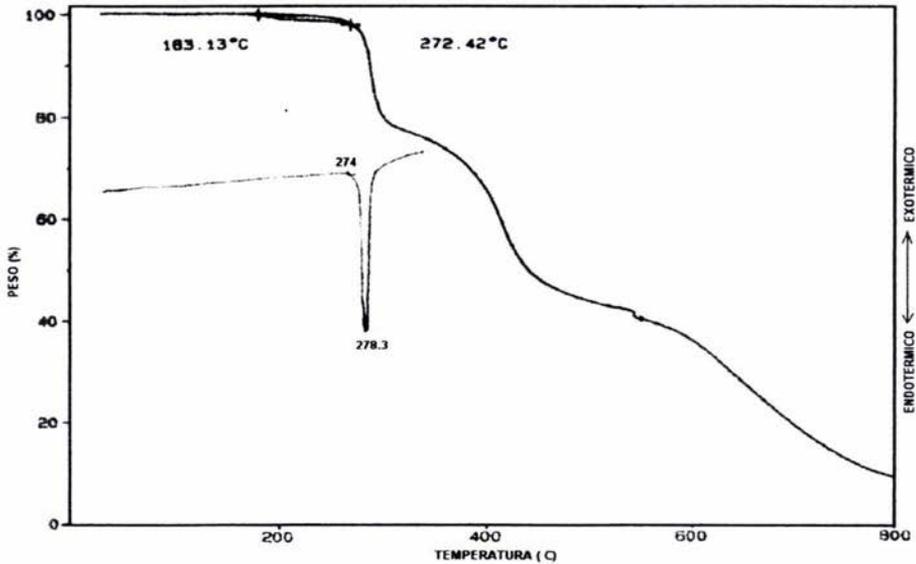


Figura 11. Curvas de DSC y TGA del dímero ácido acetilferúlico.

### III. Cloruro del dímero del ácido acetilferúlico.

Cristales en forma de pequeñas agujas color crema, de olor picoso, poco estable. Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MeOH, AcOEt.

El cloruro se prepara para ser utilizado inmediatamente en la siguiente reacción (esterificación), por lo que los reactivos usados en su preparación deben estar puros y así obtener un buen rendimiento de la reacción.

Estructura	Rendimiento (%)	Apariencia
	92.16	Cristales blancos de olor picoso.

#### Caracterización por espectroscopia de FT-IR.

**Tabla III.** Bandas principales en la caracterización por espectroscopia IR (líquido, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) del cloruro del dímero del ácido acetil ferúlico.

Grupo funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
C=O acetilo	1760
-CH <sub>3</sub>	2950
C=C aromático	1600

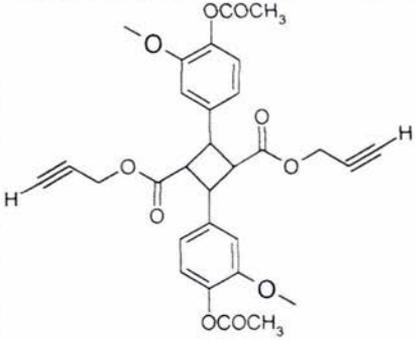
\*Ver anexo I, pág.70

En el espectro podemos observar que aparece una banda de grupo carbonilo en  $1760\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la vibración del grupo acetilo. La banda que se observaba en el espectro del ácido carboxílico ( $1689\text{cm}^{-1}$ ) desaparece, esta banda es muy característica, pues es una banda grande y fina. Esto nos indica que se está llevando a cabo la reacción.

Para la caracterización de este producto, solo se utilizó espectroscopia de IR, debido a que el cloruro es inestable. Por lo mismo no se pudo determinar punto de fusión.

#### IV. Éster propargiloxiacetilferúlico.

Se obtuvieron unos cristales en forma de pequeñas agujas color crema, de olor dulce. Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , AcOEt. Cristales en forma de agujas color crema, con un rendimiento del 75%.

Estructura	Rendimiento (%)	p.f. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Apariencia
	75	133-134	Cristales en forma de agujas crema, olor dulce

Caracterización por espectroscopia de FT-IR (KBr).

En la tabla IV, observamos las principales bandas del éster obtenido. En  $1762\text{cm}^{-1}$  aparece la señal característica del grupo carbonilo del acetilo, mientras que en  $1735\text{cm}^{-1}$  aparece la banda de vibración del grupo carbonilo del propargiloxi; también se observan las bandas características del acetileno, en  $2200\text{cm}^{-1}$  para la vibración  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  y la señal de  $3297\text{cm}^{-1}$  para acetileno terminal.

**Tabla IV.** Bandas principales en la caracterización por espectroscopia IR del dímero éster propargiloxi acetil ferúlico.

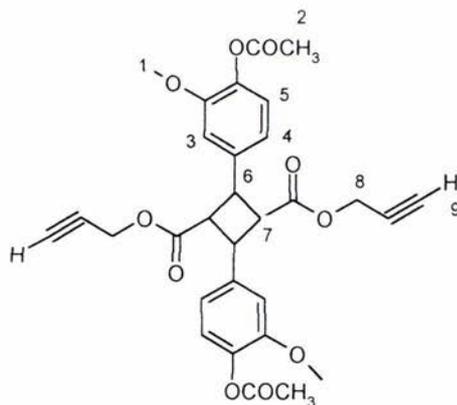
Grupo funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
C=O acetilo	1762
C=O propargiloxi	1735
C=C aromático	1600
-H=C terminal	3297
-C≡C- acetileno	2200

\*Ver anexo I, pág. 71

Caracterización por espectroscopia de  $^1\text{HRMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).

De acuerdo a la tabla IVA, en el espectro de  $^1\text{HRMN}$ , se observa un singulete que integra para dos protones (integra para dos debido a que hay protones equivalentes) en 2.41ppm debida al protón del grupo acetileno terminal. Otra señal característica es el doblete en 4.37ppm, del protón del  $\text{-CH-}$  del propargiloxi.

En 4.02 y 4.48ppm aparecen dos dobletes, pertenecientes a los protones del anillo del ciclobutano, en 2.3ppm se observa un singulete que integra para seis protones, que pertenecen al grupo acetilo. Y en 3.86ppm hay un singulete que es por el protón del grupo éter. También se observan las señales del anillo aromático en 7.0, 6.9 y 7.27ppm.



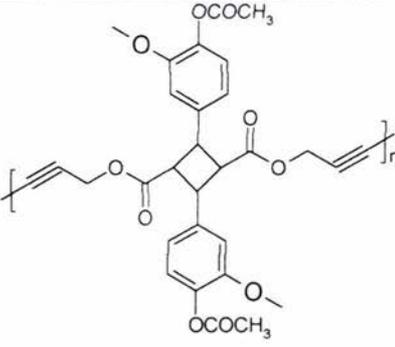
**Tabla IVA.** Caracterización por  $^1\text{HRMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), mostrando los principales desplazamientos químicos de los protones característicos del dímero éster propargiloxi acetil ferúlico.

Átomo	Multiplicidad	Integración	$\delta(\text{ppm})$
1	singulete	6H	3.86
2	singulete	6H	2.3
3	singulete	2H	7.27
4	doblete	2H	6.9
5	doblete	2H	7.0
6	triplete	2H	4.02
7	triplete	2H	4.48
8	singulete	2H	4.37
9	singulete	2H	2.41

\*Ver anexo II, pág.79

### V. Polímero éster propargiloxiacetilferúlico.

Se obtuvo por medio de una reacción de polimerización de acoplamiento oxidativo, se obtienen unas fibras pequeñas color blanco. Solubles en DMF,  $\text{CHCl}_3$ .

Estructura	Rendimiento (%)	Apariencia
	98	Fibras blancas

#### Caracterización por espectroscopia de FT-IR (película DMF).

En el espectro de IR ya no se observa la banda característica del grupo acetileno terminal ( $3297\text{cm}^{-1}$ ), solo se observa la banda de vibración  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  en  $2200\text{cm}^{-1}$ ; las demás señales son las mismas que en el espectro de IR del éster.

Grupo funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
C=O acetilo	1762
C=O propargiloxi	1735
C=C aromático	1600
-C≡C- acetileno	2200

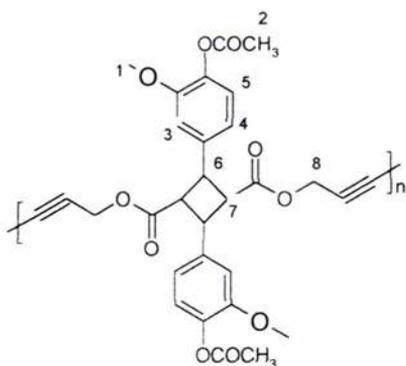
\*Ver anexo I, pág.72

Caracterización por espectroscopia de  $^1\text{HRMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).

Por otra parte podemos observar en la tabla VA, que no aparece la señal del protón perteneciente al grupo acetileno terminal, debido a la polimerización ocurrida. Se observa un doble de dobles que integra para cuatro protones en 4.37ppm, correspondiente al grupo propargiloxi.

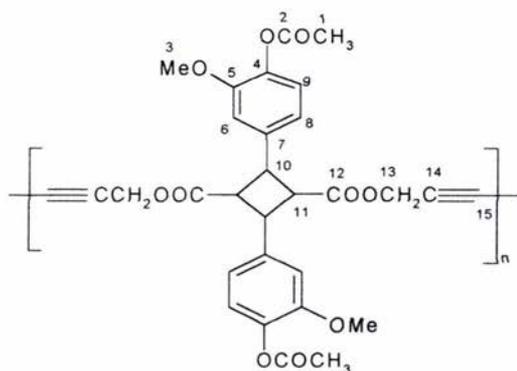
Los protones del anillo del ciclobutano se observan en 3.96 y 4.43ppm, son dos dobletes que integran para dos protones cada uno. Aparece un singulete en 2.25ppm de los protones del grupo acetilo y en 3.81ppm de los protones del grupo éter. Aparece en zona de aromáticos tres señales, en 6.84, 6.96 y 6.98ppm. En general las señales son mas amplias, debido a la polimerización.

**Tabla VA.** Caracterización por  $^1\text{HRMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), mostrando los principales desplazamientos químicos de los protones característicos del polímero propargiloxi acetil ferúlico.



Átomo	Multiplicidad	Integración	$\delta$ (ppm)
1	singulete	6H	3.81
2	singulete	6H	2.25
3	singulete	2H	7.27
4	doblete	2H	6.9
5	doblete	2H	7.0
6	triplete	2H	3.96
7	triplete	2H	4.43
8	doblete	2H	4.37

\*Ver anexo II, pág.80

Caracterización por espectroscopia de  $^{13}\text{CRMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).**Tabla VB.** Caracterización por  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  (en  $\text{CDCl}_3$ ), del polímero propargiloxi acetil ferúlico.

Carbono	$\delta$ (ppm)
1	20.73
2	41.40
3	46.67
4	52.59
5	56.06
6	70.42
7	73.19
8	112.10
9	119.38
10	122.99
11	136.85
12	139.22
13	151.17
14	169
15	170.73

\*Ver anexo II, pág.81

En la tabla VB se observan 15 carbonos diferentes, que son los que corresponden a la unidad fundamental del polímero. Una señal aparece en 20.73ppm que pertenece al carbono del grupo  $-\text{CH}_3$  éster, en 170.73ppm aparece el carbono del carbonilo del éster acetilo, mientras que en 169ppm aparece el carbono del carbonilo del éster propargiloxi.

## Resultados y discusión de resultados.

Los carbonos del acetileno se observan en 70.42 y 73.19ppm. los carbonos del anillo del ciclobutano se observan en 52.59 y 46.67ppm. el carbono del  $-CH_3$  del grupo éter se observa en 56.06ppm. Otras señales características son las del anillo aromático, son cinco carbonos diferentes y se observan en 112.10, 119.38 y 122.99ppm para  $-CH_2-$ , y 136.85, 139.22, 151.17ppm para  $-CH-$ .

Este polímero es soluble en solventes orgánicos y forma películas transparentes y flexibles, las cuales posteriormente serán sometidas a pruebas para determinar si son útiles en permeación de gases.

El polímero propargiloxiacetilferúlico fue sometido a análisis térmico de DSC, que se muestra en la figura 12.

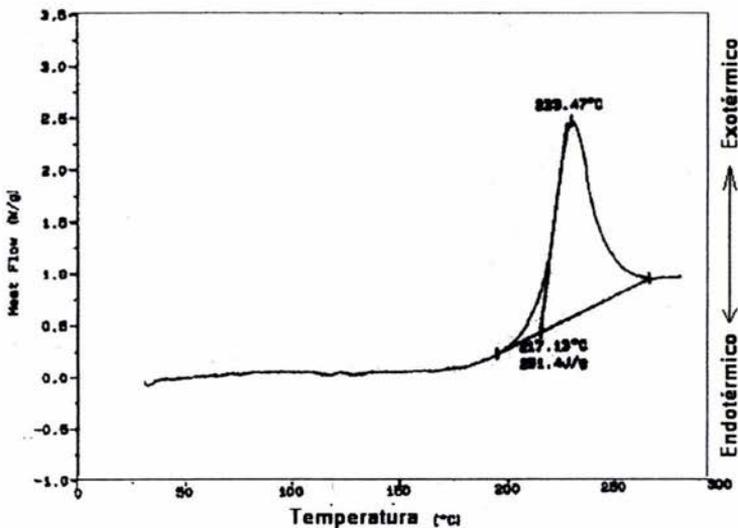
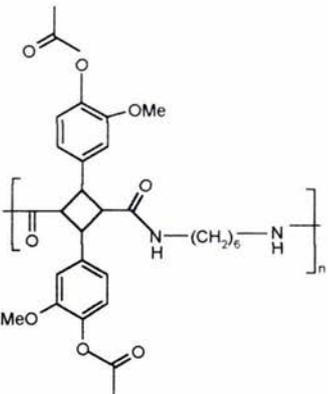


Figura 12. Curva de DSC para el polímero propargiloxiacetilferúlico

### Tercera Etapa

#### VI. Poliamida.

Se obtuvo por medio de una reacción de polimerización de interfase, entre el cloruro del ácido acetilferúlico y la hexametildiamina. Se obtienen unas fibras pequeñas color crema. Solubles en DMF.

Estructura	Rendimiento (%)	Apariencia
	92.7	Fibras de color crema

#### Caracterización por espectroscopia de FT-IR (película DMF).

En la tabla VI, podemos observar las bandas principales de la poliamida. En  $1764.38\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda grande y fina que es característica del grupo del éster del carbonilo del acetilo, en  $1660\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda debida a la presencia de la amida al igual que la banda ancha en  $3290\text{ cm}^{-1}$  por el N-H. Además aparecen las bandas de metilo y metilenos en  $2850.76$  y  $2936\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Por último aparece la banda característica de aromáticos en  $1602\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla VI.** Caracterización de la poliamida interfacial por IR (en película DMF).

Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
C=O acetilo	1764.38
C=O amida	1660.59
C=C aromático	1600
N-H	3290
-C-H-	3075.4
-CH <sub>2</sub> -	2936.09, 1450.3
-CH <sub>3</sub>	2858

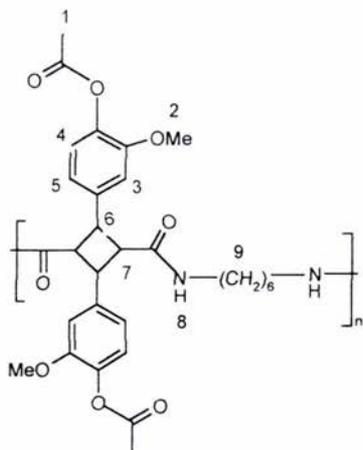
\*Ver anexo I, pág.73

### Caracterización por espectroscopia de <sup>1</sup>HRMN (DMSO-d<sub>6</sub>).

En la caracterización por RMN<sup>1</sup>H, podemos observar un singulete que integra para cuatro protones en 3.73ppm correspondiente a los protones de los metilenos, otro singulete que integra para tres protones aparece en 2.19ppm por la presencia de los protones del grupo éster. Los protones del anillo del ciclobutano se observan en 2.67 y 2.84ppm. El protón de la amida se observa en un singulete el cual integra para un protón en 7.61ppm. también se observan los protones del anillo aromático en 6.8,6.93 y 7.0cm<sup>-1</sup>.

El espectro muestra además algunas impurezas en la muestra, cabe señalar que la purificación se realizó por reprecipitaciones repetidas, lo que sugiere que el polímero IVB contiene fragmentos de anillo quinólicos formados durante la reacción de la formación de las poliamidas.

Esta poliamida es también un producto intermediario, ya que se utilizará para sintetizar a la poliamida que contiene a los grupos fenólicos por medio de una hidrólisis básica.



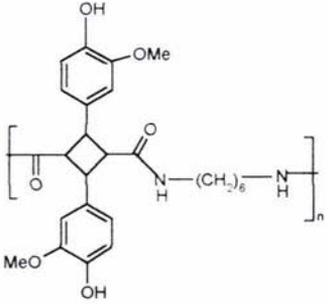
**Tabla VIA.** Caracterización por  $^1\text{H}$  RMN de la poliamida interfacial.

Átomo	Multiplicidad	Integración	$\delta(\text{ppm})$
1	singulete	6H	2.19
2	singulete	6H	0.9
3	singulete	2H	7.0
4	doblete	2H	6.8
5	doblete	2H	6.93
6	doblete	2H	2.67
7	doblete	2H	2.84
8	singulete	2H	7.61
9	multiplete	4H	4.25
10	triplete	8H	3.73

\*Ver anexo II, pág.82

## VII. Polifenilamida.

Se obtuvo por medio de una reacción de hidrólisis básica, de la poliamida interfacial. Se obtienen unas fibras pequeñas color crema. Solubles en DMF.

Estructura	Rendimiento (%)	Apariencia
	94.9	Fibras de color crema

### Caracterización por espectroscopia de FT-IR (película DMF).

El espectro de IR de la poliamida y de la poliamida fenólica son muy similares, sólo cambian las señales del grupo carbonilo del éster del acetilo, ya que la señal en  $1764.38\text{cm}^{-1}$  desaparece, pero sin en cambio aparece una banda ancha que está acoplada con la banda del N-H entre  $3200$  y  $3500\text{cm}^{-1}$  perteneciente al grupo -OH.

La banda de  $2858.52$  de los  $-\text{CH}_3$  aparece mas pequeña. Continúa apareciendo la banda característica de la amida en  $1657.40\text{ cm}^{-1}$ .

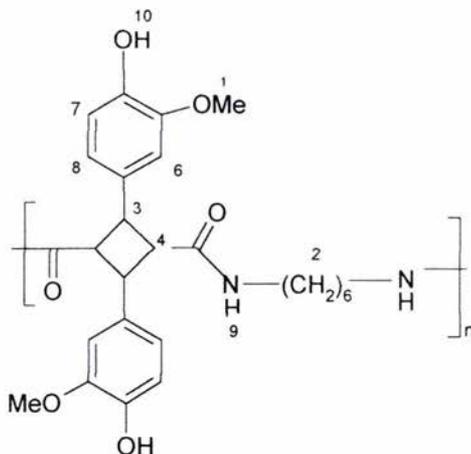
**Tabla VII.** Caracterización de la polifenilamida por IR (en película DMF).

Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
C=O amida	1657.40
C=C aromático	1594.30
N-H	3264.40
-C-H-	3075.4
-CH <sub>2</sub> -	2934.67
-CH <sub>3</sub>	2858.52
-OH	3200-3500

\*Ver anexo I, pág.74

**Caracterización por espectroscopia de <sup>1</sup>HRMN (DMSO-d<sub>6</sub>).**

En el espectro de RMN<sup>1</sup>H claramente se observa la aparición de un singlete que integra para un protón en 8.68ppm que es del grupo –OH. En este espectro ya no aparece el singlete del protón del –CH<sub>3</sub> del acetilo, el cual es un pico grande. Los demás picos siguen apareciendo, de los aromáticos en 6.7 y 6.81ppm, del anillo del ciclobutano en 2.65 y 2.83ppm, y el singlete del protón de la amida en 7.48ppm.



**Tabla VIIA.** Caracterización por RMN<sup>1</sup>H de la polifenilamida.

Protón	multiplicidad	integración	$\delta$ (ppm)
1	singulete	3	0.9
2	singulete	3	3.73
3	multiplete	1	2.65
4	multiplete	1	2.83
5	triplete	1	4.13
6	doblete	2	6.7
7	singulete	1	6.81
8	singulete	1	7.48
9	singulete	1	8.68

\*Ver anexo I, pág.83

Las poliamidas obtenidas son solubles en solventes orgánicos, como el DMF, forman películas transparentes. Las curvas de DSC se muestran en la figura 13. podemos observar que el Tg es muy similar, para ambas poliamidas.

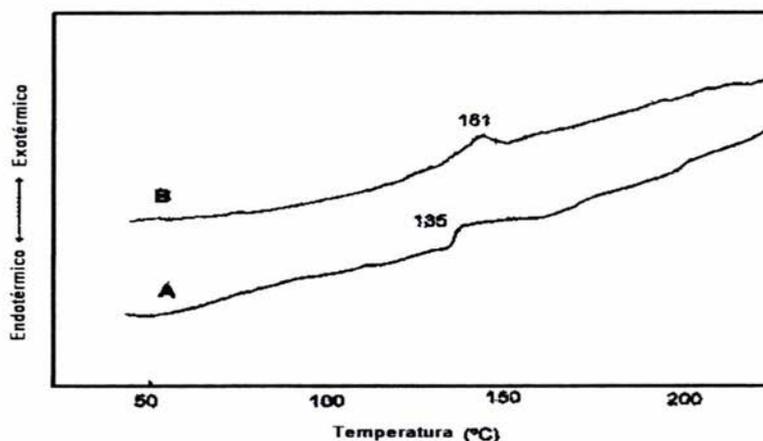


Figura 13. Curvas de DSC y Tg de los polímeros, A: poliamida IVB; B: poliamida VB.

**Tabla VIII.** Resultados generales, en donde se muestran las características para los tres polímeros sintetizados.

Polímero	Rendimiento (%)	Viscosidad inherente en DMF (dl/g)	Características físicas
Poliéster	100	1.0	Fibras blancas
Poliamida	92.7	1.20	Fibras de color crema
Poliamida fenólica	94.9	0.80	Fibras de color crema

Se obtuvieron polímeros con alto peso molecular, como lo muestran los valores de la viscosidad, además de la apariencia física, que muestra la formación de pequeñas fibras.

### Evaluación de la Actividad antioxidante.

Las propiedades anti oxidantes del polímero VB fueron evaluadas, utilizando un radical libre, el  $\alpha, \alpha$ -difeníl- $\beta$ -picirilhidrazil (DPPH), usando la metodología de Neill et al.<sup>12</sup> Cuando la solución metanólica del polímero (0.1ml, 2.688mM) se agrega a la solución metanólica de DPPH (3.5ml, 0.1153mM), el color morado característico del radical DPPH gradualmente cambia a rojo hasta llegar a un color amarillo, durante la reacción. Esta reacción es monitoreada en un equipo de absorción de UV a 516nm, por 60 minutos a temperatura ambiente.

En la figura 14 podemos observar que el polímero rápidamente reacciona con DPPH, ya que la absorbancia va decayendo en función del tiempo, indicando que el polímero tiene una buena habilidad antioxidante.

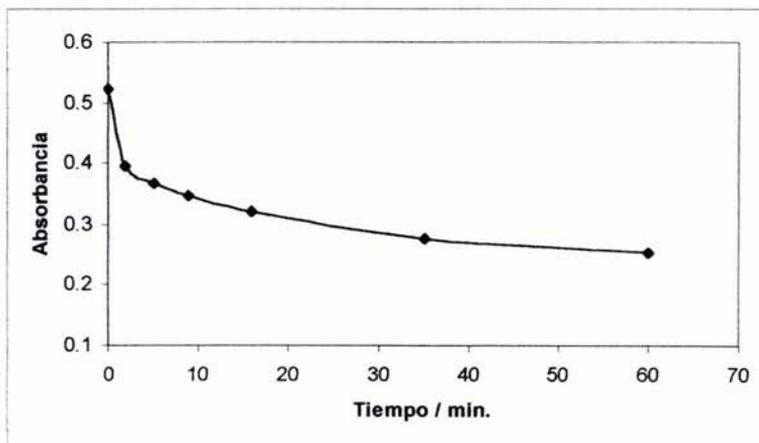


Figura 14. Actividad antioxidante del polímero VB. Determinado a 516nm, 0.1ml de una solución del polímero VB de 2.688mM adicionada a 3.5ml de una solución de DPPH 0.1153mM. Relación Molar: [DPPH/Polímero]=1.5

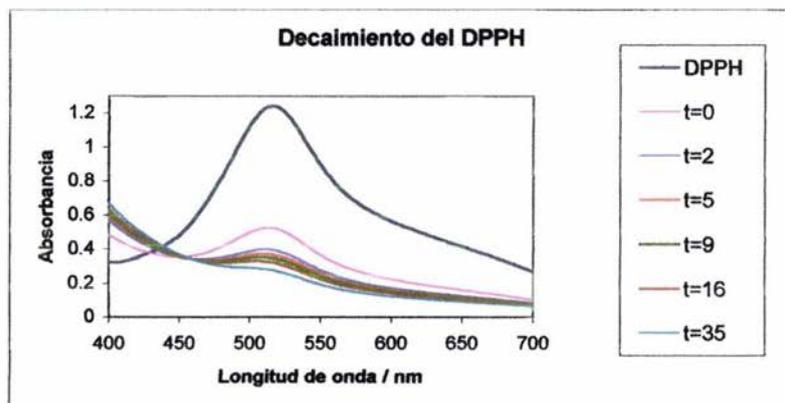


Figura 15. Espectro visible del radical DPPH en metanol en un lapso de 60 minutos, que muestra el decaimiento de la absorbancia al agregar el polímero VB.

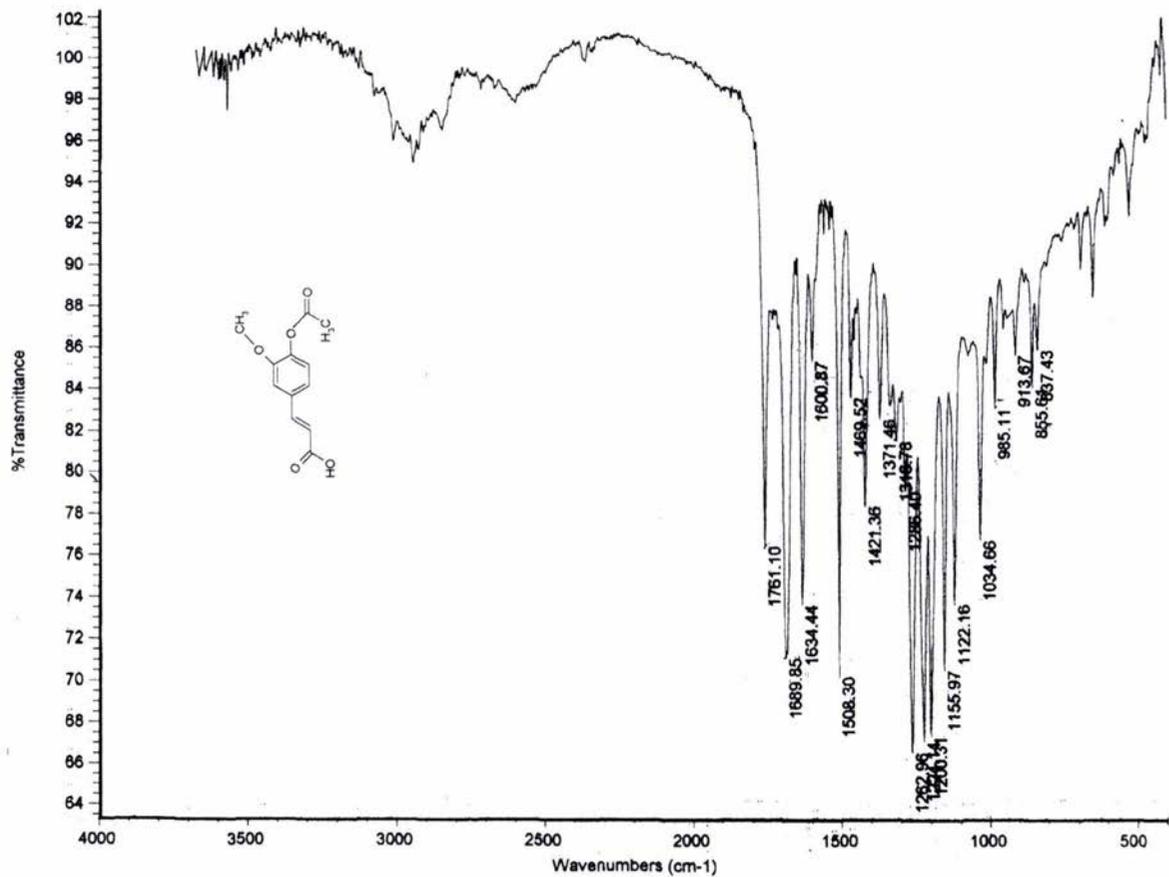
En la figura 15 podemos ver claramente que la absorbancia decae de una manera significativa después de iniciada la reacción, lo cual nos indica que el Polímero VB tiene una actividad antioxidante significativa.

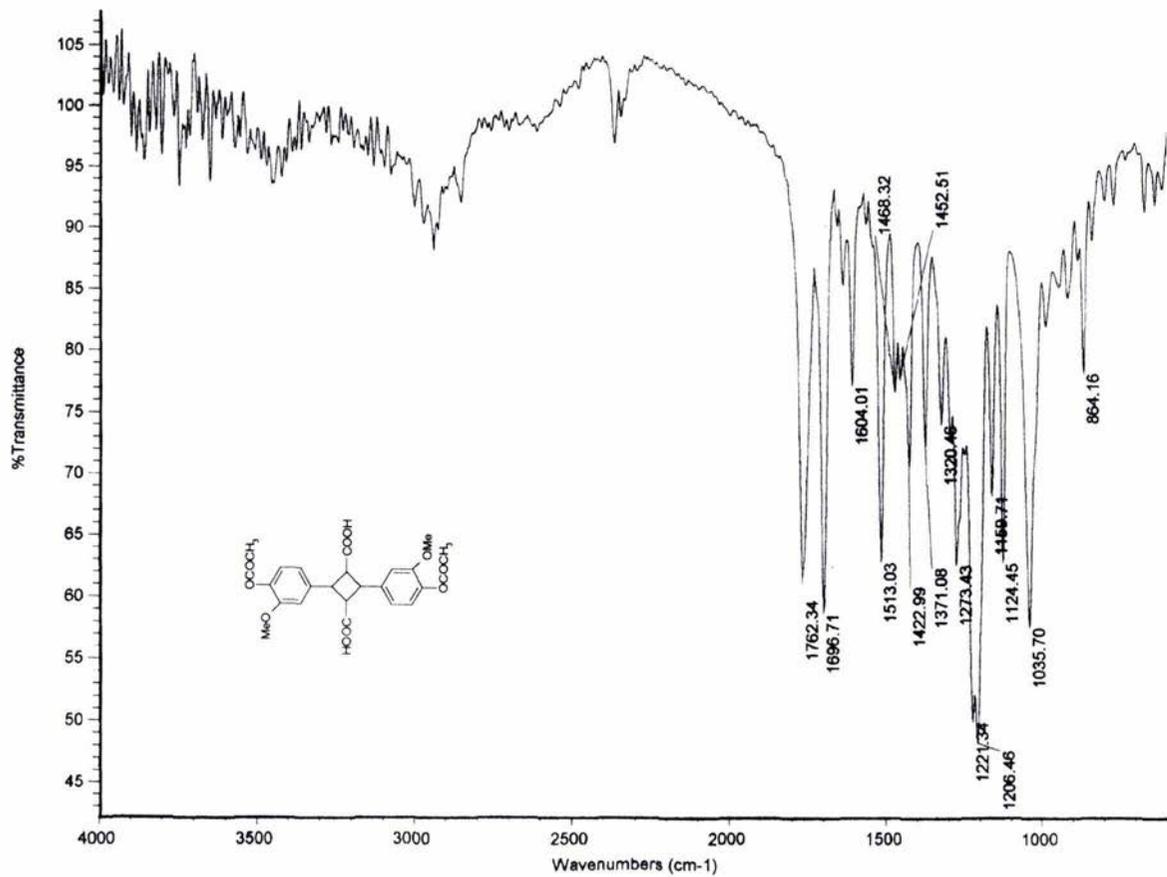
- Se obtuvieron y caracterizaron tres nuevos polímeros, conteniendo al anillo del ciclobutano en su cadena principal:
- Se utilizó como intermediario al dímero del ácido acetil ferúlico. El dímero se obtuvo por fotodimerización, de manera sencilla y con buenos rendimientos.
- Se sintetizó un poliéster por acoplamiento oxidativo, con grupos diacetilénicos y con grupos voluminosos.
- Se sintetizaron dos poliamidas por policondensación interfacial del cloruro dímero del ácido acetilferúlico con diamina. Una de las poliamidas contiene grupos fenólicos que dan funcionalidad al polímero. Se determinó la habilidad antioxidante utilizando al radical libre DPPH.

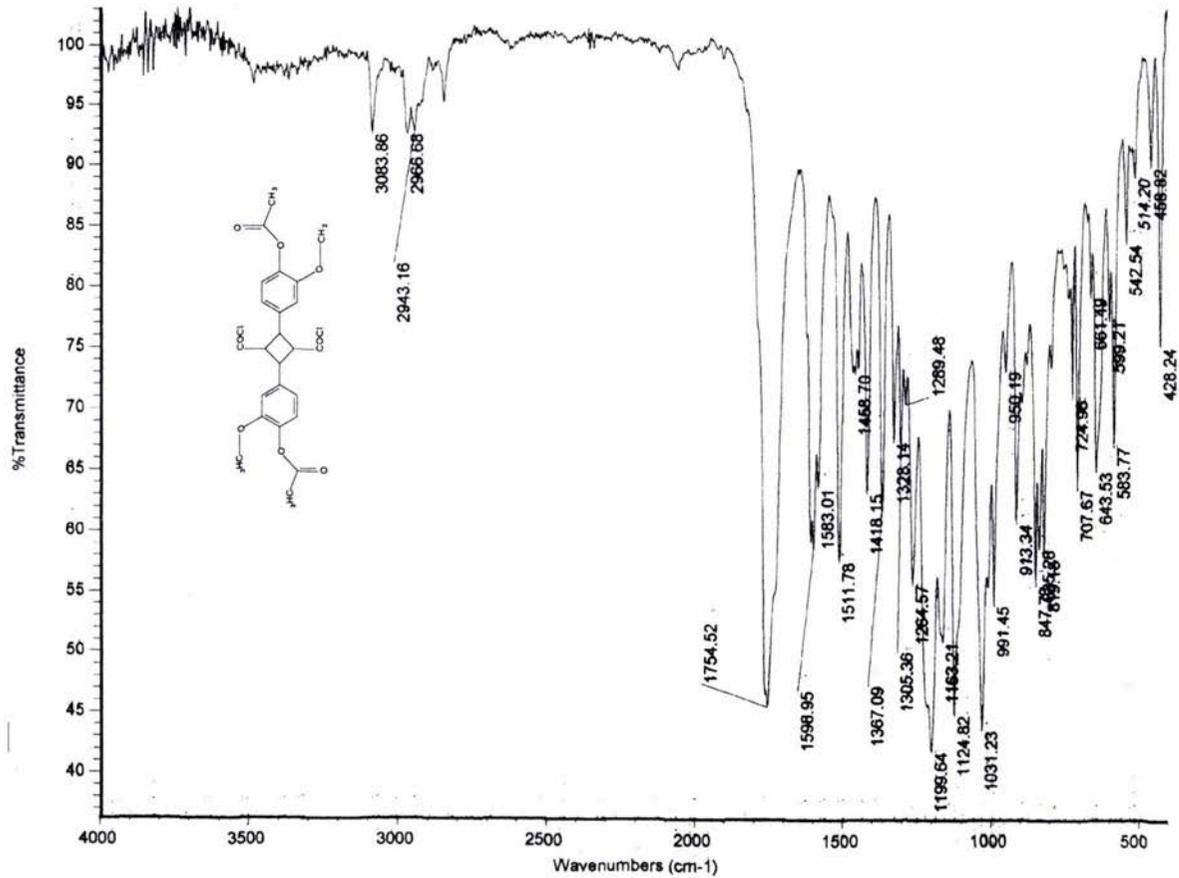
- [1]. Takehashi, H.; Sakuragi, M.; Akehashi, H.; *J.Polym.Sci., A-1*, 1972, **10**, 1399.
- [2]. a: Nakanishi, F.; Hasegawa, M.; Takahashi, H.; *Polymer*, 1973, **14**, 440. b: Markoski, L.J.; Walker, K.A.; Deeter, G.A.; Spilman, G.E.; Martin, D.C.; Moor, I.S.; *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 248.
- [3]. a: Hasegawa, M.; Saigo, K.; *Photochem. Photophys.*, vol. 2, Rabek, J.F., ed. Press, Florida, 1989, 27-56. b: Saigo K.; Chen, Y.; Yonezawa, N.; Kanoe, T.; Tachibana, K.; Hasegawa, M.; *Macromolecules*, 1986, **19**, 1552.
- [4] a: Hasegawa, M. *Chem. Rev.*, 1983, **83**, 507-515. b: Hasegawa, M. *Adv. Phys. Org. Chem.*, ed. Academic Press, London, 1995, **30**, 117-171.
- [5]. Hasegawa, M.; Kimbara, K.; Adegawa, Y.; Saigo, K., *J.Am.Chem.Soc.*, 1993, **115**, 3828.
- [6]. Japanese Patent A-42-12892(1976).
- [7]. Hashimoto, F.; Yoshizawa, T. *Symp. Natural Org. Compds.*, Abstract p.43-48, 1996, Sendai, Japan.
- [8]. Graf, E., 1992, *Free Rad. Biol. Med.*, **13**, 435.
- [9]. Kanski, J., Aksenova, M., Stoyanova, A. and Butterfield, D.A., 2002, *J. Nutr.Biochem.*, **13**, 273.
- [10]. T.Ogawa, "Diacetylenes in Polymeric Systems". *Progress in Polymer Science*, vol.20. 934-985 (1995).
- [11]. K.Nagai, T.Nakagawa, B.D. Freeman, I. Pinnau, *Progress in Polymer Science*, vol. 26, 721-798 (2001).
- [12]. S.o. Nelly, K.A. Gould, P.A. Kilmartin, K.A. Mitchell, K.R. Markham, *Plant Cell Environ.* 2002, **25**, 539.

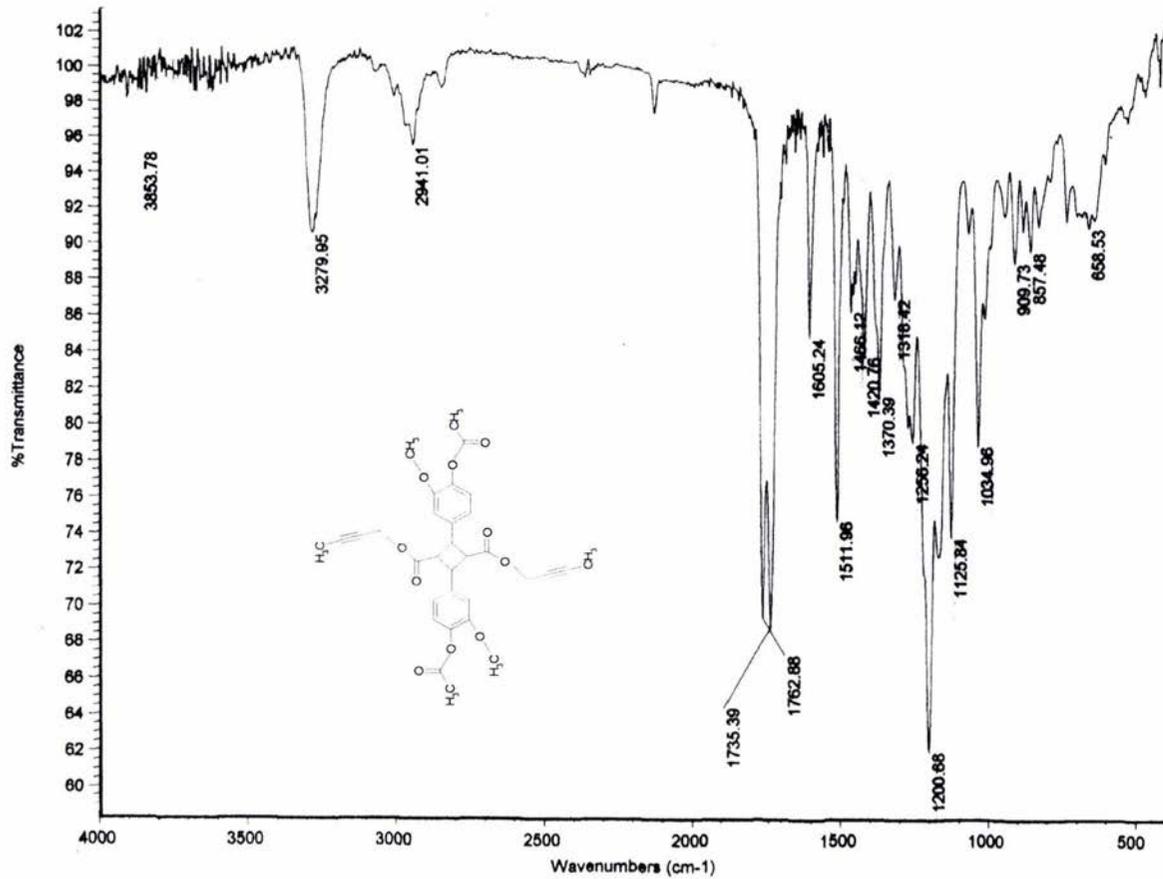
1. Fred, W. Billmeyer, Jr., *Ciencia de los Polímeros*, Ed. Reverté, S.A., México. 1975.
2. Raimond B. Seymour; Charles, E., Carraher, Jr., *Introducción a la química de los polímeros.*, edi. Reverté, S.A., México, 1998.
3. L.G. Wade, Jr., *Química Orgánica*, 2da.ed.; edi. Prentice-Hall., México, 1993. pp 968-970, 1022-1028.
4. Marija Gizdavic-Nikolaidis, Jadranka Travas-Sejdic, Graham A. Bowmaker, Paul A. Kilmartin. *Synthetic Metals*, 2004, **140**, 225-232.
5. M.N. Peyrat-Maillard, S. Bonnely, C. Berset. *Talanta*, 2000, **51**, 709-716.
6. Hiroki Hotta, Satomi Nagano, Masashi Ueda, Yoshio Tsujino, Junko Koyama, Toshiyuki Osakai., *Biochimica et Biophysica Acta*, 2002, **1572**, 123-132.
7. Abdelhak Mansouri, Guedez Embarek, Eugene Kokkalou, Panagiotis Kefalas. *Food Chemistry*, 2004, **53**, 111-115.
8. Hirohiko Miura, Takeshi Ogawa., *Polymer Bulletin*, 2002, **49**, 103-110.
9. Shu Seki, Y. Terashima, Y. Kunimi, T. Kawamori, M. Tashiro, Y. Honda, S. Tagawa., *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, **68**, 501-505.
10. Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure, Jerry March. 5<sup>th</sup> edition. 2001. pp.927-928.
11. Jonh McMurry, *Química Orgánica*, edi. Iberoamérica, México, 1994. pp.1164, 1177-1179.

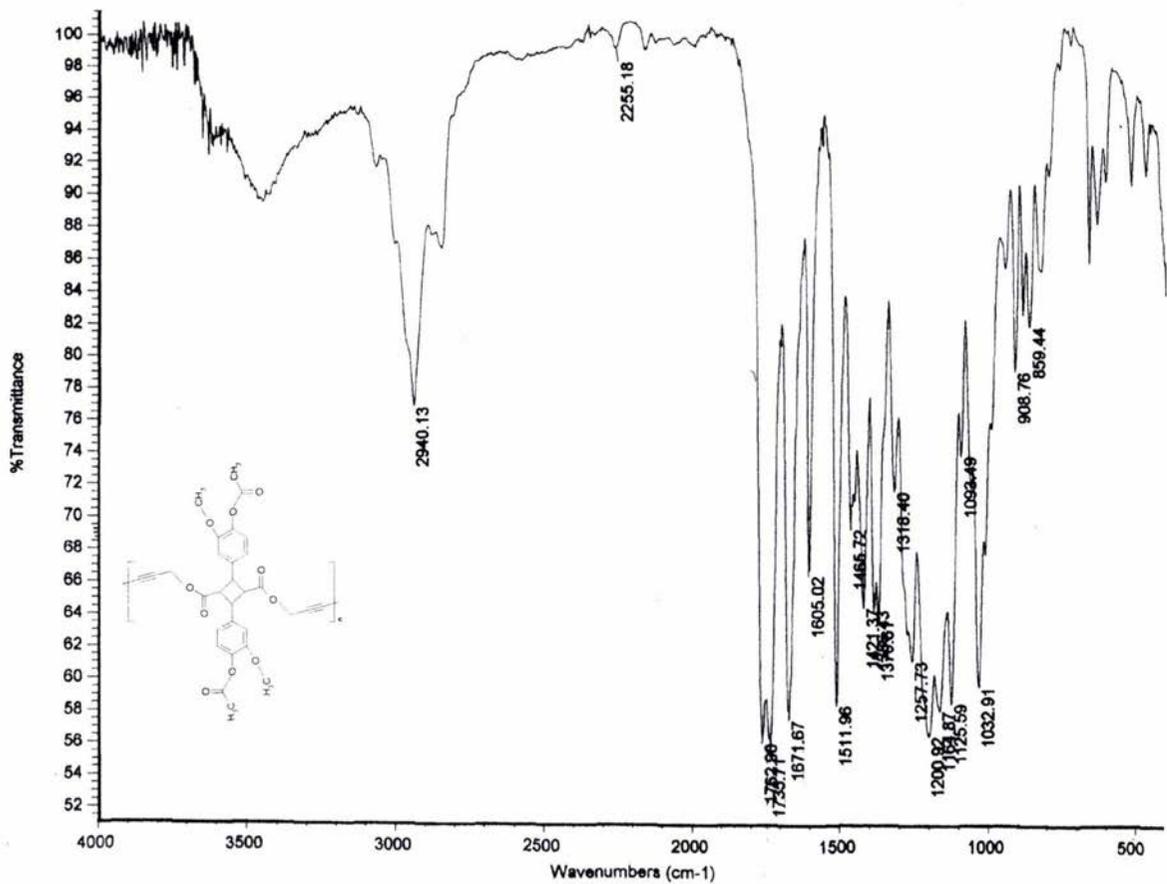
**Anexo I**  
**Espectros de IR**

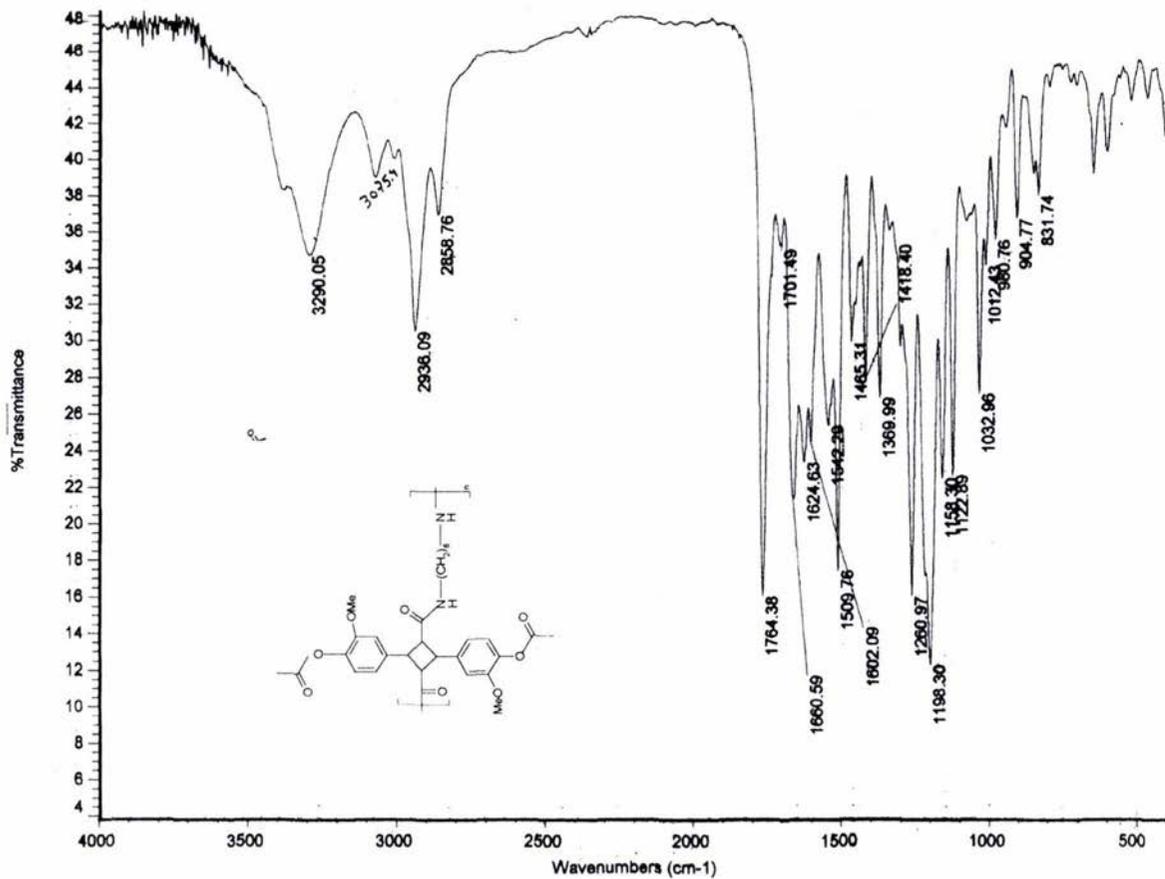


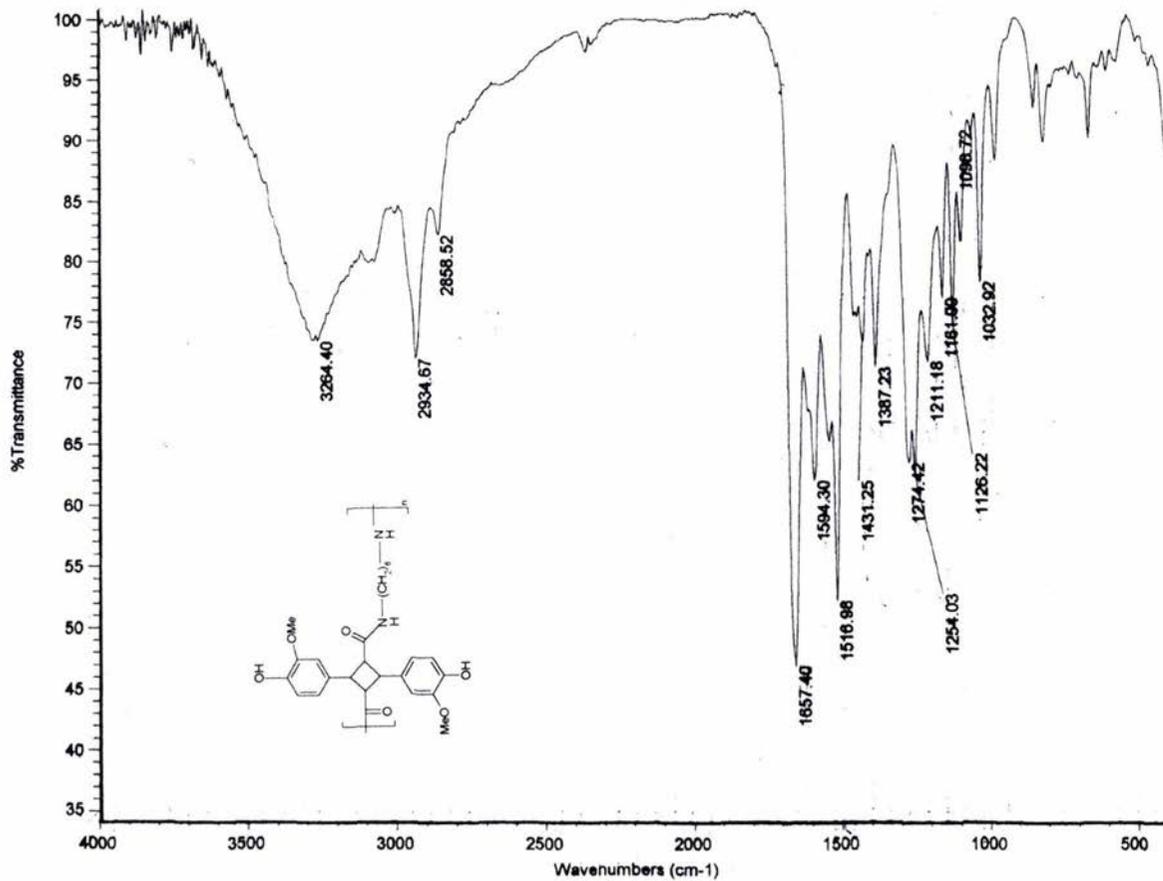




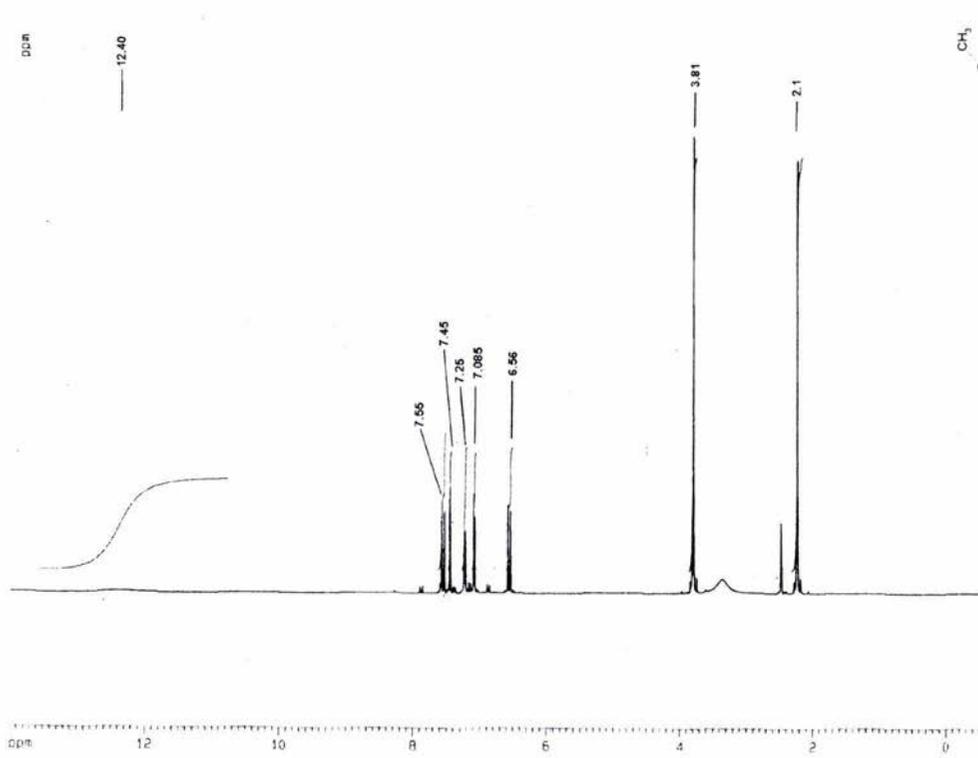


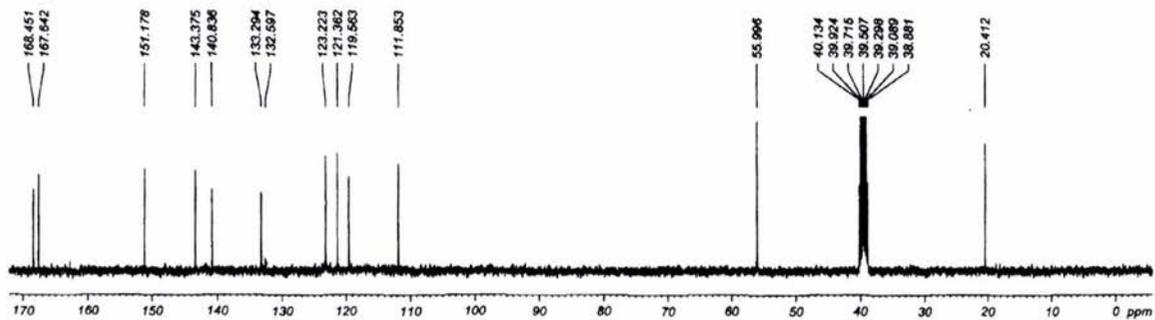
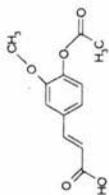


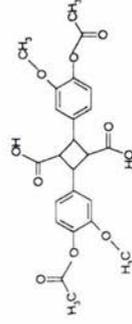
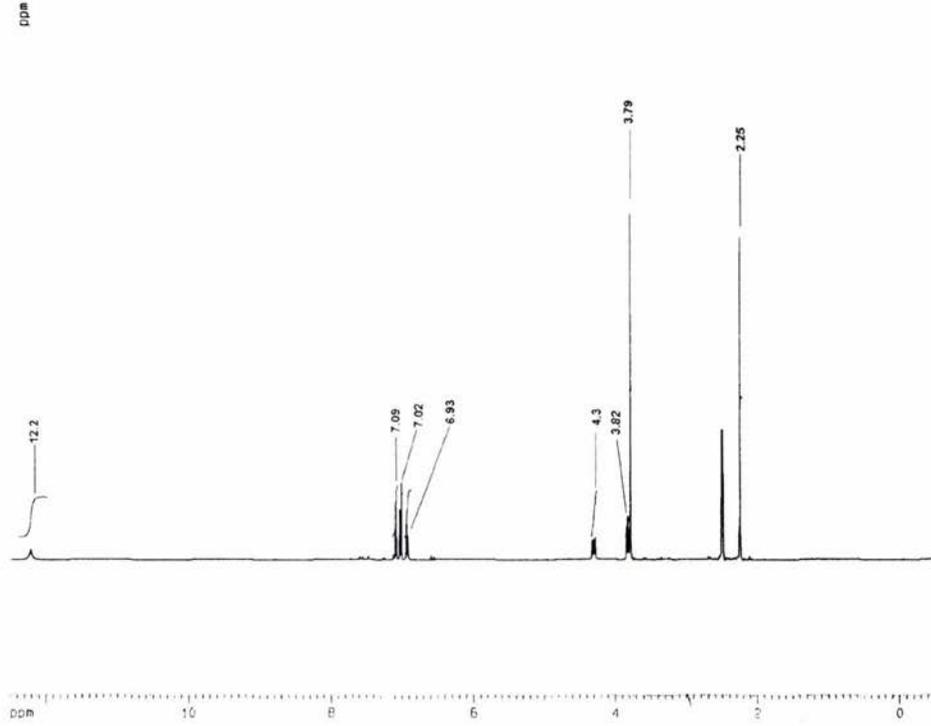


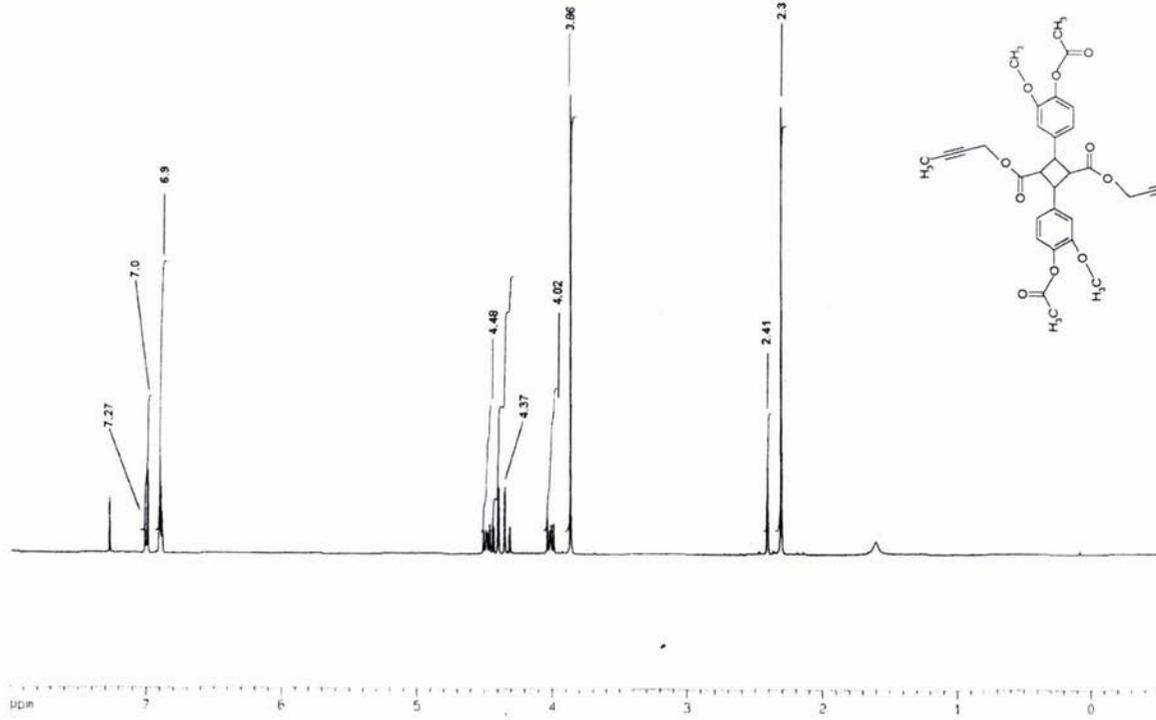


**Anexo II**  
**Espectros de RMN**

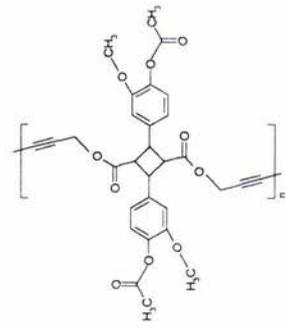
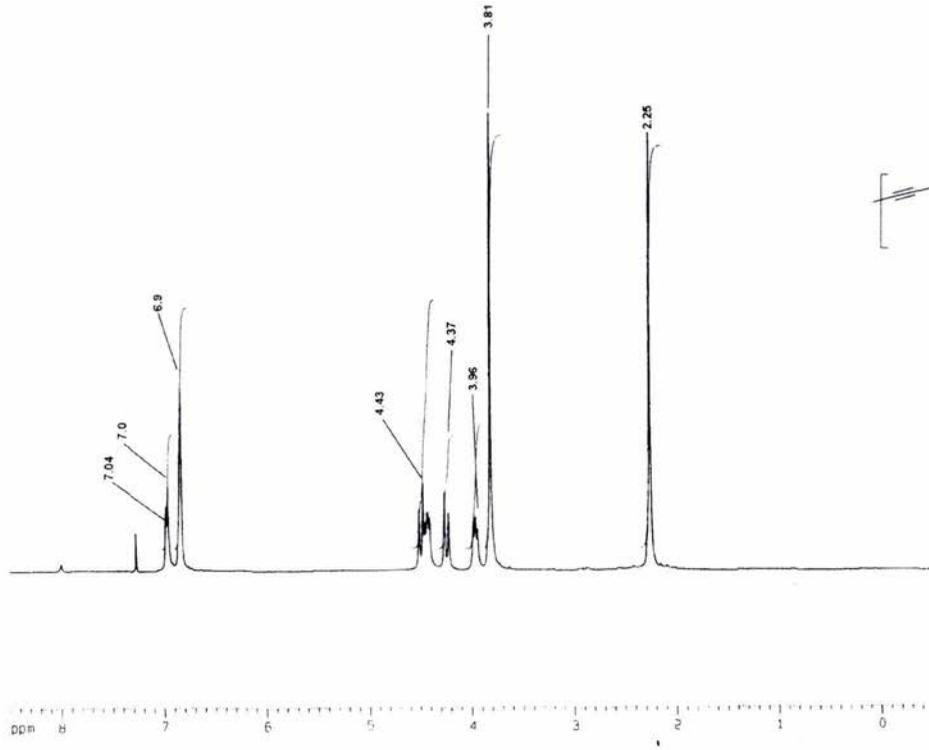


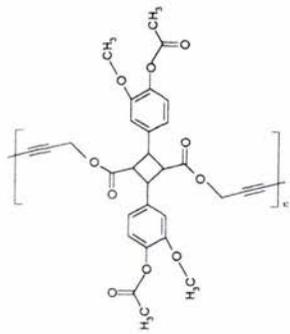
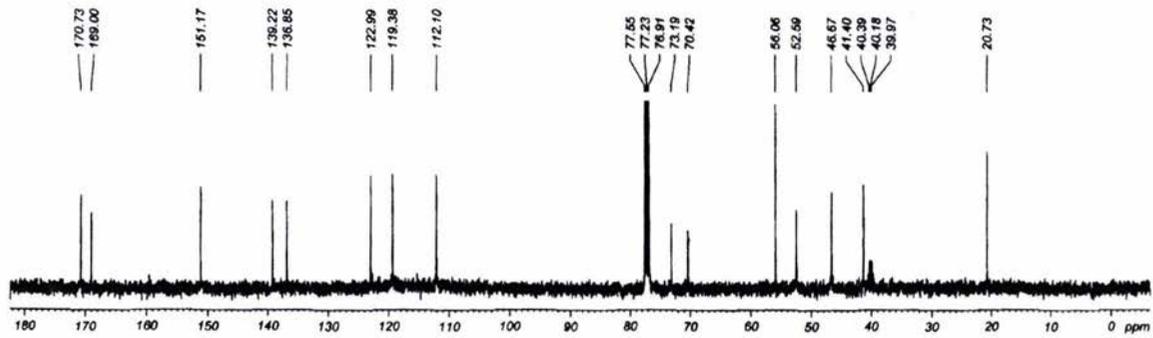




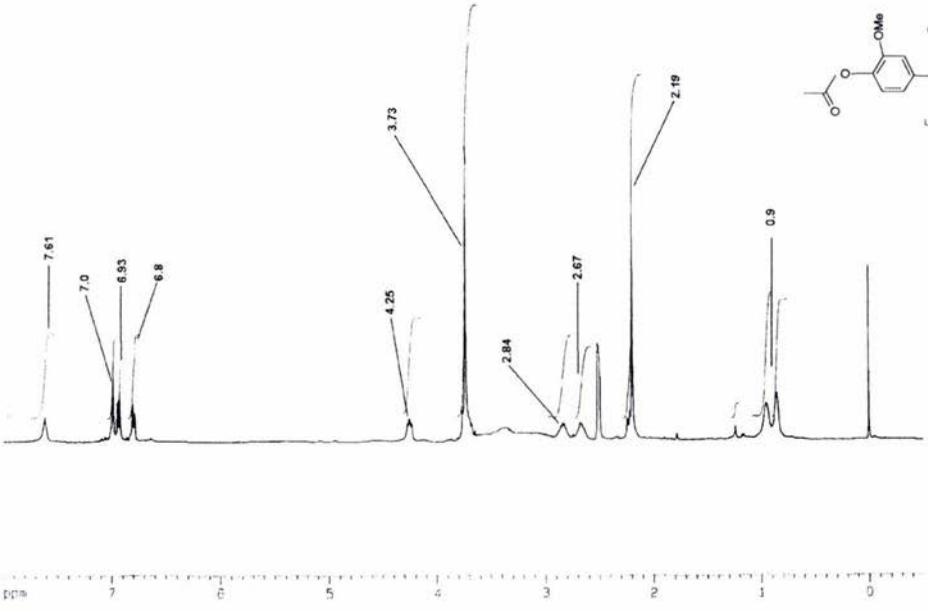


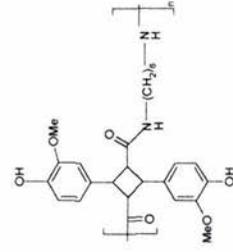
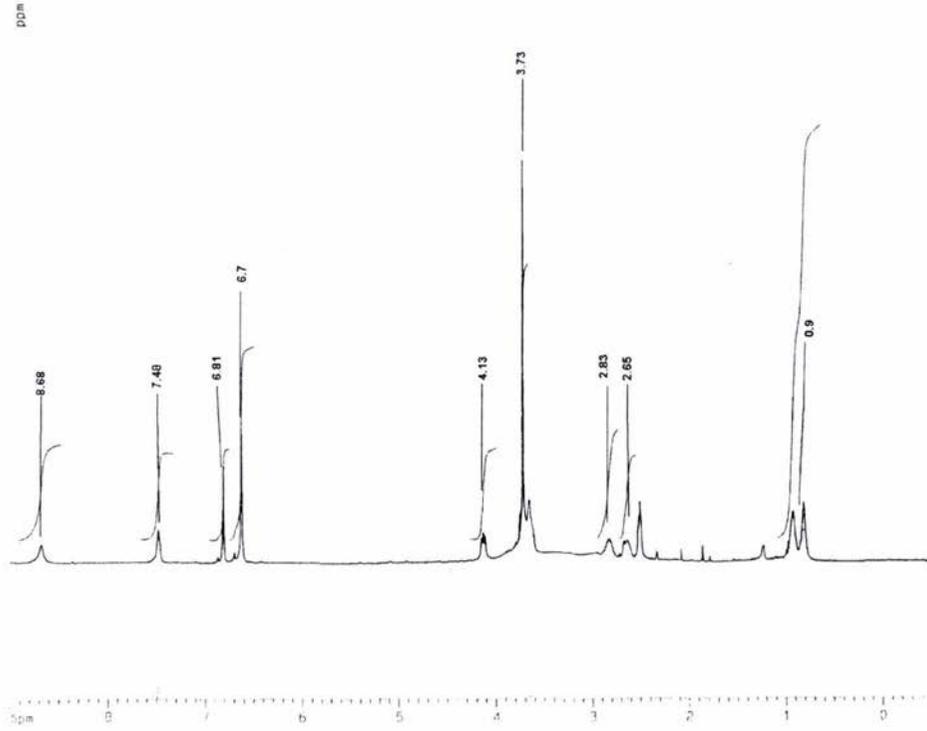
**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

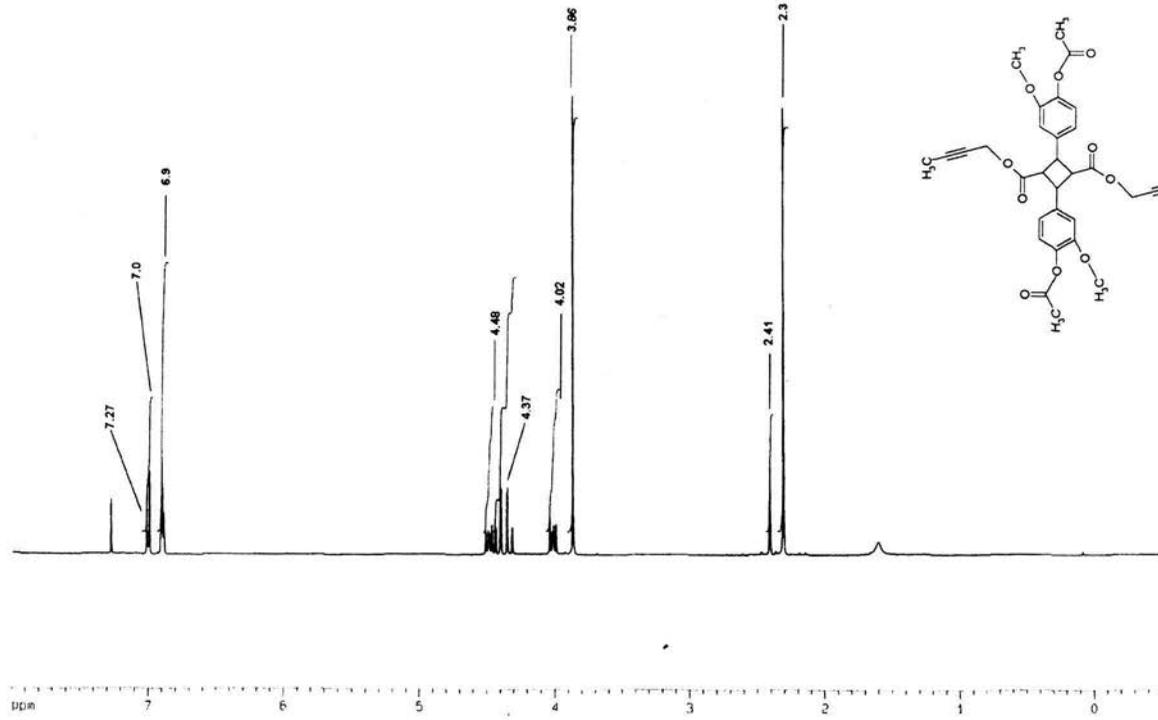




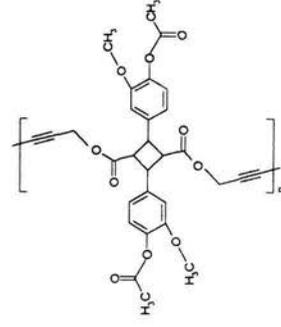
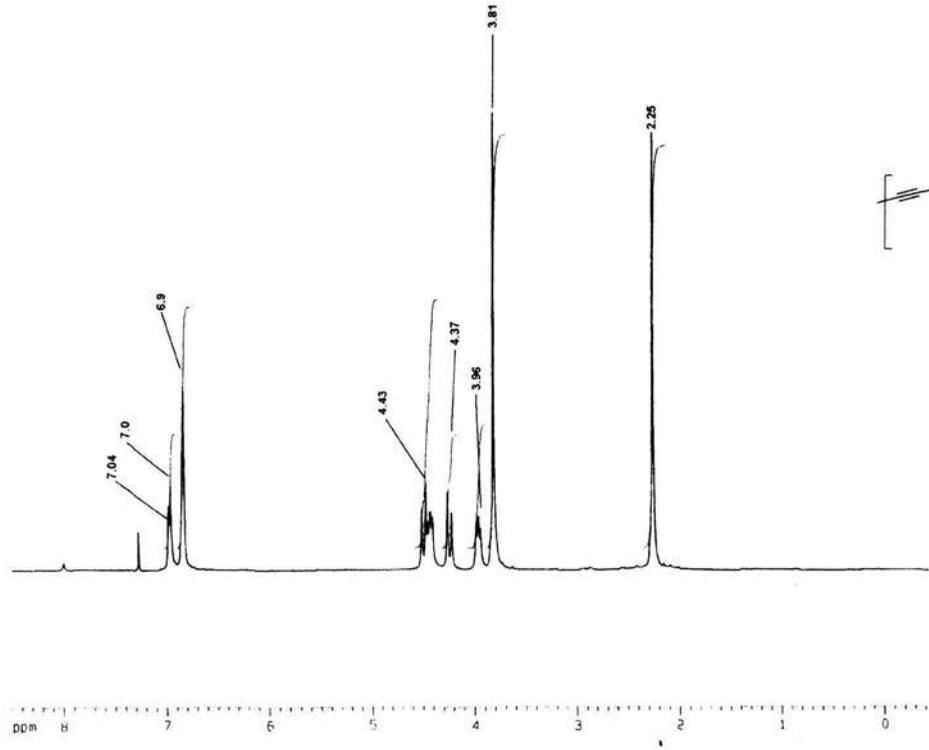
00\*

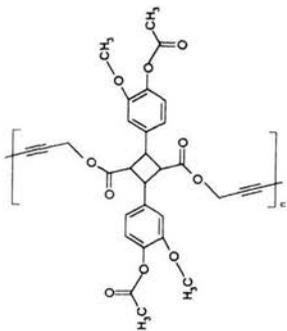
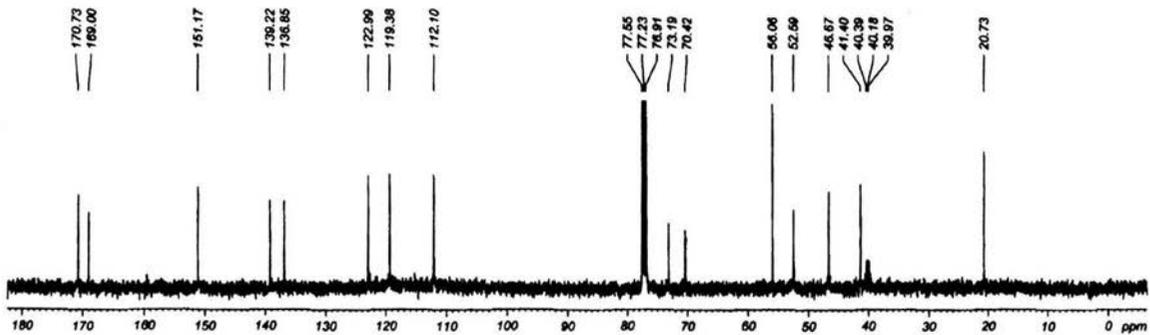






**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**





ppm

