

27
Zej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**POLIMERIZACION DEL BROMURO DE
DIMETILDIPROPARGIL AMONIO POR METALES
DE TRANSICION**

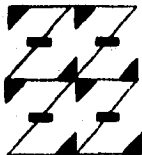
T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

JOSE JESUS NAVARRO DIAZ

**U.N.A.M.
FES
ZARAGOZA**



**LO JUBIAMOS
DE NUESTRA DEFESION**

DIRECTOR DE TESIS: DR. M. TLENKOPATCHEV

MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA**

OF/IQ/JU/082/006/96

**C. JOSE JESUS NAVARRO DIAZ
P R E S E N T E.**

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

PRESIDENTE: ING. JOSE ANTONIO GONZALEZ HERNANDEZ
VOCAL: DR. M. TLENKOPATCHEV
SECRETARIO: ING. MIGUEL ANGEL VARELA CEDILLO
SUPLENTE: ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
SUPLENTE: ING. LUIS MANUEL PEREZ PEREZ

**A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

México, D.F., 29 de abril de 1996


**ING. JOSÉ BENJAMÍN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA**

<Irm

A mis Padres.

RAMON NAVARRO VALADEZ

GUADALUPE DIAZ JUAREZ

Por toda la comprensión, cariño y apoyo que me han brindado; no solo por la educación sino por toda mi vida.

" MUCHAS GRACIAS ".

A mis Hermanos.

NORMA

MARIA DE LOS ANGELES

RAMON

VERONICA (Por el apoyo que pudo haberme brindado)

VERONICA

ANA GUADALUPE

MARTHA PATRICIA

GABRIELA ELOISA

Por que siempre conté con ustedes y ustedes siempre contarán conmigo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. M. A. Tienkopatchev por atinada asesoría de este trabajo y por todo lo que de él aprendí durante este tiempo.

Al Dr. Takechi Ogawa Murata por el apoyo para la realización de este trabajo.

Al Q. Miguel Angel Canseco Martínez por su ayuda en el trabajo de espectroscopía y análisis térmico, además por sus consejos que me sirvieron de apoyo.

A los Drs. Lioudmila y Sergei Fomine por su colaboración durante el desarrollo de este trabajo.

A los I.Q. Francisco Díaz Camacho, Edmundo Miranda Jaime y Carlos Sanchez Alvarado por haberme brindado su amistad.

A DGAPA por el apoyo económico brindado.

**Proyecto: " Estudios sobre compuestos acetilénicos para síntesis de polímeros
funcionales ". Con número de proyecto IN 100492. (1992- 1995).**

Responsable del proyecto: Dr. Takeshi Ogawa Murata.

A todas las personas que han formado parte de mi vida, jente con la que convivi y
que nunca olvidare a todos ustedes gracias ya que con su ayuda mi persona se ha fortalecido.

A mis AMIGOS.

Francisco Javier Rivera

Vicente Robles.

Esteban.

Leonardo Fuentes.

Y a todo el equipo del Real Zaragoza.

Enrique Martínez.

A los Cuñados.

Eduardo Juárez.

Abel López.

Juan López.

Gabriel Ruiz.

y a todos los demas.

**A la persona mas importante en mi
vida ya que si algo he logrado
se lo debo se lo devo a ella:**

Mi madre.

GUADALUPE DIAZ JUAREZ.

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I

1.1 Fundamentación del tema	2
1.2 Planteamiento del problema	2
1.3 Objetivos	3

CAPITULO II

GENERALIDADES.

2.1. Definición de polímeros.	5
2.2. Tipos de polímeros y polimerizaciones.	5
2.3. Mecanismos de polimerización.	6
2.4. Clasificación de polímeros	7
2.4.1. Polímeros lineales, ramificados y entrecruzados.	7
2.5. Tipos de polimerización.	8
2.5.1. Polimerización por coordinación.	8
2.5.2. Polimerización vía metatesis.	10
2.6. Alquinos.	11
2.6.1. Nomenclatura.	11
2.6.2. Acidéz de alquinos.	12
2.6.3. Propiedades físicas de los alquinos.	12
2.6.4. Preparación de los alquinos.	12
2.7. Espectroscopia.	14
2.7.1. Espectroscopia por Infrarrojo (I. R.).	14
2.7.2. Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear (R.M.N.).	16
2.7.3. Espectroscopia de Ultravioleta- visible (U.V. -vis)	18
2.8. Análisis térmico.	20

2.8.1. Análisis termogravimétrico (T.G.A.).	20
2.8.2. Calorimetría diferencial de barrido (D.S.C.).	20
2.9. Peso molecular.	21
2.9.1. Diferentes expresiones de peso molecular	21
2.9.1.1. Peso molecular promedio en número.	21
2.9.1.2. Peso molecular promedios en peso.	22
2.9.2. Determinación del peso molecular por medio de la viscosidad.	24
2.9.3. Viscosidad de soluciones.	24

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. Hipótesis de trabajo.	27
3.2. Material, equipo y reactivos.	27
3.3. Purificación de solventes y reactivos.	29
3.4. Síntesis del Bromuro de dimetildipropargil amonio.	30
3.5. Purificación del dimetildipropargil amonio.	30
3.6. Condiciones de polimerización.	31
3.6.1. Condiciones de polimerización por coordinación.	31
3.6.2. Condiciones de polimerización vía metátesis.	32
3.7. Polimerización.	32
3.8. Purificación de los polímeros.	33
3.9. Determinación de la viscosidad de los polímeros obtenidos.	33
3.10. Caracterización.	34
3.10.1. Caracterización por I.R.	34
3.10.2. Caracterización por R.M.N.	34
3.10.3. Caracterización por U.V.- vis.	34
3.10.4. Caracterización por rayos -X.	35
3.10.5. Caracterización por termoanálisis (T.G.A. y D.S.C.)	35

CAPITULO IV

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

4.1. Síntesis del monómero.	37
4.2. Caracterización del monómero.	37
4.3. Reacciones de polimerización.	43
4.4. Caracterización de los polímeros vía coordinación.	46
4.5. Caracterización de los polímeros vía metatesis.	65
4.6. Tabla de conductividad eléctrica.	76

CAPITULO V

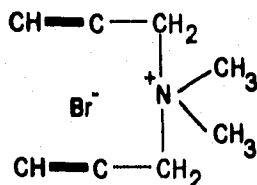
CONCLUSIONES

5.1. Conclusiones.	79
--------------------	----

BIBLIOGRAFIA	80
---------------------	-----------

RESUMEN

En este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis de un nuevo monómero bisacetilénico: el bromuro de dimetildipropargil amonio. El cual fue caracterizado empleando las técnicas de espectroscopía de infrarrojo, ultravioleta y resonancia magnética nuclear (^{13}C , ^1H), además el análisis térmico (T.G.A. y D.S.C.).



Este monómero fue polimerizado mediante dos grupos diferentes de catalizadores uno en base a paladio y rutenio [$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 y RuCl_3] y el otro en base a molibdeno y tungsteno [MoCl_5 y WCl_6] en combinación con algunos otros compuestos para formar complejos.

Los polímeros resultantes fueron caracterizados usando las mismas técnicas que para el monómero, y así poder establecer los posibles mecanismos de polimerización de acuerdo con la división anterior; lográndose la ciclopimerización del bromuro de dimetildipropargil amonio.

La importancia de este trabajo radica en la posibilidad de obtener polímeros con algunas propiedades importantes como son: la conductividad iónica, conductividad eléctrica y en elaboración de membranas.

INTRODUCCION ^{1,2,3,4,5,6}

Actualmente la polimerización de compuestos bisacetilénicos, ha llamado la atención enormemente debido a la posibilidad de obtener polímeros con propiedades de membrana y de conductividad eléctrica. En la polimerización de compuestos mono y bisacetilénicos se usaron iniciadores como el W y Mo; usando reacciones de polimerización tales como radicales libres, iónica, metatesis y coordinación obteniendo pesos moleculares bajos.

La primera polimerización que se hizo fue con el 1,6-heptadieno usando catalizadores tipo Ziegler -Natta en 1961, desde entonces a la fecha se han hecho varios trabajos sobre este tipo de compuestos utilizando basicamente metales de transición.

Yun-hi Kim, et al. polimerizó algunos dipropargil silanos usando catalizadores con base en metales de transición, donde los polímeros resultantes poseen estructuras cíclicas y buena estabilidad térmica.

Myo-Seon Jang, et al. al igual que los anteriores utilizó catalizadores en base a metales de transición para polimerizar el difenildipropargil metano y obteniendo como resultado polímeros conjugados de alto peso molecular $M_n = 1.8 \times 10^4$, solubles en hidrocarburos aromáticos, algunos éteres y cetonas.

Yeong-soon Gal, et al. ciclopimerizaron el dipropargil sulfóxido utilizando W, Mo y Pd; dando como resultado estructuras conjugadas.

Yuushuo Nakayama, et al. polimerizaron acetilenos monosustituídos con complejos del 2,6- dimetilfenóxido con metales de los grupos V y VI como catalizadores obteniendo polímeros con un alto peso molecular ($M_n = 2 \times 10^6$).

Hasta ahora se conoce poco sobre las reacciones de polimerización de compuestos bisacetilénicos, de ahí la necesidad de realizar trabajos como éste, el cual pretende desarrollar una investigación propia en este campo ya que existe la posibilidad de obtener materiales con propiedades de conductividad eléctrica.

En este trabajo se sintetiza un nuevo compuesto bisacetilénico con carácter iónico este es el bromuro de dimetildipropargil amonio. Para su polimerización se proponen una serie de catalizadores en base a compuestos de Mo, W, Ru y Pd; variando concentraciones, catalizador, solvente y temperatura de polimerización. Para su caracterización se utilizarán técnicas como infrarrojo (I.R.), resonancia magnética nuclear (R.M.N.), U.V.-Visible, rayos X y análisis térmico específicamente T.G.A. y D.S.C.

CAPITULO I

1.1.-Fundamentación de la elección del tema.

La estructura de los poliacetilenos ha atraído la atención recientemente, debido a la posibilidad de obtener compuestos con propiedades de conducción eléctrica. Se han reportado algunos trabajos de síntesis de poliacetilenos iónicos. por ejemplo: la polimerización espontánea de haluros de propargilos en presencia de piridina.

El mayor interés de los poliacetilenos y sus derivados surgió cuando Chiang y sus colaboradores transformaron un diacetileno en semiconductor mediante el dopado utilizando cloro, iodopentafluoruro de arsénico y bromo en régimen metálico. Desde entonces se ha estudiado gran número de catalizadores y reactivos en la polimerización de compuestos y derivados acetilénicos.

Tomando en cuenta lo anterior existe la posibilidad de sintetizar monómeros bisacetilénicos, que pueden dar origen a la formación de polímeros con propiedades como la conductividad eléctrica y propiedades ópticas no-lineales. Se sabe poco de la polimerización de compuestos bisacetilénicos iónicos. Por lo que es importante el estudio de la polimerización por diferentes catalizadores metálicos.

1.2 Planteamiento del problema.

Se han encontrado polímeros solubles en solventes polares partiendo de monómeros bisacetilénicos como: Para este monómero (bromuro de dimetildipropargil amonio) se estudiaron los mecanismos de polimerización, así como su estructura química (del monómero y de los polímeros obtenidos). Utilizando diferentes catalizadores: paladio, rutenio, molibdeno y tungsteno.

Para determinar la estructura tanto del monómero como del polímero; se utilizarán las siguientes técnicas de caracterización:

- Espectroscopia por infrarrojo (I.R.)
- Rayos X
- Resonancia Magnética nuclear (RMN)
- UV - vis.
- Análisis térmico (TGA y DSC)

1.3 Objetivos.

1.3.- Ciclopolymerizar el bromuro de dimetildipropargil amonio utilizando catalizadores en base a paladio, rutenio, molibdeno y tungsteno.

Para lograr este objetivo es necesario:

1.3.1.- Sintetizar el bromuro de dimetildipropargil amonio.

1.3.2.- Caracterizar el monómero y los polímeros obtenidos.

1.3.3.- Los polímeros resultantes deberán tener buena solubilidad en agua y algunos solventes polares como el dimetilsulfóxido (DMSO).

CAPITULO II GENERALIDADES

2.1 Definición de polímeros.

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a los eslabones que forman una cadena. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos dimensionales. La unidad que se repite del polímero se le llama monómero. A la reacción por medio de la cual se unen dichos monómeros se le conoce como reacción de polimerización.

2.2 Tipos de polímeros y polimerizaciones.

Durante el desarrollo de la ciencia de los polímeros, estos fueron clasificados primeramente por Carothers en 1929. Los dividió en dos grandes grupos, el primero de condensación-adición, y el segundo en etapa-cadena. El primer grupo se refiere a la composición o estructura de los polímeros y el segundo se basa en los mecanismos de polimerización.

Los polímeros de condensación son aquellos que se forman por monómeros polifuncionales que al reaccionar eliminan moléculas pequeñas como el agua, en cada paso. Un grupo funcional es la porción reactiva de una molécula. Por lo regular la reactividad es moderada y muchísimo menor a la de un radical libre; algunos grupos funcionales son:

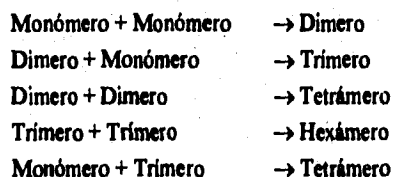
-COOH	grupo carboxilo.
-NH ₂	grupo amino.
-OH	grupo hidroxilo.
-CONH	grupo lactama.

Los polímeros por adición son aquellos formados por monómeros sin que exista la eliminación o pérdida de pequeñas moléculas; además que la polimerización se lleva a cabo con monómeros que contienen dobles enlaces entre sus carbonos (monómeros vinílicos). Estos reaccionan entre si dando como resultado el polímero que contiene la misma composición que el monómero. Al continuar el desarrollo de la ciencia de los polímeros se encontró que esta clasificación tiene algunas excepciones por lo que se realizaron otras clasificaciones en base a su estructura química. Estos reaccionan entre si dando como resultado el polímero que contiene la misma composición que el monómero. Al continuar el desarrollo de la ciencia de los polímeros se encontró que esta clasificación tiene algunas excepciones por lo que se realizaron otras clasificaciones en base a su estructura química.

2.3 Mecanismos de polimerización.

Las polimerizaciones se clasifican de acuerdo a su mecanismo de polimerización en polimerización por etapas y polimerización en cadena, donde la principal diferencia es el tiempo requerido para completar el crecimiento total de las moléculas del polímero.

a) Polimerización por etapas.- En este tipo de polimerización el tamaño de las moléculas poliméricas aumenta en una tasa lenta:



Este proceso se repite muchísimas veces de manera que las moléculas van creciendo hasta formar una macromolécula (polímero).

b) La polimerización en cadena.- Este tipo de polimerizaciones requieren de un iniciador es decir una sustancia capaz de comenzar la reacción; estas sustancias se caracterizan porque se pueden fragmentar formando radicales libres, que poseen un electrón impar que tiene una gran reactividad química, también pueden ser cationes o aniones. La polimerización comienza cuando el radical libre encuentra a una molécula de monómero, se adiciona a él, con lo que este radical se estabiliza, pero se ha formado un nuevo radical libre que debe aparear su electrón y lo hace adicionándose a otro monómero, este proceso continua hasta la formación de macroradicales libres que finalmente estos se pueden encontrar (es posible el encuentro con otro macroradical que no necesariamente sea del mismo tamaño o con un monómero). y terminar la reacción. La reacción en cadena se produce casi inmediatamente después de iniciar la reacción.

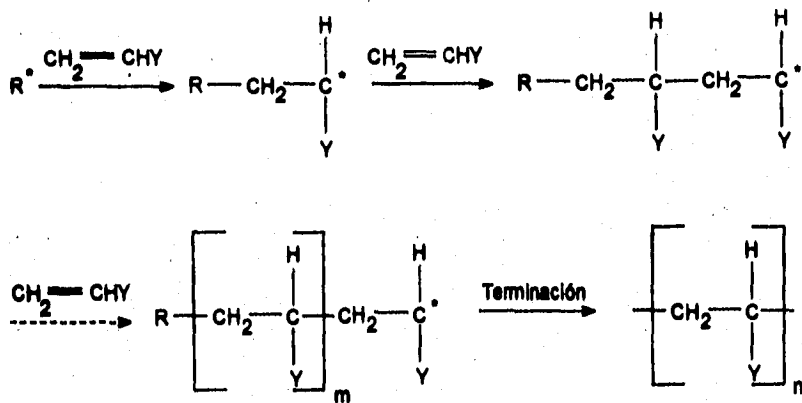


Figura 1 mecanismo de polimerización en cadena.

2.4 Clasificación de polímeros

2.4.1. Polímeros lineales, ramificados y entrecruzados.

Otra forma de clasificación de los polímeros es por su forma, es decir lineales, ramificados y entrecruzados, dependiendo de la estructura de cadena. Los polímeros en los que las moléculas de los monómeros se combinan en una extensión continua se denominan polímeros lineales (a).

Los polímeros ramificados son aquellos que contienen cadenas laterales de moléculas de monómeros naciendo en varios puntos de ramificación a lo largo de la cadena principal del polímero. Los polímeros ramificados pueden tener tanto cadenas largas como cortas (b) y (c) o dentricas (d); cuando se presentan ramificaciones demasiado largas estas pueden contener mas ramificaciones. La presencia de ramificaciones en una molécula polimérica determina muchas de sus propiedades; uno de las consecuencias mas importantes de la ramificación excesiva es la pérdida de la cristalinidad.

Cuando las moléculas del polímero se unen unas con otras se denominan polímeros entrecruzados o reticulado (e). El entrecruzamiento puede ocurrir durante el proceso de polimerización con el uso de monómeros apropiados. Los copolímeros reticulados también se pueden formar después de la polimerización por algunas reacciones químicas.

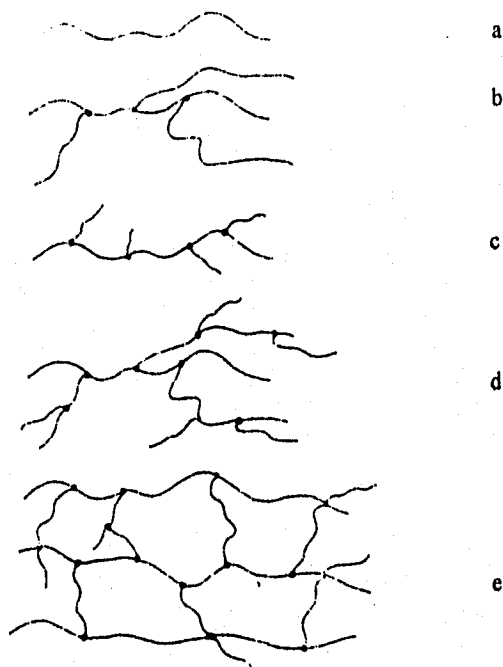


Figura 2 polimeros lineales a) ramificados b) c) y d) y reticulados e).

2.5 Tipos de polimerizaciones.

2.5.1 Polimerización por coordinación.

La polimerización por coordinación se inicio con los trabajos de Ziegler-Natta mientras desarrollaba nuevos iniciadores para la polimerización. Estos iniciadores son complejos formados por un compuesto organometálico o hidruro de metal de los grupos I-III- de la tabla periódica con un haluro u otro metal de transición de los grupos IV a VIII. Algunos compuestos utilizados son: trietilaluminio, cloruro de trietilaluminio, tricloruro de titanio, tricloruro de vanadio y el dicloruro de ciclopentadienil titanio entre otros; el más común de estos es la combinación del trietilaluminio y el tetracloruro de titanio.

En general este tipo de catalizadores, son insolubles en la mezcla reaccionante. Sin embargo se requieren concentraciones de catalizador muy pequeñas. En ocasiones la insolubilidad del catalizador, impide obtener datos cinéticos reproducibles, por lo tanto, la mayoría de los esquemas cinéticos propuestos son aproximados.

Este tipo de polimerización se considera como una polimerización en cadena en la cual el centro reactivo puede ser:

- 1.- Enlace metal-carbono (M-C), para el caso de una polimerización Ziegler-Natta.
- 2.- Enlace metal-carbono (M=C), cuando la polimerización es por vía metatesis.
- 3.- Algunos complejos II.

Los catalizadores (compuestos de coordinación) tienen dos funciones en el proceso de polimerización: el primero es promover las especies iniciadoras de la polimerización (centro reactivo) y el segundo lugar la parte metálica del catalizador que tiene propiedades coordinantes únicos, que dan lugar a la formación de las especies en propagación.

El mecanismo general de polimerización vía Ziegler-Natta indica que el monómero se orienta por coordinación con el metal a la cadena polimérica durante la adición a). Después, el enlace de coordinación entre el iniciador y la cadena de propagación se rompe al mismo tiempo que se forman los enlaces entre la parte terminal de la cadena y la nueva unidad monomérica y entre esta unidad y el fragmento del iniciador b). La propagación procede a través de un estado de transición cíclico de cuatro miembros debido a la inserción de monómero entre el iniciador y la parte terminal de la cadena en propagación. Lo anterior se muestra en la figura 3.

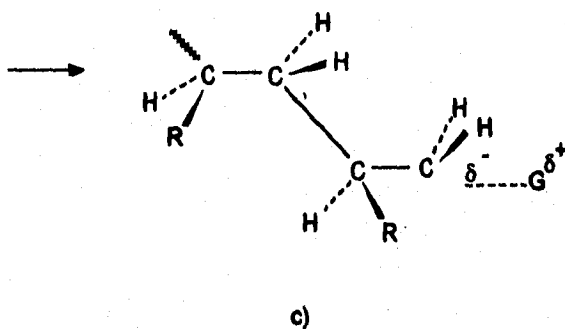
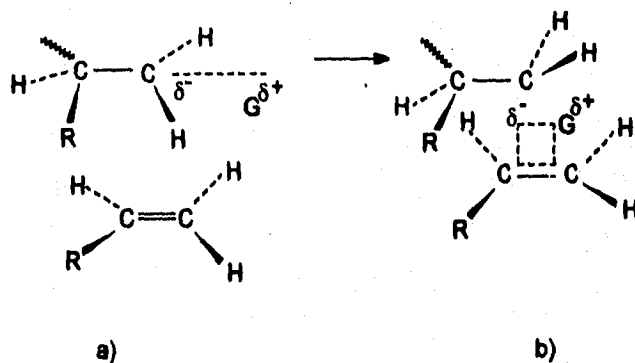


Figura 3 mecanismo de polimerización por coordinación.

2.5.2 Polimerización vía metatesis.

El mecanismo de polimerización por vía metatesis se lleva a cabo: primeramente, la orientación por coordinación del monómero con el metal del catalizador a). Posteriormente se rompe el enlace π en el catalizador y un enlace π del monómero, al tiempo que se forman los enlaces σ entre el metal y uno de los carbonos y entre el carbono del centro reactivo y el otro carbono; creándose un ciclo de cuatro miembros b). Por último el anillo se abre de manera concertada regenerándose el centro reactivo c); lo anterior se muestra en la figura 4

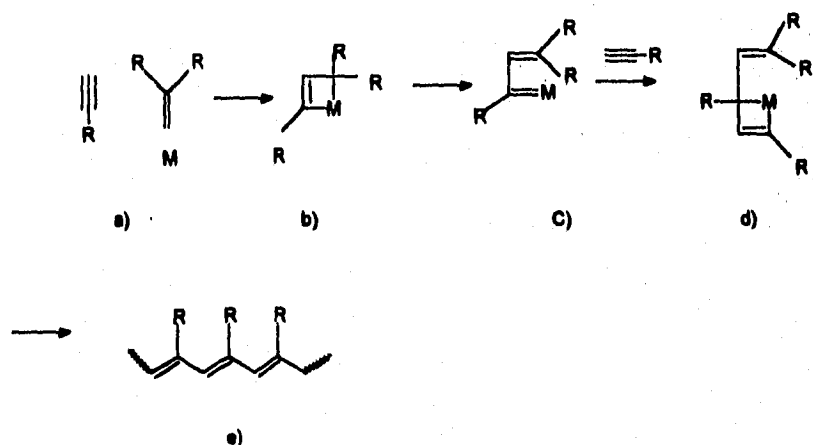


figura 4 mecanismo de polimerización via metatesis

2.6 Alquinos.

Los alquinos son hidrocarburos que contienen triples enlaces; también se les conoce como compuestos acetilénicos ya que el más sencillo de estos es el acetileno $\text{HC} \equiv \text{CH}$.

2.6.1. Nomenclatura.

La nomenclatura IUPAQ para los alquinos es similar que para los alquenos y alcanos pero se cambia la terminación por -INO; usándose un prefijo numeral para señalar la posición del triple enlace. Excepto cuando existe algún grupo funcional con prioridad en cuanto a nomenclatura, en este caso se numera de modo que el triple enlace tenga el número más bajo.

Otra forma de nombrar a los alquinos es considerándolos derivados del acetileno que se considera como base ($\text{CH} \equiv \text{CH}$), por reemplazo de uno o ambos átomos de hidrogeno por grupos alquilo por, se acostumbra utilizar la nomenclatura común para compuestos sencillo y la IUPAQ para compuestos complicados por ejemplo:

	$\text{H-C} \equiv \text{C-C}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{-C} \equiv \text{CCH}_2\text{-CH}_3$
Común	Etilacetileno.	Etil-metil-acetileno.
IUPAQ	1-butino	2-pentino.

2.6.2 Acidez de los alquinos.

La acidez según Bronsted y Lowry se considera como de la tendencia de un compuesto a perder un ion hidrógeno. Los compuestos que tienen mayor acidez son los que tienen hidrógeno unido a un elemento bastante electronegativo como el O, N, S y halógenos.

El enlace que sujeta al hidrógeno es polar por lo que el hidrógeno es relativamente positivo y puede separarse en forma de catión.

Un carbono con triple enlace se comporta de forma electronegativa. Como consecuencia un hidrógeno unido a un carbono con triple enlace terminal exhibe una acidez apreciable.

Los alquinos no son ácidos fuertes pero sí más que el amoníaco:



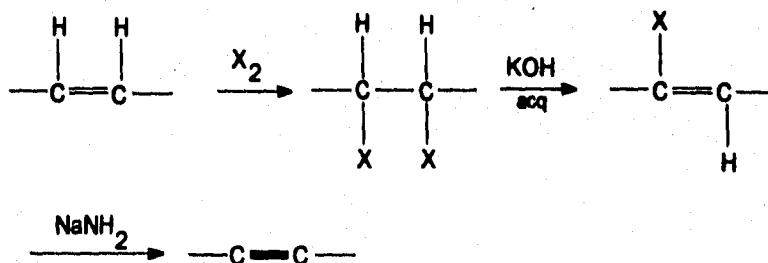
2.6.3. Propiedades físicas de los alquinos.

Las propiedades físicas de los alquinos (no las químicas) son similares a las de los alcanos y alquenos: Son insolubles en agua pero muy solubles en solventes orgánicos como éter, benceno, tetracloruro de carbono. Son menos densos que el agua, los puntos de ebullición de una serie homóloga presentan el aumento usual con el aumento de carbonos (aproximadamente 30 °C por grupo CH).

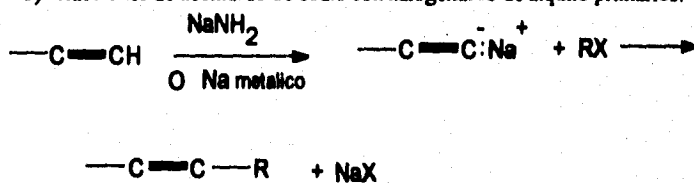
2.6.4 Preparación de los alquinos.

Existen varias formas para la preparación de los alquinos a continuación se presentan algunas maneras de preparación.

a) Deshidrohalogenación de dihalogenuros de alquilo:

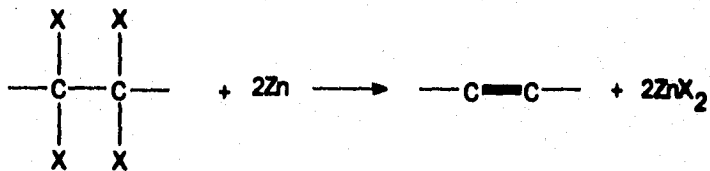


b) Reacciones de acetiluros de sodio con halogenuros de alquilo primarios:



R debe de ser primaria.

c) Deshalogenación de tetrahalogenuros.



2.7 Espectroscopía.

Espectroscopía es el estudio de las interacciones entre la energía radiante y la materia. La radiación electromagnética se divide en varias regiones: ondas de radio, microondas, infrarroja, visible, ultravioleta, rayos X, rayos gama (γ) y rayos cósmicos; mientras la longitud de onda crece la energía decrece. Por lo tanto la energía en la región del infrarrojo es mucho menor a la de los rayos cósmicos.

El espectro obtenido de la interacción de un compuesto con cada región del espectro electromagnético proporciona cierta información particular de ese compuesto.

2.7.1. Espectroscopía en Infrarrojo.

Una molécula esta constantemente vibrando; pero siempre en niveles de energía cuantificados y específicos. Si se considera a los átomos de una molécula como si fueran bolas conectadas entre sí por muelles flexibles, presentan varios tipos de vibraciones por ejemplo: de tensión y de alargamiento entre otras.

Las energías de tensión entre las moléculas que corresponden a una radiación infrarroja comprenden de 1200 a 4000 cm^{-1} . En esta región del espectro de infrarrojo es de gran utilidad para detectar la presencia de grupos funcionales (región de grupos funcionales).

Si en un espectro de IR aparece una señal es casi seguro la existencia de algún grupo funcional, en cambio si no existe señal esto indica la inexistencia de un determinado grupo funcional.

La región del IR de frecuencias inferiores a 1600 cm^{-1} , por lo general muestra gran cantidad de bandas (algunas corresponden a enlaces sencillos característicos) que representan deformaciones moleculares es decir combinaciones de varios tipos de vibraciones. Sin embargo el conjunto de señales es también de gran utilidad debido a que estas bandas representan solo a un compuesto, es como la huella digital para este. Es muy improbable que dos compuestos tengan las mismas bandas en la región de 1600 cm^{-1} ; por lo que solo la coincidencia exacta de dos espectros distintos (en la parte de la huella digital y en la de grupos funcionales) permite concluir que se trata del mismo compuesto.

Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, provoca un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados. Esta energía se disipa posteriormente en forma de calor, cuando regresa a su estado basal. La exacta longitud de onda a la que cierto tipo de enlace presenta absorción depende del tipo de vibración de este enlace. Por lo que diferentes tipos de enlace absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda; el enlace por ejemplo del C=C tiene una longitud de onda entre 1640-1680 cm^{-1} y el enlace C-N de 2210-2260 cm^{-1} ; a continuación se muestra una tabla donde se presentan algunas de las vibraciones más características para algunos grupos funcionales.

Enlace	Tipo de compuesto	Rango de frecuencia, cm^{-1}
C-H	Alcanos	2850-2960 1350-1470
C-H	Alquenos	3020-3080 675-1000
C-H	Anillos aromáticos	3000-3100 675-870
C-H	Alquinos	3300
C=C	Alquenos	1640-1680
C≡C	Alquinos	2100-2260
C≡C	Anillos aromáticos	1500, 1600
C-O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1080-1300
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760
O-H	Alcoholes monómeros, fenoles	3610-3640
	Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles	3200-3600
	Ácidos carboxílicos	2500-3000
N-H	Aminas	3300-3500
C-N	Aminas	1180-1360
C≡N	Nitrilos	2210-2260
NO ₂	Compuestos nitro	1515-1560 1345-1385

Tabla 1 Frecuencias características de absorción infrarroja.

2.7.2. Espectroscopía por resonancia magnética nuclear.

La espectroscopía de infrarrojo proporciona información acerca de los grupos funcionales que contiene un compuesto determinado pero poca información sobre la parte hidrocarbonada de la misma. La resonancia magnética nuclear llena ese hueco, dando información sobre la situación relativa de los átomos de hidrógeno y de carbono en el compuesto estudiado.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear solo se puede llevar a cabo con núcleos que posean momento magnético como son H, B, C, N, F, P, etcétera; o bien masa par pero número atómico impar como el H, B, N, etc. pero algunos núcleos a pesar de cumplir con los requisitos no presentan el fenómeno de resonancia, por ejemplo de los halógenos sólo el flúor. Los núcleos más utilizados son los del carbono y del hidrógeno debido a que son los que proporcionan más información acerca de la estructura de las moléculas orgánicas. Un espectro de resonancia magnética nuclear mide la absorción de energía de una molécula en la región de frecuencias de radio.

Un campo magnético uniforme aplicado sobre un núcleo, H_0 , dicho núcleo puede orientarse de algunas maneras relacionadas con una cantidad llamada número de spin. Para el protón del hidrógeno el número de spin es $1/2$; el número de orientaciones que puede tener un núcleo en un campo aplicado es $2I + 1$; es decir que para el protón se pueden asumir dos orientaciones de spin. Estas orientaciones están alineadas con el campo aplicado u opuestas al mismo.

Si se consideran estas orientaciones en términos de un imán de barra, la orientación alineada representa una configuración del imán en la que sus polos están opuestos a los del campo externo, mientras que la posición alineada es cuando los polos están en las mismas posiciones del campo aplicado. Se necesita energía para cambiar el imán de barra a una posición favorecida por su orientación con un campo externo, a otra posición en la cual hay oposición al campo magnético. La transición del protón es lo que da lugar al fenómeno de resonancia magnética nuclear.

Con lo expuesto anteriormente se podía concluir que a una determinada radio frecuencia los protones de cierto tipo, producirían resonancia con el mismo valor de H_0 ; pero esto no ocurre, ya que la posición de resonancia de un protón depende del medio químico que lo rodea. Por ejemplo la posición de resonancia de los protones del agua es diferente a los protones del amoníaco.

Los electrones sometidos a la influencia de un campo magnético intenso circulan alrededor del núcleo induciendo su propio campo opuesto al aplicado. Este efecto, se llama, protección diamagnética, y se requiere que se aplique una energía adicional para lograr las condiciones de resonancia de los núcleos de hidrógeno en los compuestos orgánicos.

La diferencia de la posición de absorción de un cierto protón de una muestra y la posición del protón de referencia, se llama desplazamiento químico. Estos desplazamientos son independientes del campo aplicado y del equipo utilizado.

Por lo regular el patrón estándar es el tetrametilsilano (TMS):

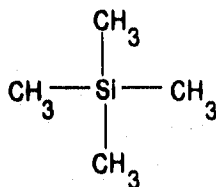


Figura 5 Estructura química del tetrametil silano.

Para el tetrametilsilano todos los protones son equivalentes tanto química como magnéticamente, todos están protegidos de la misma forma por el medio circundante y dan una señal de absorción muy definida para los protones. Esta absorción arbitrariamente se toma como 0.000 ppm.

Espectro de R.M.N.

La forma más adecuada para analizar una muestra por este método es manteniendo la frecuencia de la radiación constante y variar la intensidad del campo magnético. El espectro obtenido muestra diferentes picos de absorción que indican el ambiente de los protones y que dan información sobre la estructura de la molecular. Las partes que forman un espectro de R.M.N. son:

- 1.- El número de señales, que nos da información de cuantos tipos de protones diferentes existen en la molécula analizada.
- 2.- La posición de las señales, que indican el ambiente electrónico en el que se encuentra el protón.
- 3.- La intensidad de las señales, que indica el número de protones de cada tipo.
- 4.- El desdoblamiento de una señal en varios picos, que nos muestra el entorno del protón con respecto a los protones vecinos.

Existen dos zonas en este tipo de espectros uno es el llamado campo bajo en esta el spin se invierte con facilidad, lo que implica baja energía del campo magnético y se encuentra a la izquierda del espectro; en el campo alto para invertir el spin se necesita mayor energía y se encuentra a la derecha del espectro.

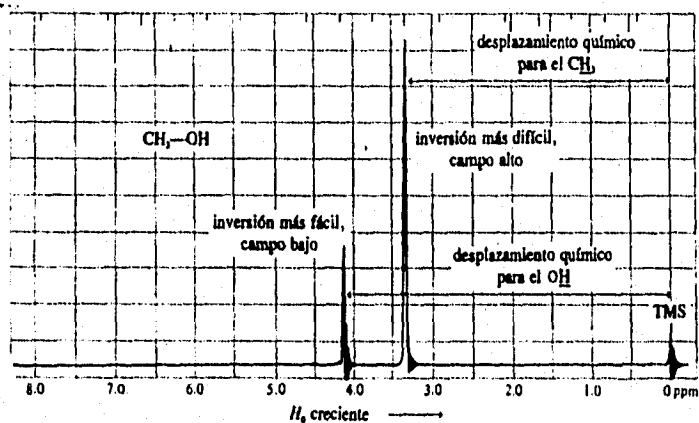


Figura 6 espectro de R.M.N. del metanol.

2.7.3. Espectros de ultravioleta.

Cuando la radiación electromagnética de las regiones ultravioleta y visible atraviesa un compuesto que posee enlaces múltiples, parte de la misma la absorbe usualmente la sustancia.

La cantidad de radiación absorbida depende de la longitud de onda y de la estructura del compuesto. La absorción de radiación la ocasiona la sustracción de energía del haz lumínico cuando los electrones de los orbitales de baja energía son excitados para ascender a orbitales de mayor energía.

El espectro de ultravioleta está formado por una gráfica de la longitud de onda en función de la intensidad de absorción ya sea contra absorbancia o transmitancia.

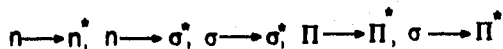
Las longitudes de onda en la región ultravioleta generalmente se indican en nanómetros.

La molécula puede absorber un cuanto de radiación de microondas (alrededor de 1 cal/mol.) y cambiar de un estado rotacional a otro. Las energías necesarias para estas transiciones electrónicas son de la magnitud de las fuerzas de enlace, ya que los electrones son los de valencia. En otras palabras, la energía de los cuantos de luz en esta región del espectro electromagnético es suficiente para excitar un electrón de su estado de enlace a otro de antienlace.

La energía total de una molécula es la suma de su energía electrónica o de unión, su energía vibracional y su energía rotacional. La energía absorbida en la región ultravioleta produce cambios en la región electrónica de la molécula que resulta de las transiciones de los electrones de valencia en la molécula. Estas transiciones consisten en la excitación de un electrón desde un orbital molecular lleno al siguiente orbital de energía mayor.

La energía absorbida depende de la diferencia entre la energía del estado básico y el excitado; cuanto mayor es la diferencia de energía, mayor la longitud de onda de absorción. El exceso de energía en el estado excitado puede dar por resultado la desasociación o ionización de la molécula o se puede volver en forma de calor o luz. El desprendimiento de energía en forma de luz da por resultado la fluorescencia o la fosforescencia.

Las transiciones que pueden ocurrir son:



Las principales características de una banda de absorción son la posición y la intensidad. La posición de la absorción corresponde a la longitud de onda de la radiación cuya energía es igual a la requerida para la transición electrónica. La intensidad de absorción depende básicamente de dos factores: la probabilidad de interacción entre la energía de radiación y el sistema electrónico para elevar el estado básico a un estado excitado, así como la polaridad del estado excitado.

2.8. Análisis térmico.

Se le llama análisis térmico al grupo de técnicas con las que se pueden determinar los cambios en las propiedades físicas de una sustancia, en función de la temperatura.

Anteriormente se utilizaban calorímetros adiabáticos, para las medidas de calores específicos y entalpías de transición; actualmente se utilizan analizadores de caracterización térmica utilizando solo una pequeña cantidad de muestra.

2.8.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

Esta técnica de análisis mide la cantidad y el cambio en peso de una sustancia con respecto al tiempo y/o a la temperatura en una atmósfera controlada. Para este tipo de análisis se utiliza una balanza muy sensible, que sigue los cambios del peso de la muestra en función de la temperatura principalmente. Esta técnica es utilizada para determinar de forma precisa, transiciones que sufre el material con respecto a la temperatura, es decir la estabilidad térmica de ese material, por lo que es posible obtener información sobre el compuesto en cuestión sobre su posible estructura así como su descomposición u oxidación o transformación.

2.8.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Con esta técnica se determina la diferencia de energía recibida en una muestra con respecto a una referencia, en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante.

Con esta técnica se puede conocer: La pureza de un compuesto (si ya es conocido), punto de fusión, transición vítrea, temperatura de descomposición.

En el análisis térmico existen otras técnicas como son el análisis termomecánico (TMA), análisis térmico diferencial (DTA), entre otros. Para este trabajo sólo se utilizaron el TGA y el DSC.

2.9 Peso molecular.

El peso molecular en un polímero es muy importante ya que algunas de las propiedades dependen de este. Cuando se habla de peso molecular de un polímero, es diferente al concepto de peso molecular de una molécula simple; el peso molecular de un polímero se refiere al peso molecular promedio ya que los estos compuestos son polidispersos o heterogéneos con respecto a su tamaño molecular. La razón de la polidispersidad del los polímeros se debe a las variaciones estadísticas que se presentan en las reacciones de polimerización.

Para la determinación del peso molecular se conocen varios métodos basados en propiedades coligativas, propiedades ópticas, propiedades de transporte (mediante la viscosidad) y otros.

2.9.1 Diferentes expresiones de peso molecular.

2.9.1.1. Promedio en número.

Un conjunto heterogéneo de macromoléculas se puede caracterizar, calculando el promedio en número de sus tamaños, de manera que el grado de polimerización promedio en número DP_n puede definirse como la relación del número total de unidades monoméricas presentes con respecto al número total de macromoléculas.

$$\overline{DP} = \frac{\sum Ni}{\sum Ni}$$

Ecuación 1

Esta fórmula se puede escribir como:

$$\overline{DP}_n = \sum i (N_i / \sum N_i)$$

Ecuación 2

Reemplazando N_i por W_i/w_i se obtiene una expresión en función de cada una de las especies:

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum W_i}{\sum N_i}$$

Ecuación 3

la suma se extiende a todas las especies.

De manera análoga se define el peso molecular promedio en número:

$$M_n = M_0 \overline{DP}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum M_i \left(\frac{N_i}{\sum N_i} \right)$$

Ecuación 4

Esto es igual a la suma de los pesos moleculares de las diferentes especies presentes, estando cada una afectada por el coeficiente $N_i/\sum N_i$; conviene hacer notar que $N_i M_i = \sum W_i$ representa el peso total del compuesto macromolecular. Por lo tanto el peso molecular en número es igual al coeficiente del peso total de la muestra por el número de macromoléculas que contiene. Los valores promedio en número son muy sensibles a la presencia de pequeñas cantidades de macromoléculas de peso pequeño.

Experimentalmente, los promedios en número se calculan con ayuda de métodos que permiten contar las moléculas en una masa de composición macromolecular conocida; como la ebulloscopia, osmometría, o de valoración de grupos terminales de las cadenas macromoleculares.

2.9.1.2. Promedio en peso.

Se define el grado de polimerización promedio en peso como la suma de los grados de polimerización de las diferentes especies presentes, estando cada una afectada por el coeficiente $W_i/\sum W_i$ igual a la relación en peso de la especie total de la muestra.

$$\overline{DP}_n = \sum_i \left[\frac{W_i}{\sum_i W_i} \right]$$

5

Ecuación 5

Lo que se expresa en función del número de macromoléculas de cada especie.

$$\overline{DP}_w = \left[\frac{\sum_i i^2 N_i}{\sum_i i N_i} \right]$$

Ecuación 6

Se tiene incluso para el peso molecular promedio en peso:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Ecuación 7

$$\overline{M}_w = \sum_i M_i \left[\frac{W_i}{\sum_i W_i} \right]$$

Ecuación 8

En las ecuaciones 6 y 7 las magnitudes moleculares se encuentran al cuadrado, y al contrario de lo que pasa con los promedios en número, ahora son las macromoléculas de elevado peso molecular las que tienen una influencia predominante.

Las medidas de difusión de la luz de soluciones macromoleculares dan estos valores de M_w y DP_w .

2.9.2. Determinación del peso molecular por medio de la viscosidad, M_v .

Este método se enfoca a soluciones que contienen moléculas de gran tamaño, y se define por:

$$\bar{M}_v = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a}$$

Ecuación 9

donde a es una constante.

La viscosidad y el peso molecular son iguales cuando a es uno. M_v es menor que M_w para la mayoría de los polímeros y a por lo regular se encuentra en un rango de 0.5 a 0.9, M_v es más cercano a M_w que a M_n . El valor de a depende de el volumen hidrodinámico del polímero y el volumen efectivo de las moléculas solvatadas del polímero en solución variando en función del polímero, del solvente y la temperatura.

2.9.2.1. Viscosidad de soluciones.

La viscosidad de una disolución diluida de polímero es mayor que la del disolvente puro. Este incremento en la viscosidad depende en gran medida de la temperatura, la naturaleza del disolvente, el tipo de polímero, la concentración de este en solución así como de el tamaño de la macromolécula, esta última nos permite determinar un peso molecular promedio para la disolución viscosa.

Este método de viscosimetría es muy utilizado debido a su gran aproximación en la determinación de peso molecular, la rapidez de su realización y su bajo costo.

Este método no se eliminan las interacciones existentes entre las moléculas del polímero y las moléculas del solvente y para estudiar éste efecto se realiza un análisis de flujo laminar en una partícula mediante la siguiente ecuación:

$$1/c(\eta - \eta_0) = 2.5LV/M$$

Ecuación 10

donde:

η y η_0 , representan las viscosidades de la solución y del líquido respectivamente.

L, número de Avogrado

M peso molecular.

C, la concentración de g/cm^3 .

V, el volumen equivalente de una molécula saturada.

La parte izquierda de la ecuación representa la contribución del soluto a la viscosidad de la solución, la parte dentro del paréntesis es el incremento de la viscosidad debida al solvente. El termino C compensa los efectos de la concentración del polímero. El efecto de la concentración de un polímero puede ser eliminado cuando la solución esta muy diluida. Por tal razón la viscosidad se mide a concentraciones bajas y estos datos son utilizados para extrapolar el lado izquierdo de la ecuación anterior a concentraciones cero.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} 1/c(\eta - \eta_0) = \lim_{c \rightarrow 0} 2.5LV/M$$

Ecuación 11

donde el termino $[\eta]$ es llamado viscosidad intrínseca e indica la contribución del soluto polimérico a la diferencia entre viscosidad del solvente y de la muestra.

Parte experimental.

En este capítulo se muestra el desarrollo experimental que se siguió para la síntesis del monómero y encontrar las condiciones de polimerización para este, además de las técnicas de caracterización que se usaron para el monómero y los polímeros obtenidos.

3.1.- Hipótesis de trabajo.

Para la polimerización de monómeros bisacetilénicos actualmente se conocen dos tipos de mecanismos de reacción: por Zigler-Natta, y vía metatesis, pero los resultados no han sido tan satisfactorios ya que los polímeros obtenidos no son solubles en disolventes polares además de mostrar un bajo peso molecular. Este trabajo propone la polimerización de un compuesto bisacetilénico, el bromuro de diacetildipropargil amonio (BDMDPA) utilizando catalizadores a base de metales de transición tales como Mo, W, Ru y Pd; con lo cual se espera obtener polímeros con propiedades de conductividad iónica y eléctrica. En los experimentos se fueron variando las condiciones de polimerización tales como el tipo de catalizadores, concentraciones monómero-catalizador, temperatura de polimerización y disolventes, se espera que los polímeros resultantes tengan buena solubilidad en agua y disolventes polares tales como el DMSO y el metanol; además de obtener polímeros cíclicos.

3.2.- Material equipo y reactivos.

- 3 matraz bola de 500 ml.
- 3 matraz bola de 100 ml.
- 6 vaso de precipitado de 250 ml.
- 2 vaso de precipitado de 100 ml.
- 2 matraz kitazato de 500 ml.
- c.s. tubos de ensaye.
- 3 pipetas graduadas de 10 ml.
- c.s. pipetas paster.
- 1 equipo para destilación.
- 1 jeringa de 50 ml.
- 1 jeringa de 2 ml.
- 1 jeringa de 1 ml.
- c.s. agujas para jeringas.
- 2 trampas para vacío.

1 termómetro esmerilado de -20 a 250 C
1 termómetro de -20 a 250 C .
2 vasos Dewar de 1 lt.
1 vaso Dewar de 2 lt.
3 parrillas de calentamiento.
3 baños de aceite para calentamiento.
c.s. agitadores magnéticos.
1 gradilla.
2 espátulas.
c.s. tapones de hule de varios tamaños.
c.s. manguera látex.
c.s. papel filtro.
c.s. tubos para R.M.N.
c.s. frascos para almacenar muestras.
c.s.* cantidad suficiente.

- Bromuro de propargilo en solución al 80 %
- 1 Dimetilamino-2- propino.
- Hidruro de calcio.
- Tolueno.
- Dimetil sulfoxido.
- Dimetil formamida.
- Isopropanol
- Metanol.
- Alcohol etílico.
- Acetona.
- T.H.F.
- Agua.
- Sílica gel con indicador.
- Nitrógeno gas.
- Nitrógeno líquido.
- Catalizadores con un 99 % de pureza.
- Solventes deuterados para R.M.N.:
 - DMSO-d.
 - ACETONA-d.
 - METANOL-d.

- Bomba para vacío.
- 1 Balanza.
- 1 Horno de secado.
- 1 Cámara de vacío.
- Espectrómetro de infrarrojo Nicolet FT-IR 510P.
- Espectrómetro de UV-Visible Shimadzu-UV-260
- Equipo para R.M.N. 200 Mhz modelo Gemini 200
- Equipo para rayos X.
- Equipo para D.S.C. y T.G.A.
- *C.S. Cantidad suficiente

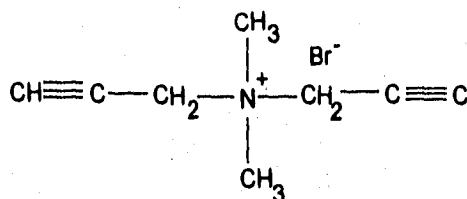
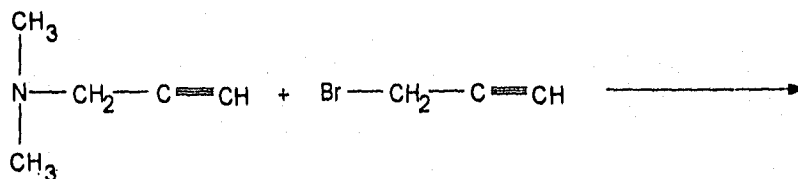
3.3. Purificación de solventes y reactivos.

La purificación de solventes y reactivos se llevó de la siguiente manera:

- a) Agua.- Se purificó mediante tres destilaciones simples, además de haber utilizado agua desionizada.
- b) Metanol.- Se purificó mediante tres destilaciones simples.
- c) Isopropanol.- Se purificó mediante dos destilaciones simples.
- d) Dimetil sulfóxido.- Se purificó mediante destilación a vacío, utilizando CaH (hidruro de calcio) como desecante.
- e) Tetrahidrofurano.- Se purificó mediante destilación a vacío usando CaH como desecante.
- f) Tolueno.- Este solvente se utilizó sin ningún método de purificación por ser grado anhidro.
- g) 1-Dimetilamino-2-propino.- Este reactivo no fue purificado por ser de alta pureza.
- h) Bromuro de propargilo.- Este reactivo no fue purificado.

3.4. Síntesis del bromuro de dimetildipropargil amonio.

La síntesis de este compuesto se llevó a partir de 1-dimetilamino-2-propino y el bromuro de propargilo en una relación molar de 1:1 con un exceso del bromuro de propargilo



Para la reacción se utilizó un matraz balón de 500 ml, se mezclaron los reactivos en una relación estequiométrica 1:1, adicionando antes 300 ml de tolueno como medio de reacción; primero se agregó la amina, después el tolueno y finalmente se adiciono lentamente el bromuro de propargilo, manteniendo una agitación constante por veinticuatro horas. Al terminar el tiempo señalado se detuvo la reacción y finalmente el compuesto resultante se filtro a vacío en un embudo buchner y un matraz quitazato.

3.5 Purificación del monómero.

Para la purificación del monómero se hicieron pruebas de solubilidad con varios disolventes tanto a temperatura ambiente como en caliente en un tubo de ensaye siendo el isopropanol el disolvente elegido; con el cual se llevo a cabo una recristalización, para esto se utilizaron dos métodos por recristalización normal y otro utilizando un poco de carbón activado para eliminar las impurezas (se agregó el carbón activado y se continuo la

agitación por dos minutos a la temperatura de ebullición del solvente). Por la recristalización sencilla se repitió tres veces, mientras que por el segundo método solo se realizó una vez; obteniéndose la misma pureza en las dos formas (cristales de color blanco). Una vez purificado el monómero se procedió a secarlo, para lo cual se utilizó un desecador con conexión a vacío conectado a una bomba de alto vacío, el monómero se colocó en un vaso de precipitado de 100 ml y se introdujo al desecador antes mencionado por tres horas para eliminar solvente y trazas de agua absorbidas por el monómero, finalmente se pesó; obteniéndose un rendimiento del 95%.

3.6. Condiciones de polimerización.

3.6.1. TABLA 2.-Condiciones de polimerización por coordinación.

Experimento	Tipo de Catalizador	solvente	M/Cat. ^a	[M] ₀ ^b	Temperatura °C
1	Pd(OAc) ₂	DMF	50	0.5	60
2	Pd(OAc) ₂	DMF	100	0.5	60
3	Pd(OAc) ₂	DMF	200	0.5	60
4	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃ (1:1)	DMF	50	0.2	60
5	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃ (1:2)	DMF	50	0.5	60
6	Pd(COD) Cl ₂	DMF	50	0.2	60
7	Pd(COD) Cl ₂	DMF	100	0.5	60
8	Pd(COD) Cl ₂	DMF	200	0.5	60
9	RuCl ₃	DMF	50	0.2	60
10	RuCl ₃	DMF	50	0.25	60
11	PdCl ₂	DMSO	50	0.5	80
12	PdCl ₂	DMSO	100	0.5	80

a) Relación mol monómero-catalizador.

b) Concentración inicial del monómero mol/l

3.6.2 Tabla 3.- Condiciones de polimerización vía metatesis.

Experimento	catalizador	[Mon./Cat.]	[M] ^a ^b	Temperatura °C
1a	MoCl ₅	50	0.2	50
2a	MoCl ₅	100	0.2	50
3b	WCl ₆	50	0.2	90
4b	WCl ₆	100	0.2	90
5c	MoCl ₄ -Al(C ₂ H ₅) ₃ Cl	50	0.2	50
6c	MoCl ₅ Al(C ₂ H ₅) ₃	100	0.2	50
7c	MoCl ₅ Sn(CH ₃) ₄	50	0.2	50
8e ^c	Mo(ac.ac.) ₂ O ₂ Al(C ₂ H ₅) ₃ Cl	100	0.2	50
9c	Mo(C ₅ H ₆) ₂ Cl ₂	50	0.2	50
10 ^c	MoCl ₅ -SnPh ₄	100	0.2	50
11 ^d	WCl ₆ Al(C ₂ H ₅) ₃	100	0.2	80
12 ^d	WCl ₆ Al(C ₂ H ₅) ₃ Cl	50	0.2	80
13 ^d	WCl ₆ Sn(CH ₃) ₄	50	0.2	80
14 ^d	WCl ₄ Al(C ₂ H ₅) ₃	50	0.2	80

a).-Solución en isopropanol a 50 °C

b).-Solución del catalizador en tolueno

c).-Solución para el catalizador en THF

d).-Solución en dioxano

[M/C]).-relación molar de monómero-catalizador

3.7. Polimerización.

Para la polimerización del bromuro de dimetildipropargilamonio se siguió el siguiente método: Se pesaron uno o dos gramos del monómero en un matraz balón de cien ml, se introdujo la barra agitadora y se llevaron a cabo los cálculos necesarios para obtener la cantidad del catalizador y del solvente. El matraz se colocó en el sistema de alto vacío, calentando cada cinco minutos durante dos horas para eliminar trazas de solvente. Al

termino del secado se hizo pasar nitrógeno gas por el sistema para mantener una atmósfera inerte y por último se coloca el tapón.

El catalizador se coloca de dos diferentes maneras, una es agregando en solución y la otra en forma sólida mediante una espátula; a continuación se inyecta el disolvente para polimerización, mediante el uso de una jeringa, a la que se le pasa nitrógeno gas con anterioridad. Finalmente se calienta el matraz por medio de un baño de aceite a cierta temperatura por veinticuatro horas.

En las tablas 3.6.1. y 3.6.2. se muestran las diferentes condiciones de polimerización.

3.8. Purificación de los polímeros.

Una vez terminada la reacción de polimerización, se precipita el monómero utilizando acetona en un vaso de precipitado de 250 ml, se filtra y se seca a alto vacío; si es necesario se lava (para eliminar monómero), con una mezcla de acetona y metanol en una relación de 8:1 respectivamente y se seca a alto vacío por cuatro horas. El polímero seco permanece en el desecador para evitar la absorción de humedad ambiental.

3.9 Determinación de la viscosidad de los polímeros obtenidos.

La viscosidad de los polímeros en solución se determino utilizando un viscosímetro Cannon-Fenske del numero 100. Primero se midió la viscosidad del solvente, después la de la solución polimérica a una concentración del 0.05 g/l; hasta que el tiempo registrado permaneciera constante. La temperatura para estas mediciones fué de 25 °C en un baño de agua.

3.10 Caracterización

El monómero y los polímeros se caracterizan por los siguientes métodos:

Espectroscopía por infrarrojo. (I.R.)

Resonancia magnética nuclear. (R.M.N. ^1H y ^{13}C)

Espectroscopía de ultravioleta (U.V. - vis)

Rayos X

Análisis térmico.

a) T.G.A.

b) D.S.C.

3.10.1. Caracterización por I.R.

Para la caracterización por infrarrojo la forma de preparar la muestra fué la siguiente; la muestra (monómero o polímero) se mezcló con bromuro de potasio, se molió perfectamente y se colocó en una pastilladora para formar una pastilla la cual se colocó en una placa porta muestras y se introdujo al equipo donde se aplicó la radiación infrarroja, obteniéndose finalmente el espectro.

3.10.2. Caracterización por R.M.N.

Para la caracterización por resonancia magnética nuclear La forma de preparar las muestras fue la siguiente: La muestra perfectamente seca se introdujo en un tubo especial para R.M.N; y se le agregó el solvente elegido para obtener una solución con una concentración elevada, finalmente se llevo al equipo para R.M.N. obteniéndose el espectro de la muestra ya sea del monómero o del polímero. El equipo usado fue un espectrofotómetro modelo Gemini 200 de 200 Mhz.

3.10.3. Caracterización por U.V.

La caracterización por ultravioleta se llevo a cabo de la siguiente forma: La muestra se disolvió en un vaso de precipitado con un determinado solvente y se llevo al equipo de U.V., el equipo se calibro con el solvente utilizado para la disolución de la muestra, para después se colocarla y tomar el espectro. El equipo usado fué el modelo Shimadzu UV-260.

3.10.4. Caracterización por R-X

La caracterización por rayos X la muestra se molió perfectamente se preparo una placa y finalmente se introdujo al equipo , obteniéndose el espectro; tanto del polímero como del monómero; según fuera el caso.

3.10.5. Caracterización por termografía (T.G.A. y D.S.C.)

Para obtener los espectros (o mejor dicho los termogramas) de T.G.A. Y D.S.C. se pesó la muestra (monómero o polímero) en una balanza analítica (entre 5 y 10 mg), se colocó en el equipo con un rango de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 350 °C con un incremento de 5 °C por minuto, en una atmósfera de nitrógeno. El equipo fue el modelo Du Pont 950 para el TGA y para el DSC fue el modelo DuPont 910.

CAPITULO IV
ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS^{7,8}

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos para el monómero y los polímeros resultantes utilizando diferentes catalizadores y diferentes condiciones de polimerización. A continuación se presentan los espectros de caracterización mas representativos de los materiales en estudio R.M.N.200 Mhz, del ¹³C y ¹H I.R., U.V.-vis, los termogramas: T.G.A., D.S.C. Para los casos en los que es posible o de utilidad para el análisis.

4.1.- Síntesis del Monómero.

Para llevar a cabo la síntesis del monómero se presenta una reacción del tipo SN₂; (figura 7). para lo que es necesario contar con relaciones equimolares de 3-bromo 1 propino y 1 dimetilamino-2-propino. obteniendo finalmente el monómero: bromuro de dimetildipropargil amonio (BDMDPA).

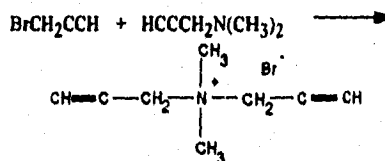


Figura 7. Reacción de síntesis del monómero.

En una relación molar de 1:1 agregando un exceso de bromuro de propargilo.

4.2.- Caracterización del Monómero.

Las técnicas de caracterización que se le realizaron al monómero se llevaron a cabo con la finalidad de comprobar la estructura y propiedades del material obtenido, estas técnicas fueron: R.M.N. (¹³C y ¹H), I.R, T.G.A. Y D.S.C.

A continuación se muestran los espectros resultantes para el análisis del monómero.

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS^{1,2}

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos para el monómero y los polímeros resultantes utilizando diferentes catalizadores y diferentes condiciones de polimerización. A continuación se presentan los espectros de caracterización mas representativos de los materiales en estudio R.M.N.200 Mhz, del ¹³C y ¹H I.R., U.V.-vis, los termogramas: T.G.A., D.S.C. Para los casos en los que es posible o de utilidad para el análisis.

4.1.- Síntesis del Monómero.

Para llevar a cabo la síntesis del monómero se presenta una reacción del tipo SN₂; (figura 7). para lo que es necesario contar con relaciones equimolares de 3-bromo 1 propino y 1 dimetilamino-2-propino. obteniendo finalmente el monómero: bromuro de dimetildipropargil amonio (BDMDPA).

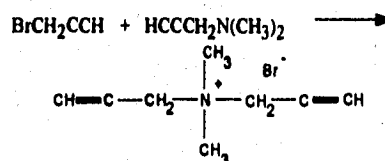


Figura 7. Reacción de síntesis del monómero.

En una relación molar de 1:1 agregando un exceso de bromuro de propargilo.

4.2.- Caracterización del Monómero.

Las técnicas de caracterización que se le realizaron al monómero se llevaron a cabo con la finalidad de comprobar la estructura y propiedades del material obtenido, estas técnicas fueron: R.M.N. (¹³C y ¹H), I.R, T.G.A. Y D.S.C.

A continuación se muestran los espectros resultantes para el análisis del monómero.

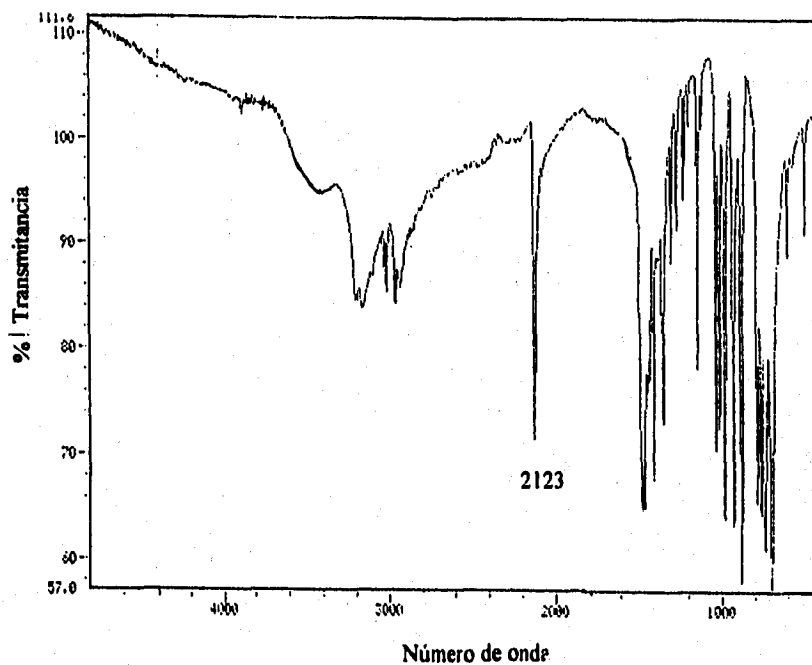


Figura 8 Espectro de infrarrojo para el monómero.

De el análisis del espectro anterior resulta importante hacer notar las siguientes señales:

- a) 3200 cm^{-1} que corresponde al enlace $\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ terminal.
- b) 2900 cm^{-1} que corresponde al enlace $\text{C}-\text{H}$ alifático.
- c) 2123 cm^{-1} que corresponde al enlace $\text{HC} \equiv \text{C}-$.

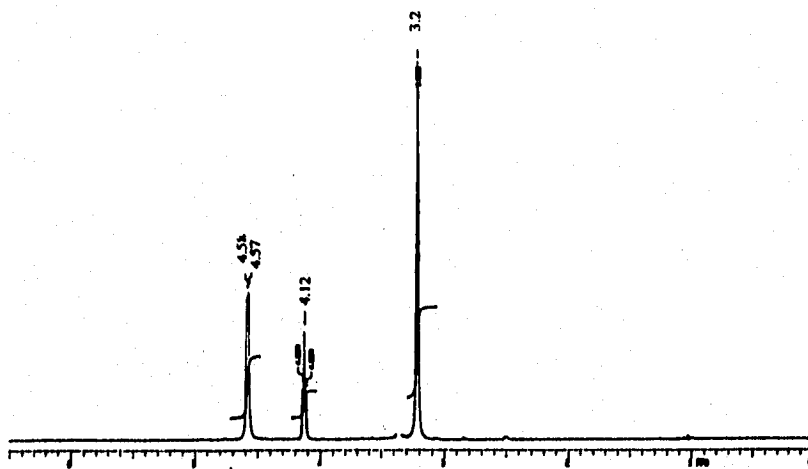
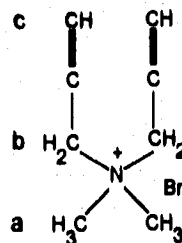


Figura 9 Espectro de R.M.N. ^1H para el monómero utilizando DMSO-d_6 .

Las señales que se presentan en la figura 9 son las siguientes en ppm.

- a) 3.2 ppm corresponde al CH_3
- b) 4.6 ppm corresponde al CH_2 .
- c) 4.2 ppm corresponde al protón acetilénico en el grupo.

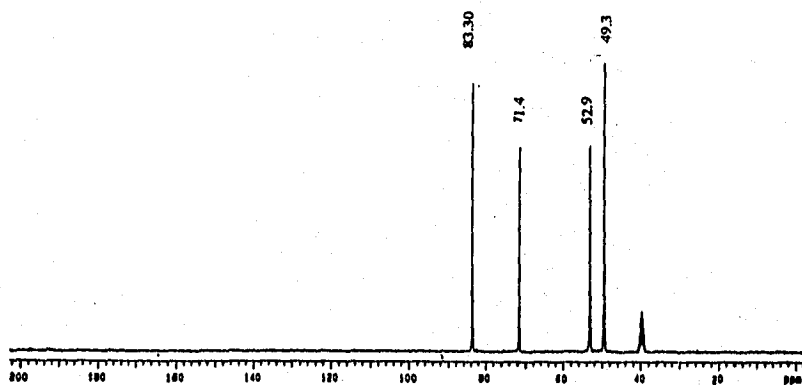


Figura 10 Espectro de R:M.N. de ^{13}C para el monómero.

En esta figura se presenta el espectro de ^{13}C donde se observan las siguientes señales en ppm.

- a) En 49.3 ppm existe una señal que corresponde al carbono del CH_3**
- b) En 52.9 ppm la señal que aparece corresponde al carbono del CH_2**
- c) En 71.4 ppm la señal que aparece corresponde al carbono C**
- d) En 83,4 ppm aparece una señal que corresponde al carbono CH**

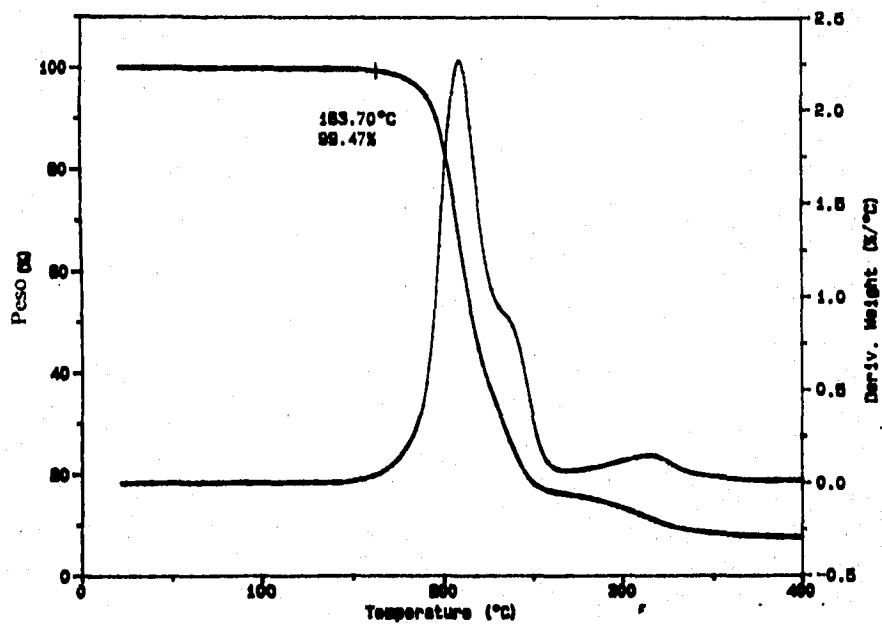


Figura 11 T.G.A. para el monómero

En la figura anterior se presenta una señal a 163.7 °C que es la temperatura de descomposición, lo que nos indica que este compuesto es estable a temperaturas por de bajo de esta.

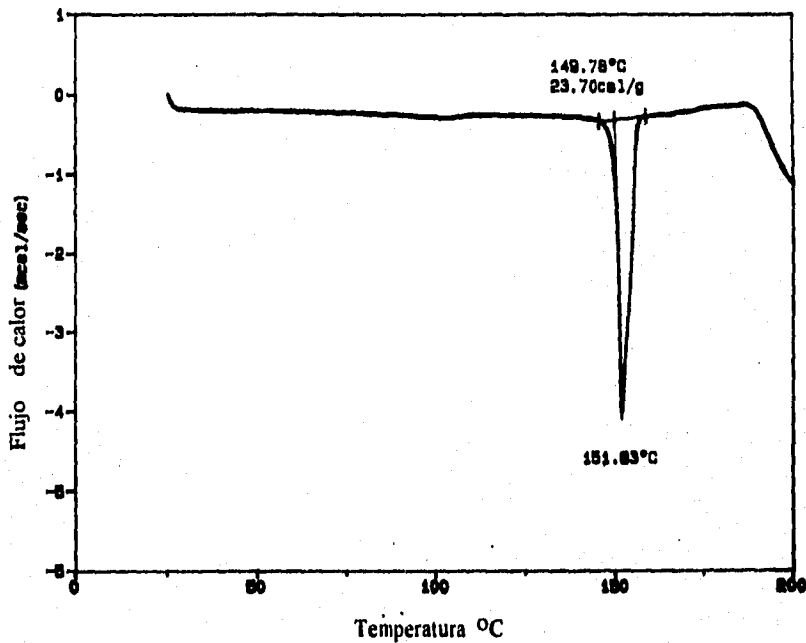


Figura. 12 D.S.C para el monómero.

En este termograma podemos observar una señal en 149.78 °C que nos proporciona la temperatura de fusión y un H_f de 23.70 cal/g.

Mediante la interpretación de los datos proporcionados por el I.R., R.M.N., se pudo definir la estructura de este compuesto (monómero); que corresponde al esperada:

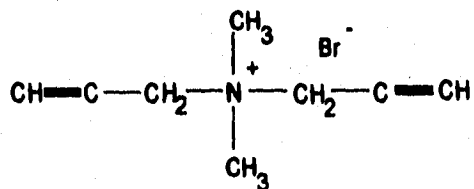


Figura 13 Estructura del monómero basada en las pruebas de caracterización

4.3.- Reacciones de polimerización.

Las reacciones de polimerización llevadas a cabo en este trabajo se resumen en las tablas I y II, dividiéndose en dos tipos:

I.- reacciones de polimerización por coordinación.

a) utilizando DMSO como solvente.

b) utilizando DMF como solvente.

II.- reacciones de polimerización por vía metatesis.

Tabla I Resultados de la reacción de polimerización para el caso I

Experimento	Tipo de Catalizador	solvente	M/Cat. relación molar	$[M]_0^a$	Rendimiento (%)	η_{inj} (dl/g)	Color
1	Pd(OAc) ₂	DMF	50	0.5	78	0.11	café oscuro
2	Pd(OAc) ₂	DMF	100	0.5	65	0.09	café oscuro
3	Pd(OAc) ₂	DMF	200	0.5	57	0.07	café oscuro
4	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃ (1:1)	DMF	50	0.2	48	0.12	café oscuro
5	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃ (1:2)	DMF	50	0.5	52	0.11	café oscuro
6	Pd(COD) Cl ₂	DMF	50	0.2	62	0.09	café oscuro
7	Pd(COD) Cl ₂	DMF	100	0.5	68	0.08	café oscuro
8	Pd(COD) Cl ₂	DMF	200	0.5	65	0.078	café oscuro
9	RuCl ₃	DMF	50	0.2	72	0.14	oscuro
10	RuCl ₃	DMF	50	0.25	76	0.18	oscuro
11	PdCl ₂	DMSO	50	0.5	65	0.09	oscuro
12	PdCl ₂	DMSO	100	0.5	65	0.14	oscuro

Donde:

a representa la concentración inicial del monómero mol/l

b representa la solución en DMSO a 25 °C, con una concentración del polímero de 0.5 g/100 ml.

[M] Concentración del monómero.

En la anterior tabla se resumen las condiciones de polimerización del monómero (BDMDPA) con catalizadores que contienen paladio y rutenio, así mismo se muestran las diferentes relaciones de monómero/catalizador, empleadas y de las diferentes concentraciones del monómero con el disolvente indicado.

Analizando estos resultados observamos que utilizando el catalizador de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ se obtiene el mayor rendimiento de polimerización 78 % y una mayor viscosidad 0.11 dl/g; con respecto al resto de catalizadores que contienen paladio, con una relación de monómero-catalizador de 50 y una concentración del 0.2. Se puede ver también que cuando se incrementa la relación monómero-catalizador disminuyen tanto el rendimiento como la viscosidad, el color es café oscuro para todos estos. Cuando se utilizan complejos como el $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ en relación 1:1 y una concentración del monómero de 0.5 se obtiene un rendimiento menor 48 % y una viscosidad de 0.12 dl/g muy parecida a la anterior el color fué café oscuro. Con los catalizadores $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ y PdCl_2 el rendimiento y la viscosidad son muy parecidas entre si 62 % y 65 %, respectivamente y 0.09 para ambos el color fué café oscuro. Para los catalizadores con rutenio se obtienen buenos rendimientos y viscosidades altas en comparación con los demás catalizadores: RuCl_3 con [M] de 0.2 se obtuvo un rendimiento del 72 % y una viscosidad del 0.14 dl/g; para el RuCl_3 con [M] de 0.25 el rendimiento fué del 76 % y 0.18 dl/g para la viscosidad; el color fué oscuro; finalmente para el $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ el rendimiento de 78 % y la viscosidad de 0.18 dl/g y un color café oscuro.

Tabla II Resultados de la reacción de polimerización para el caso II

Experimento	catalizador	[Mon /Cat.]	Rendimiento % a	η^b inj. dl/g	color
1 ^c	MoCl ₅	50	30	0.12	rojo
2 ^c	MoCl ₅	100	23	0.1	rojo
3 ^d	WCl ₆	50	trazas		café
4 ^d	WCl ₆	100	trazas		café
5 ^e	MoCl ₄ -Al(C ₂ H ₅) ₃ Cl	50	40	0.22	rojo
6 ^e	MoCl ₅ Al(C ₂ H ₅) ₃	100	32	0.2	rojo
7 ^e	MoCl ₅ Sn(CH ₃) ₄	50	28	0.12	rojo
8 ^e	Mo(ac.ac.) ₂ O ₂ Al(C ₂ H ₅) ₃ Cl	100	25	0.11	rojo
9 ^e	Mo(C ₅ H ₆) ₂ Cl ₂	50	32	0.21	rojo
10 ^e	MoCl ₅ -SnPh ₄	100	11	0.12	rojo
11 [*]	WCl ₆ Al(C ₂ H ₅) ₃	100	trazas		oscuro
12 [*]	WCl ₆ Al(C ₂ H ₅) ₃ Cl	50	trazas		oscuro
13 [*]	WCl ₆ Sn(CH ₃) ₄	50	trazas		oscuro
14 [*]	WCl ₄ Al(C ₂ H ₅) ₃	50	trazas		oscuro

Donde:

- a Es mezcla insoluble en acetona-metanol
 - b Es solución en DMSO a 25 °C y una concentración de 0.5g/100 ml.
 - c Es solución en isopropanol a 50 °C
 - d Es solución del catalizador en tolueno
 - e Es solución para el catalizador en THF
 - * Es solución en dioxano
- [M/C] Es la relación molar de monómero-catalizador.

Para los experimentos con MoCl₅: los catalizadores son solubles en isopropanol al igual que monómero y el polímero. Cuando se usa con una relación [M/C] de 50 se obtiene un rendimiento del 30 % con una viscosidad del 0.12 dl/g y un color rojo; para el polímero en que se empleó MoCl₅ con una relación [M/C] de 100 se obtuvo un rendimiento del 23 %, una viscosidad del 0.1 dl/g y un color rojo, de estos dos sistemas el mejor fue el primero aunque los resultados son muy similares. Para los experimentos con el uso de WCl₆ se

usaron relaciones [M/C] de 50 y 100 respectivamente pero la polimerización se llevó a cabo de una manera muy pobre obteniéndose solo trazas de polímero y un color café para estos. La preparación de los catalizadores en solución se usó THF (Tabla II). Para el experimento llevado a cabo con $\text{MoClAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ con una relación [M/C] de 50 el rendimiento fue del 40 % y una viscosidad del 0.22 dl/g, y para el $\text{MoClAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ el rendimiento fue del 32 %, una viscosidad del 0.2 dl/g y un color rojo para ambos polímeros. Para el experimento con $\text{MoCl}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ con una relación [M/C] de 50, el rendimiento fue del 28 %, una viscosidad del 0.12 dl/g y presentó un color rojo; el experimento con $\text{Mo}(\text{Ac.Ac.})_2\text{O}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ con una relación [M/C] de 100 el rendimiento fue de 25 %, la viscosidad del 0.11 dl/g; el experimento con $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Cl}_2$ la relación [M/C] de 50 el rendimiento del 32% y una viscosidad del 0.21 dl/g, el experimento $\text{MoCl}_5\text{-SnPt}_4$ tubo una relación [M/C] de 100 el rendimiento del 11% y la viscosidad del 0.12 dl/g, todos los anteriores experimentos tuvieron un color rojo. Los experimentos con restantes la polimerización no prosperó ya que solo se tuvieron trazas de polímero con un color oscuro.

De lo anterior se puede ver que las mejores condiciones de polimerización para este caso son las del experimento 5 ya que se obtuvo el mejor rendimiento y la viscosidad más alta; además donde el sistema polimerizó las condiciones que dieron los mejores resultados son las de una relación [M/C] de 50. De los experimentos 3 al 14 las condiciones del sistema fueron heterogéneas donde son insolubles tanto el polímero como el monómero.

4.4 Caracterización de polímeros por coordinación.

De acuerdo a la clasificación anterior a continuación se muestran los espectros de los polímeros obtenidos; para el tipo I a

En la figura 14 se muestra la estructura propuesta para este tipo de polímeros.

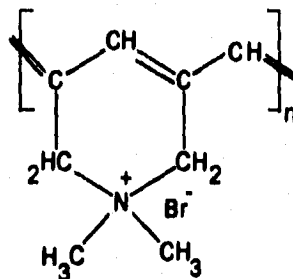


Figura 14 Estructura propuesta para los polímeros tipo I-a.

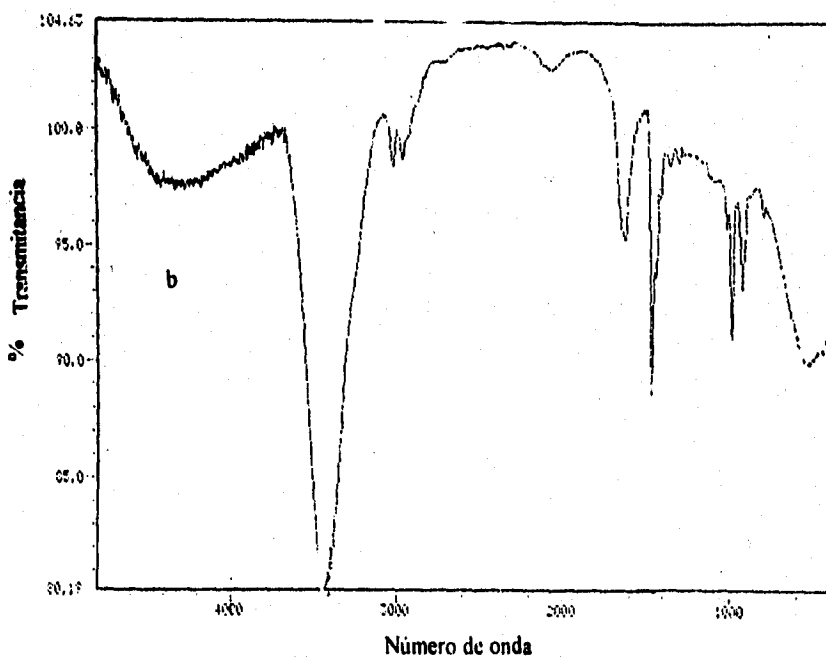
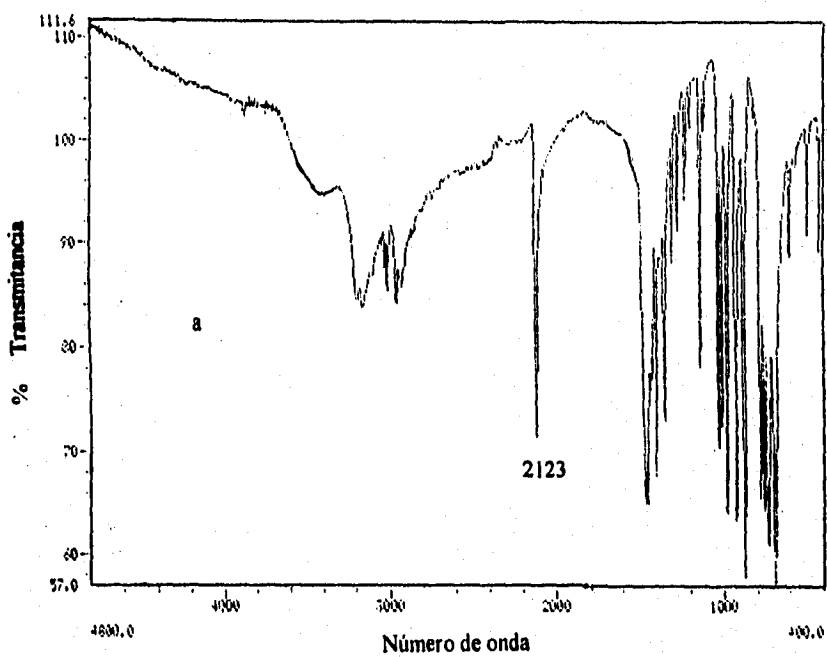


Figura 15 se muestra el espectro de I.R. correspondiente al monómero a) y polímero b) del tipo I-a

En la figura se puede observar la existencia de señales que corresponden a las provocadas por —CH y —C=C— en 3123 y 2120 cm^{-1} ; respectivamente para el monómero, mientras que para el espectro correspondiente al polímero estas desaparecen. Existe también una banda intensa en 3400 cm^{-1} que se atribuye a la presencia de agua. Para el espectro del polímero aparecen bandas en:

- a) 1600 cm^{-1} que corresponde a los dobles enlaces conjugados.
- b) 1490 cm^{-1} que son del CH_3 .

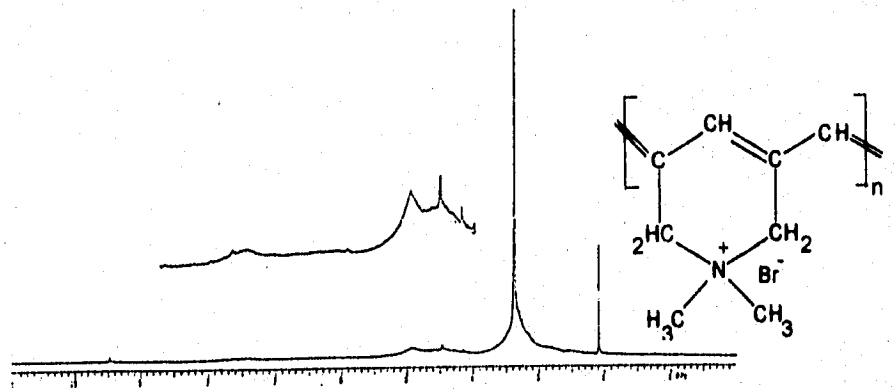
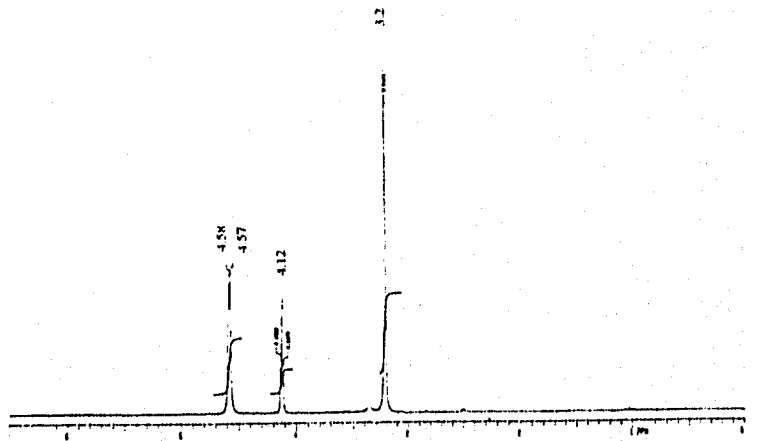


Figura 16 comparación de los espectros de R.M.N. del ^1H para el monómero a) y el polímero b) del tipo I-a.

En el espectro de ^1H se muestran señales entre 7 y 8 ppm que corresponden al protón de los dobles enlaces conjugados, otra señal aparece en 4.85 ppm que indica CH_2 en la posición alílica del doble enlace, existen algunas señales más en este espectro:

- a) 3.35 señal que corresponde al CH_3
- b) 5 señal que corresponde al CH_2
- c) 7.5 señal que corresponde al CH

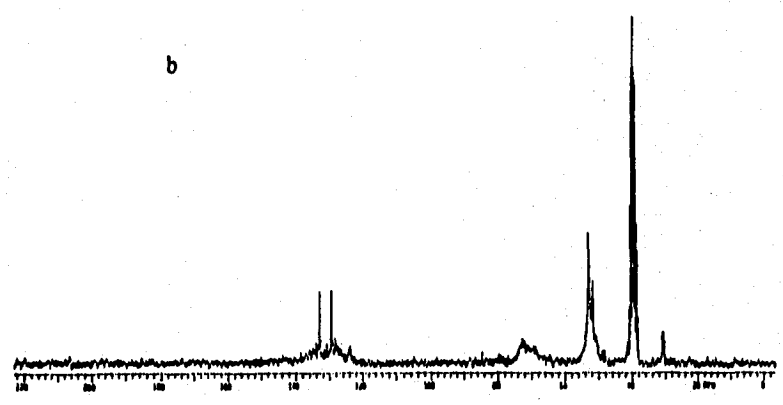
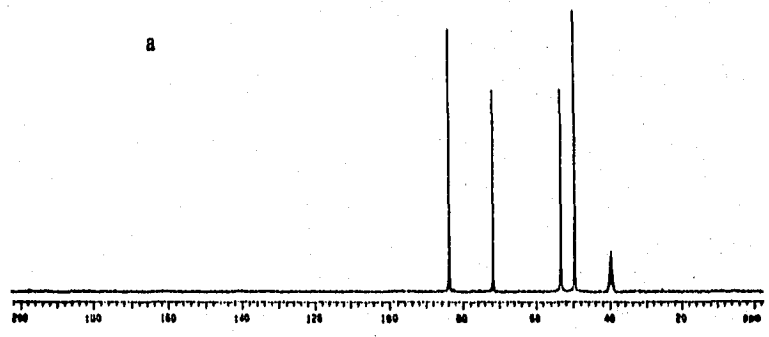


Figura 17 comparación de los espectros de R.M.N. de ^{13}C para el monómero a) y el polímero b) del tipo I-a.

En la figura anterior aparecen señales en 71.42 y 83.44 ppm que corresponden a los carbonos acetilénicos que desaparecen en el caso del monómero; y aparecen nuevas señales en la región de 120-140 ppm que corresponden a los enlaces conjugados ($-\text{C}=\text{C}-$)

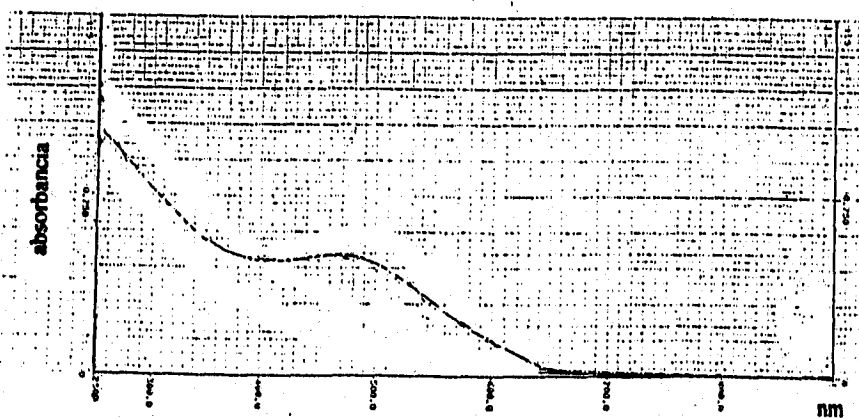


Figura 18 Espectro de U.V.-vis para el polímero del tipo I-a.

En la figura anterior se presenta una banda característica estrecha de absorción a 400-600 nm (con un máximo a 487.8 nm) que representa una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ polienos conjugados.

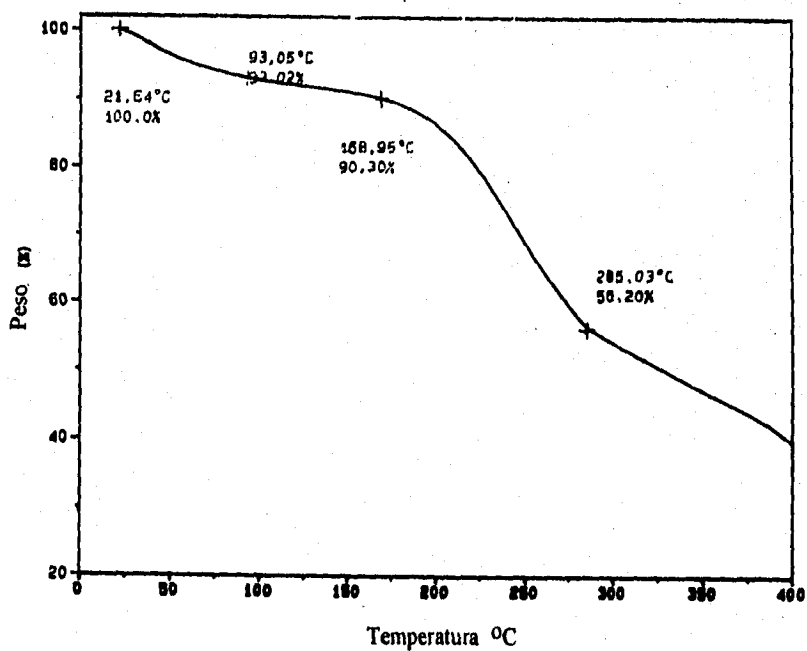


Figura 19 termograma de T.G.A. del polimero del tipo I-a.

En este termograma se observa que a 285 °C se perdió el 46 % de su peso inicial y en 93 °C se perdió el 7 % de compuesto que corresponde al agua absorbida por el polímero ya que es muy higroscópico.

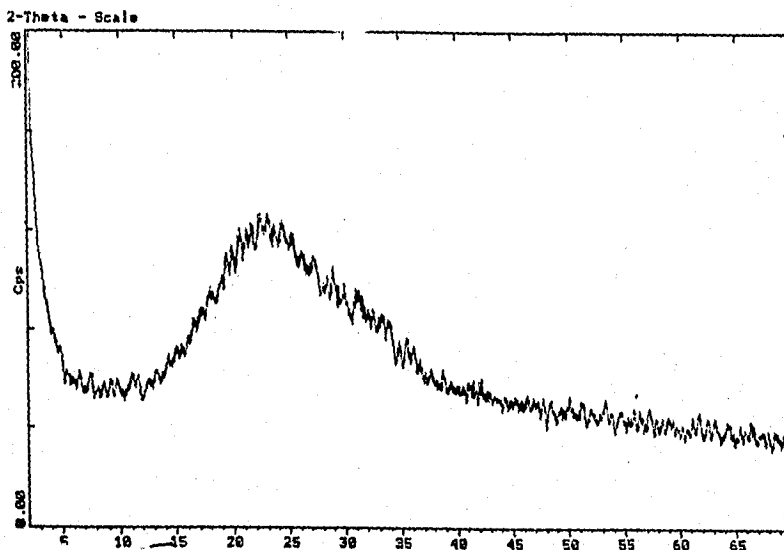
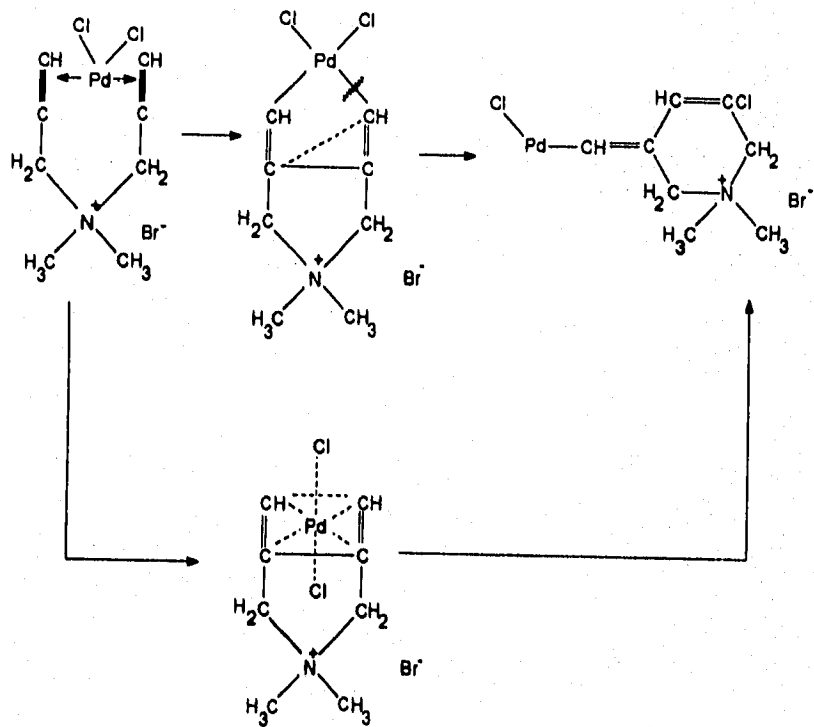


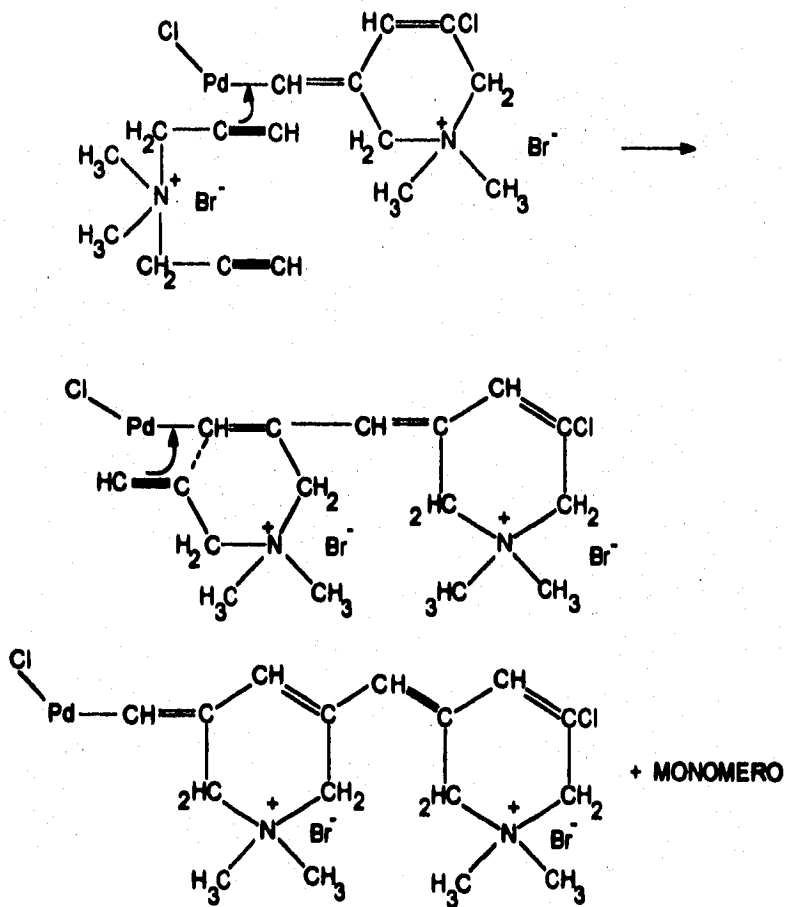
Figura 20 espectro de rayos X para el polímero del tipo I-a.

De acuerdo con el espectro anterior se puede decir que la estructura morfológica es de tipo amorfo.

Para el tipo I-a los espectros de R.M.N., I.R., termogramas, y U.V.- vis de los polímeros restantes son similares por lo que no es necesario incluirlos.

Reacción de polimerización propuesto para los polímeros que utilizan D.M.F. como solvente.





Para los experimentos del tipo I b se muestra a continuación los espectros correspondientes así como la estructura del polímero.

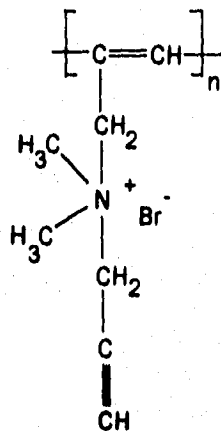


Figura 21 Estructura del polímero utilizando D.M.S.O. como solvente.

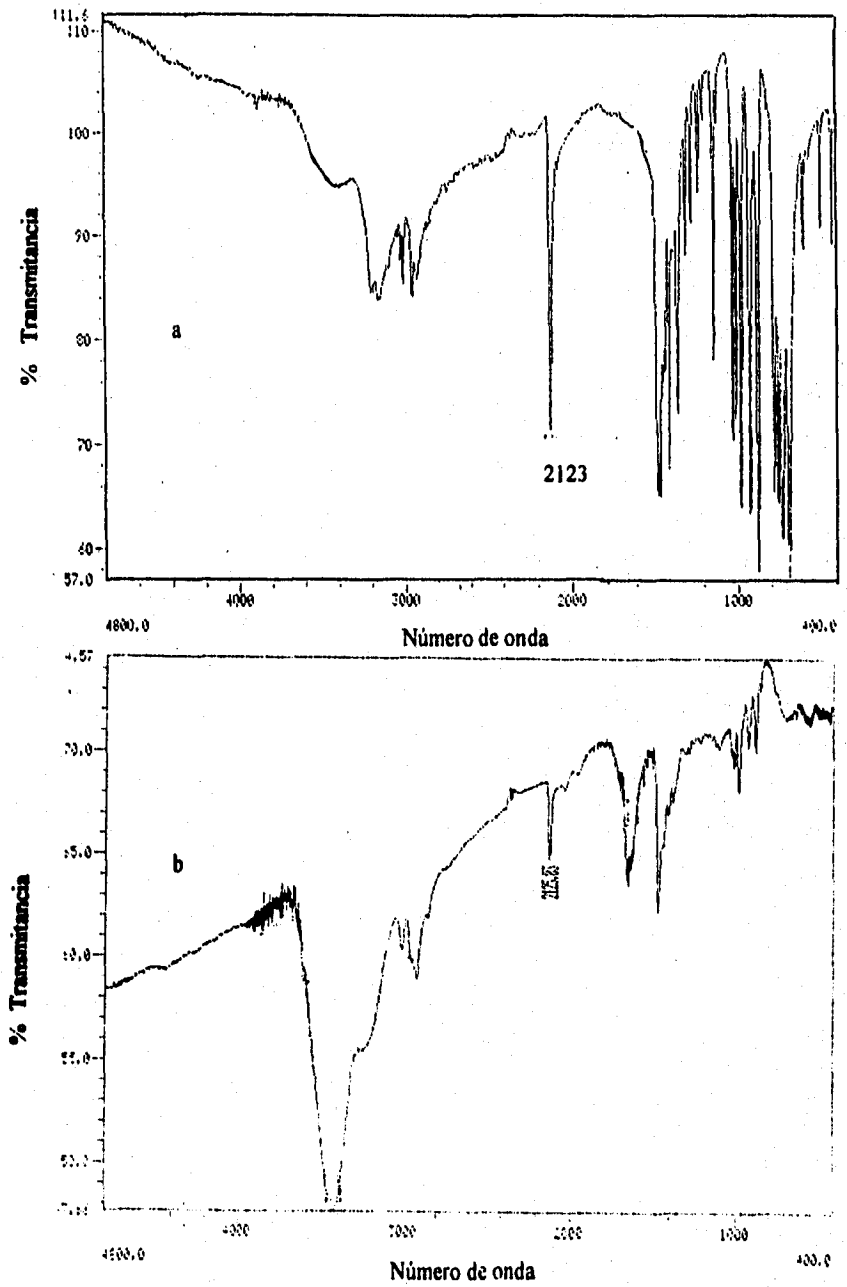


Figura 22 comparación de los espectros de I.R. del monomero a) y del polímero b) para el tipo I-b.

En la figura anterior se puede observar la existencia de señales que representan al —CH y —C—C— en 3124 y 2125 cm^{-1} respectivamente, del monómero mientras para el del polímero se reduce la señal de 2125 cm^{-1} lo que indica la existencia de un triple enlace terminal. Para el espectro del polímero aparecen unas señales en cm^{-1} :

- a) 1655 que corresponde a los dobles enlaces conjugados.
- b) 1473 que son del CH_3 .

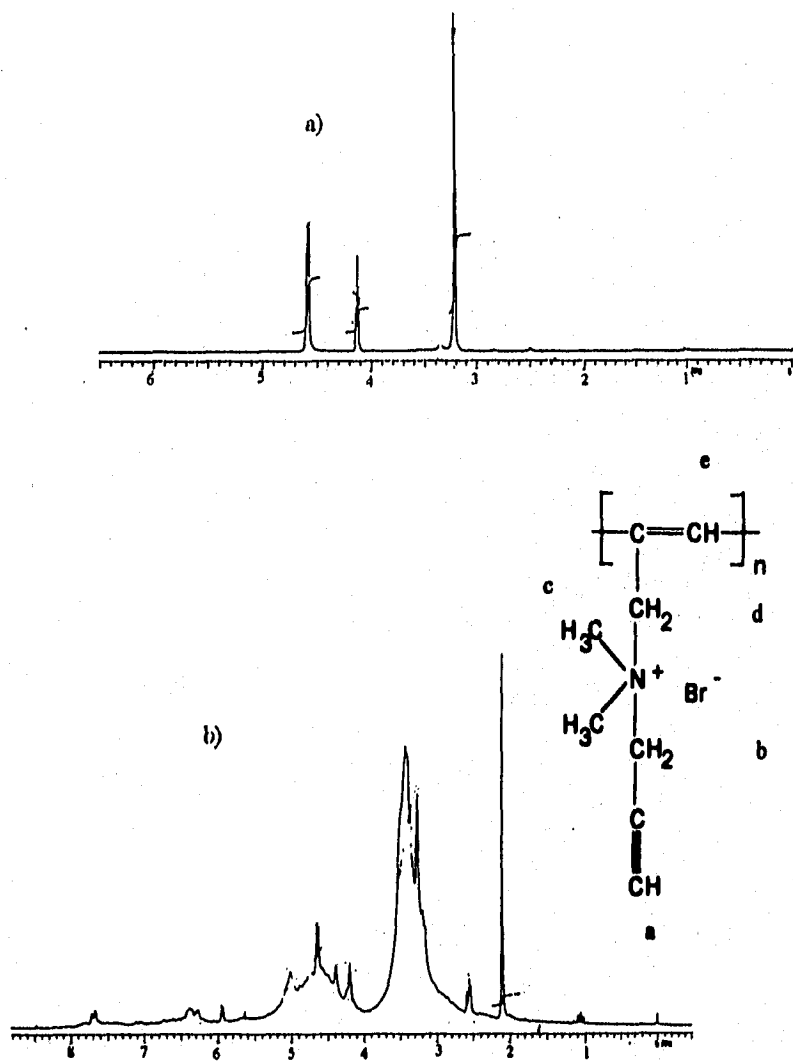


Figura 23 comparación de los espectros de R.M.N. ^1H para el monómero a) y polímero b) para el tipo I-b.

Las señales observadas en ppm son:

- a) 5.1 corresponde al CH_2
- b) 4.4 corresponde al CH.
- c) 4,7 corresponde al CH_2 de la cadena terminal.
- d) 3.2 corresponde al CH_3 unidos al N.
- e) 7.7 corresponde a los dobles enlaces conjugados.

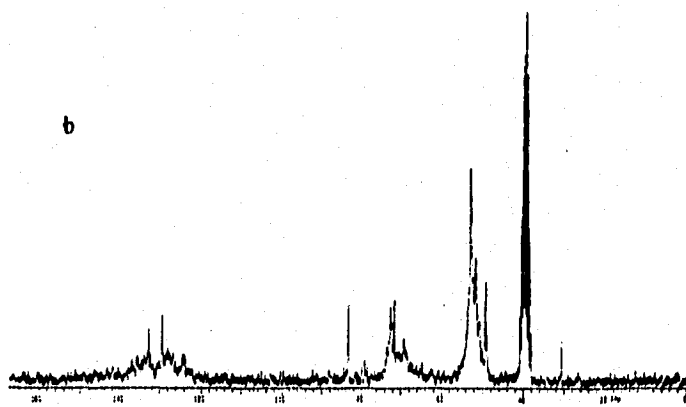
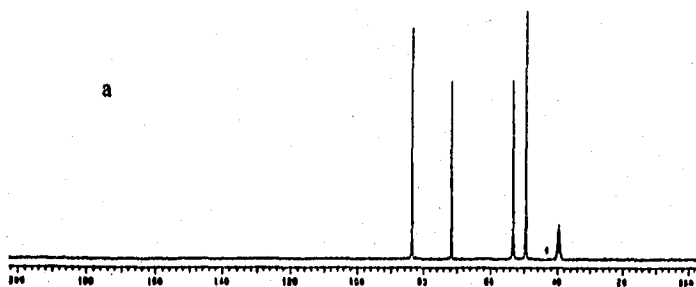


Figura 24 comparación de los espectros de R.M.N. del ^{13}C para el monómero a) y polímero b) para el tipo I-b.

Las señales que se observan en ppm son:

- a) De 129 a 133 corresponden a los dobles enlaces conjugados.
- b) 84 corresponde al carbono acetilénico terminal.
- c) De 70 a 74 corresponde al carbono acetilénico intermedio.
- d) De 50 corresponde al CH_3 unidos al N.
- f) De 52 corresponde al CH_2

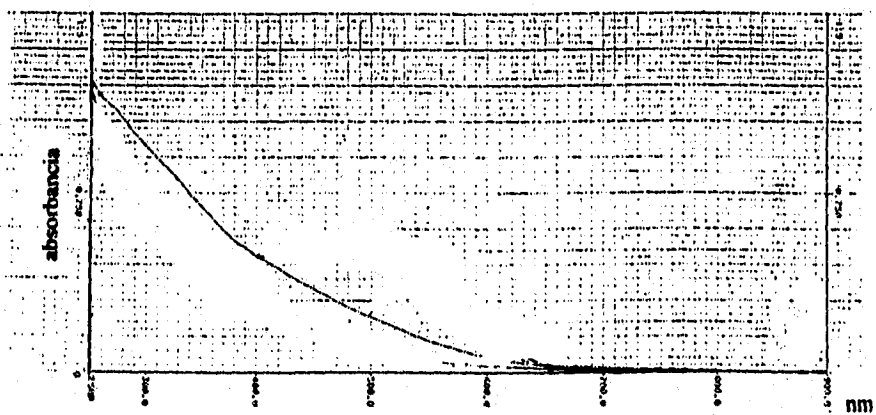


Figura 25 espectro de U.V.-vis para el polimero para el tipo 1-b.

Este espectro muestra una absorción en la zona de conjugación de los dobles enlaces.

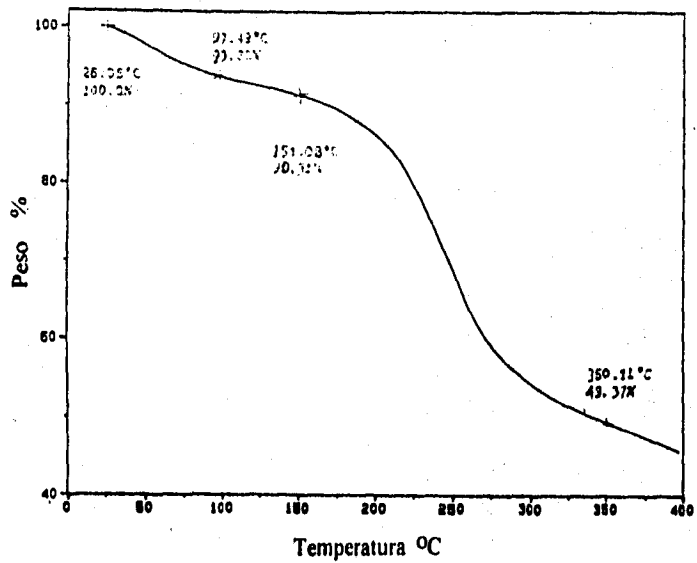


Figura 26 TGA del polimero para el tipo I-b.

Este termograma nos indica que a los 97.4 °C se ha perdido alrededor del 8 % del peso original esto es a causa del agua absorbida del ambiente o posiblemente a trazas de solvente; a 151 °C se ha perdido aproximadamente el 9 % del material y finalmente a 350 °C se ha perdido aproximadamente el 50 % del peso original.

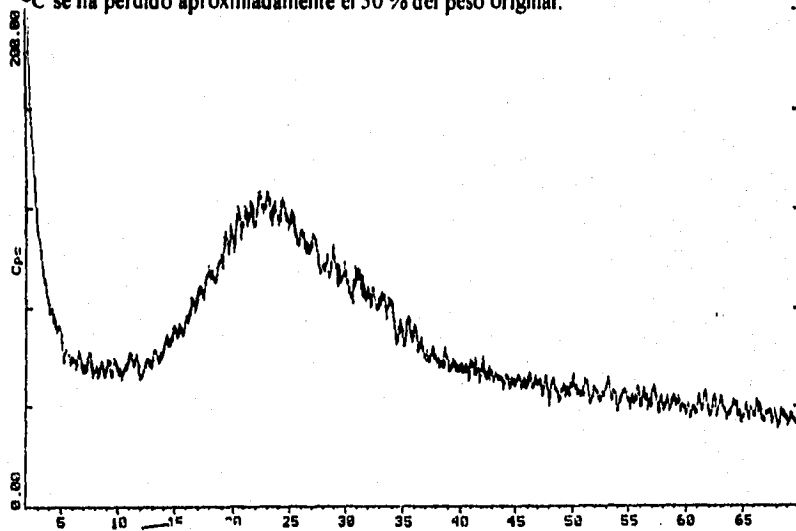


Figura 27 espectro de rayos X para el polimero.

Para este tipo de polímeros el mecanismo de polimerización llevado a cabo es por coordinación pero con la particularidad de que solo se ataca a un triple enlace ya que el DMSO ocupa el lugar del otro, permitiéndose solo la mono-coordinación.

4.5. Caracterización de polímeros por vía metatesis.

Para el grupo de polímeros del tipo II se muestran a continuación los espectros obtenidos cuando se utilizan los catalizadores, solo en base a molibdeno y tungsteno. La figura 29 muestra la estructura de los polímeros para el tipo II:

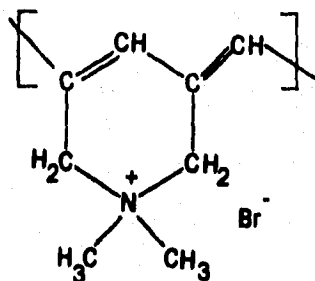


Figura 28 estructura de los polímeros para el tipo II

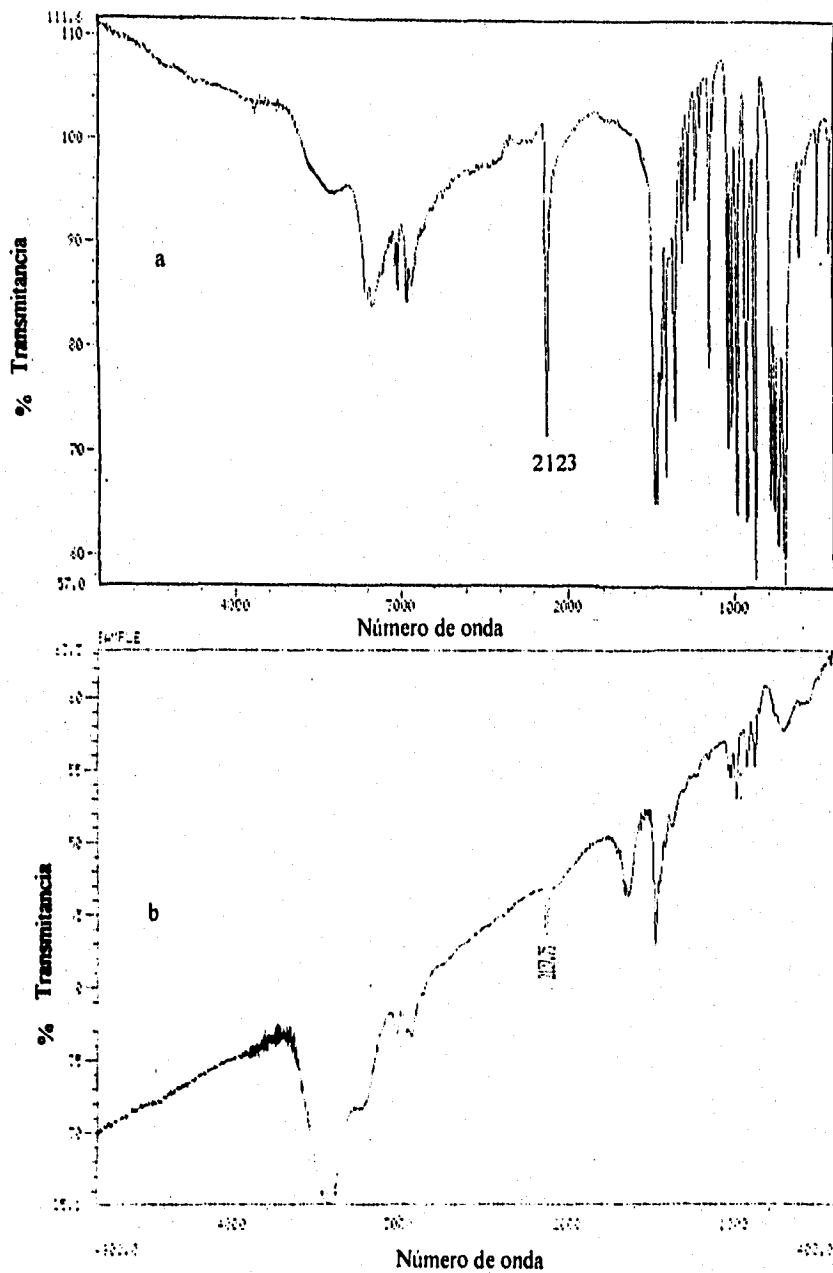
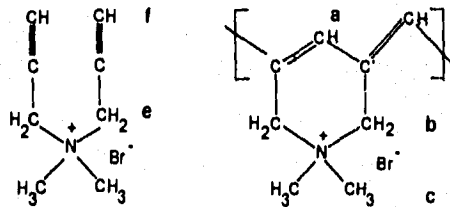


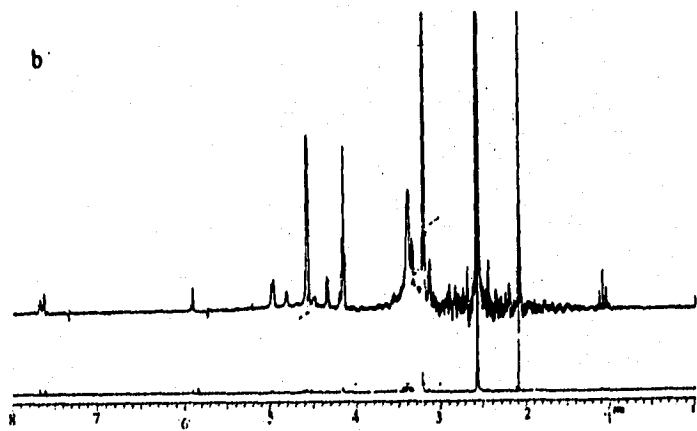
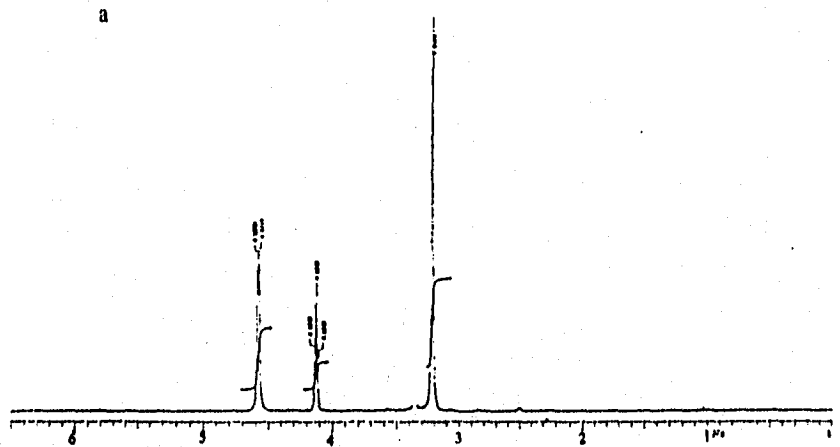
Figura 29 muestra el espectro de infrarrojo para el monómero a) y polímero b) en base a MoCl_5

En la anterior figura se puede ver la existencia de señales que representan al —CH y —C—C— en 3017 y 2127 cm^{-1} ; del monómero mientras que en el espectro del polímero desaparece una banda, y la otra se reduce (2127 cm^{-1}); lo que nos indica la existencia de un enlace triple. Existe también una banda intensa en 3400 cm^{-1} que se atribuye al agua. Para el espectro del polímero aparecen unas bandas:

- a) 1637 que corresponde a los dobles enlaces conjugados.
- b) 1473 que son del CH_3 .

La Figura 30 muestra el espectro de R.M.N. del ^1H para el polímero en base a MoCl_5 , y el monómero.





La figura 30 comparación de los espectros de RMN del ^1H del monómero a) y polímero b) en base a MoCl_5 .

En este espectro aparecen varias señales en ppm:

- a) 7.7 corresponde a los dobles enlaces conjugados.
- b) 4.9 corresponde a los CH_2
- c) 3.4 corresponde a los CH_3 .
- d) 3.2 corresponde a CH_3 .
- e) 4.6 corresponde a CH_2 .
- f) 4.15 corresponde a una señal de acetileno terminal HC —

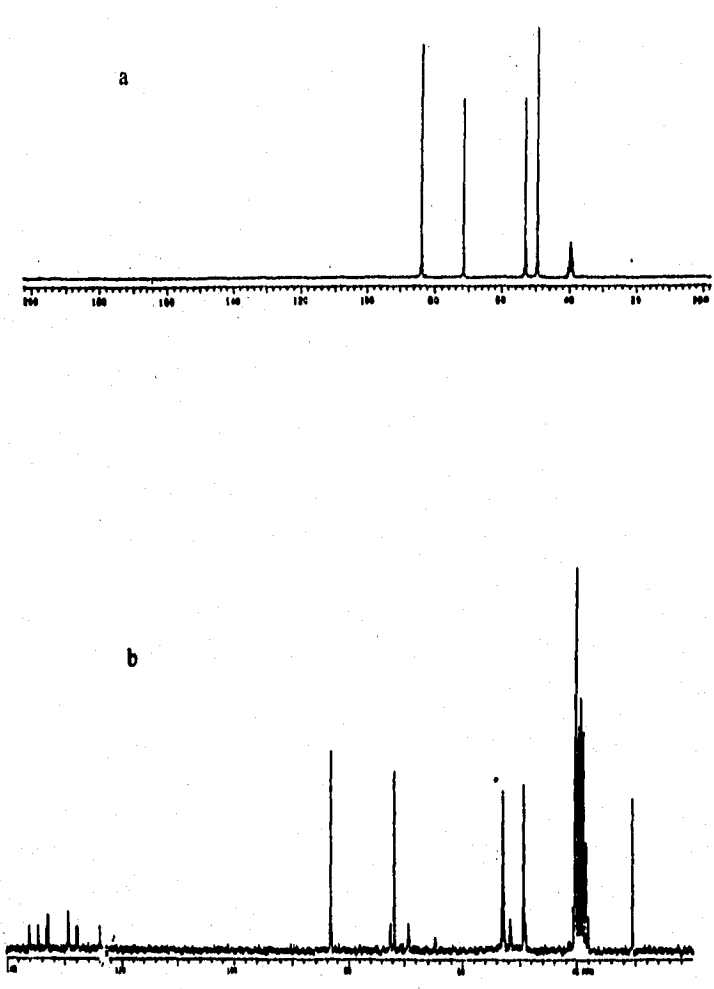


Figura 31 muestra la comparación del ^{13}C del monómero a) y polímero b) en base a MoCl_5 .

Este espectro nos muestra señales en ppm:

- a) De 124 a 136 que corresponden a dobles enlaces conjugados.
- b) 83 corresponde al carbono acetilénico terminal.
- c) 72 corresponde al carbono acetilénico intermedio
- d) 53 que corresponden a CH_3
- e) 49 que indican la existencia de CH_2 .

Analizando los espectros anteriores (^{13}C y ^1H) se puede ver que existen señales que corresponden al polímero esperado (las primeras tres); y señales que no corresponden al polímero, si se comparan ambos espectros (monómero y polímero) las tres ultimas señales mencionadas corresponden al monómero ya que el solvente utilizado es no polar, el monómero y el polímero son insolubles en este tipo de solventes haciendo su separación extremadamente difícil, de igual manera en el espectro de I.R. se observa una señal en 2127 cm^{-1} que correspondiente a acetileno terminal.

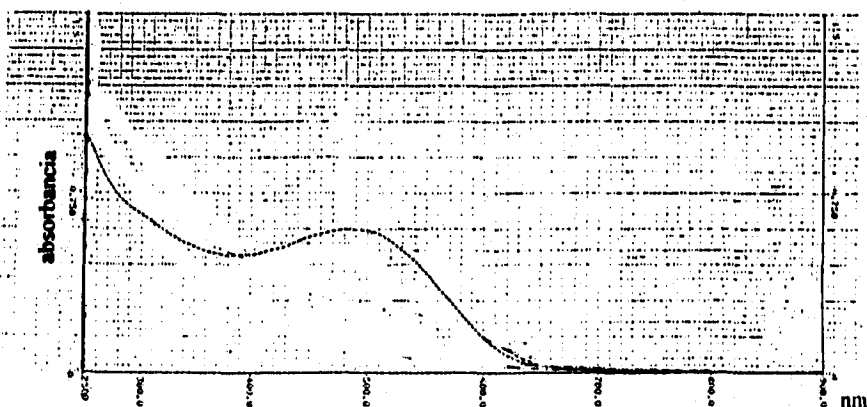


Figura 32 espectro de ultravioleta para el polímero en base a MoCl_5

La figura anterior presenta una banda característica estrecha de absorción a 400-600 nm (con un máximo a 487.8 nm) que representa una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de polienos conjugados.

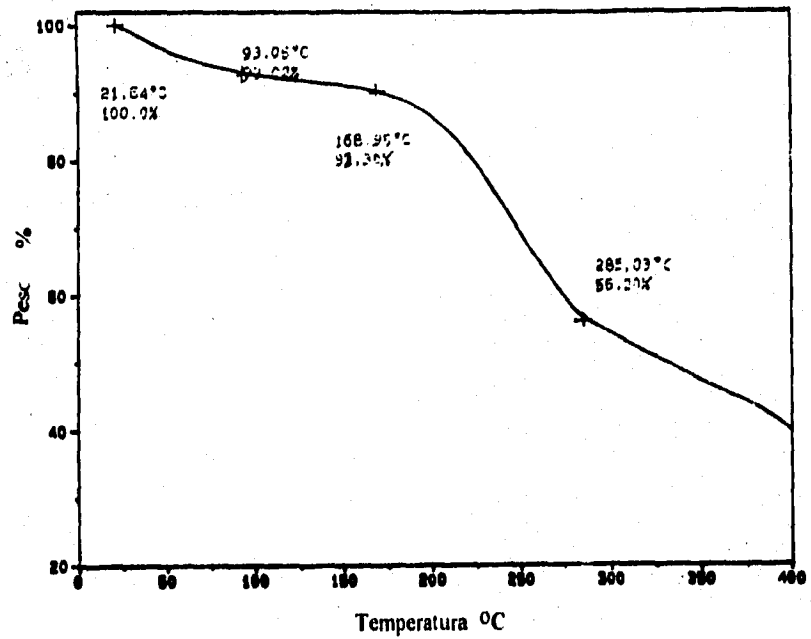


Figura 33 TGA del polimero en base a MoCl_5

En este termograma se observa que a 285 °C se perdió el 46 % de su peso inicial y en 93 °C se perdió el 7 % de compuesto que corresponde al agua absorbida por el polimero ya que es muy higroscópico.

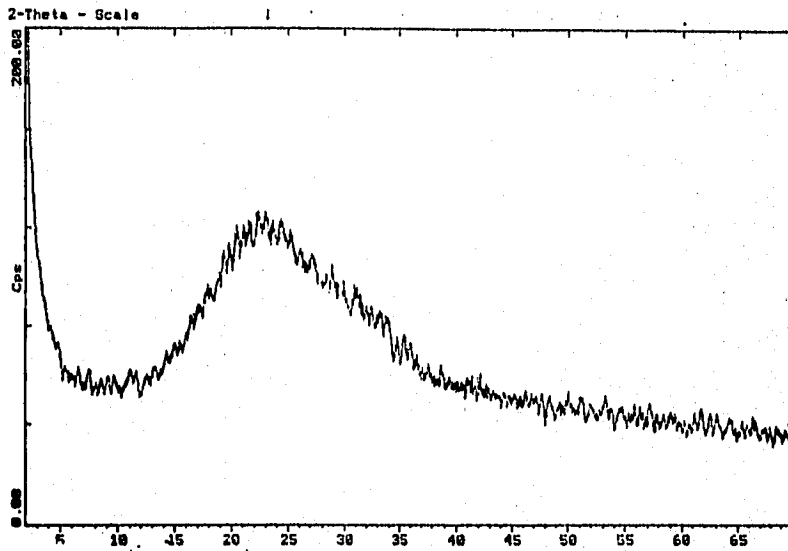
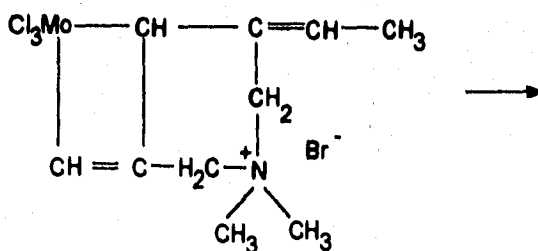
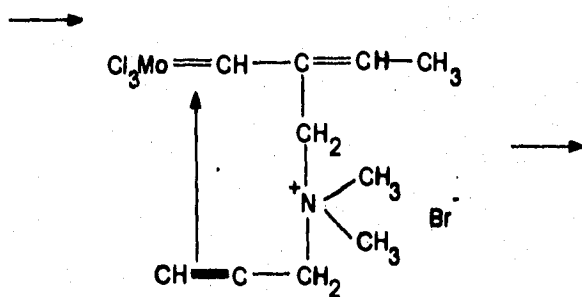
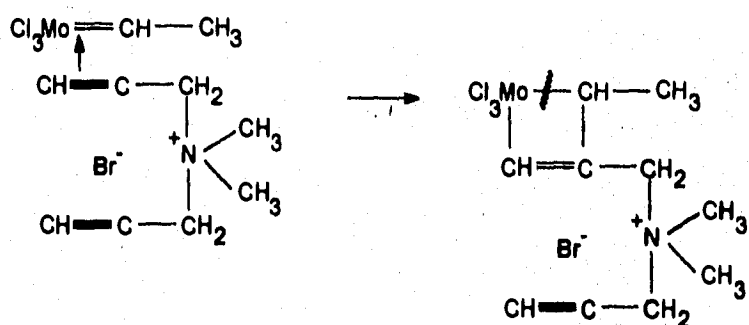
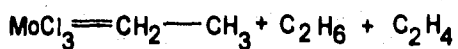
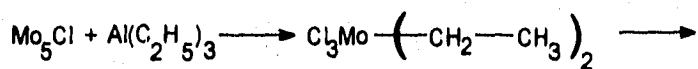
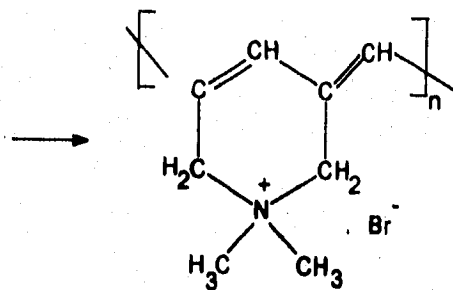
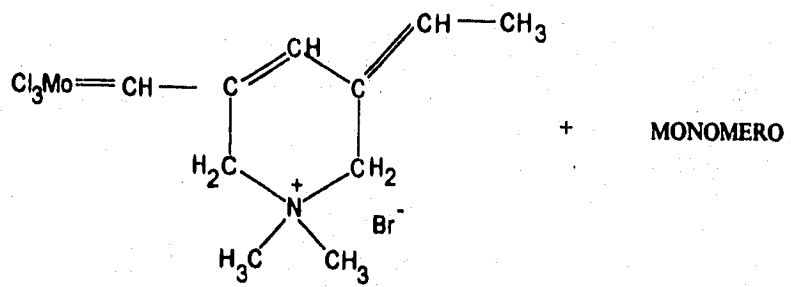


Figura 34 Espectro de rayos X para el polimero en base a MoCl_5 .

Este espectro nos muestra que la estructura de este tipo de polimeros es de carácter amorfo como los anteriores.

Mecanismo de polimerización propuesto para los polimeros en base a MoCl₅.





**TABLA 6 .-Conductividad electrica de poli-(bromuro de dimetildipropargil amonio)
(P-BDPA) preparado con diferentes catalizadores**

EXPERIMENTO	POLIMERO ^a	λ_{\max} ^b nm	DOPANTE ^c	σ (Scm ⁻¹) Antes del dopado ^d	σ (Scm ⁻¹) Despues del dopado (5%)	Color despues del dopado
1	PBDPA -(MoCl ₅)	485	I ₂	8×10^{-9}	2×10^{-4}	amarillo-oscuro
2	PBDPA -MoCl ₅	485	WCl ₆	2×10^{-9}	4×10^{-6}	negro
3	PBDPA - (RuCl ₃)	-----	I ₂	1×10^{-11}	2×10^{-6}	amarillo
4	PBDPA - Pd(OAc) ₂	465 465	I ₂ WCl ₆	7×10^{-9}	6×10^{-4} 4×10^{-5}	amarillo-oscuro
5	PBDPA - (PdCl ₂)	-----	I ₂	5×10^{-10}	8×10^{-6}	amarillo

a).- Polimero preparado en base al catalizador.

b).- En CHCl₃ a temperatura ambiente.

c).- Polimeros dopados con iodo en fase gaseosa, polimeros dopados con WCl₆ en solución con CHCl₃.

d).- La muestra para el experimento en forma de pastilla.

Análisis de la tabla de conductividad eléctrica

- 1.- La tabla muestra que la σ aumenta después de llevarse a cabo el doping.
- 2.- Cuando se utiliza I_2 como dopante la σ aumenta por ejemplo en el experimento 1 aumenta de 10^{-9} a $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.
- 3.- Cuando existe una λ_{max} como los polímeros preparados en base a MoCl_5 y Pd(OAc)_2 (485 nm), la conductividad es mayor lo que nos indica una mayor conjugación en la estructura del polímero.

CAPITULO V CONCLUSIONES

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CONCLUSIONES.

1.- Se sintetizó un nuevo monómero bisacetilénico iónico, el bromuro de dimetildipropargil amonio el que se polimerizo por primera vez utilizando catalizadores en base a paladio, rutenio, tungsteno y molibdeno, mediante la variación de solvente, concentración del monómero, temperatura de polimerización y la relación monómero-catalizador.

2.- Los catalizadores usados se dividieron en dos grupos uno en base a paladio y rutenio [Pd(OAc)₂, PdCl₂, y RuCl₃] y el otro en base a molibdeno y tungsteno [MoCl₅ y WCl₆] en combinación con algunos otros compuestos para formar complejos.

3.- Los nuevos polímeros sintetizados presentan color que van del rojo al café oscuro lo cual se debe a los catalizadores utilizados. Además son solubles en agua, metanol, dimetil sulfóxido y dimetil formamida; siendo posible la formación de películas delgadas, mediante la evaporación de solvente.

4.- Se proponen dos mecanismos de polimerización para el bromuro de dimetildipropargil amonio a) polimerización por adición en base a paladio y b) polimerización por metatesis vía carbenos, como centro activo en base a los catalizadores: Mo y W.

5.- Se encontró que la viscosidad y el rendimiento dependen del tipo de catalizador. Los polímeros en base a Mo y Pd presentaron el mayor rendimiento y la mayor viscosidad.

6.- La investigación de la conductividad de los polímeros antes y después de usar agentes dopantes tales como I₂ WCl₆ demostró que el proceso de dopado aumenta la conductividad eléctrica σ (S cm⁻¹) de 10⁻¹⁰ a 10⁻⁵.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Sam-Kwon Multi- Funcional Polymers by Metathesis Polymerization. International Symposium on Polymers. Can Cun México (1993).
- 2.- Kil-Lye kang, Sung-hyun Kim. A New Class of conjugated Ionic Polyacetylene. Cyclopolymeritation of Diethylpropargylammonium Salts By Metathesis Catalysts. *Macromolecules* 26, 4539-4543 (1993)
- 3.- Yun-Him Kim, Yeong-Soon Gal. Cyclopolymeritation of Dipropargylsilanes by Transition- Metal Catalysts. *Macromolecules* 21, 1991-1995 (1988).
- 4.- Myo-Seon jang, Soon-ki Kwon. Cyclopolymeritation of Diphenyldipropargylmethane by Transition-Metal Catalyst. *Macromolecules* 23, 4135-4140 (1990).
- 5.- Yeong-Soon Gal and Sam-Kwon Choi. Synthesis and Properties of Poly(dipropargyl sulfoxide).
- 6.- Yushuo Nakayama, Kazushi Mashima. Polymeritation of Monosubstituted acetylenes Catalyzed by 2,6-Dimethylphenoxo Complex of Group 5 and 6 Metals. *Macromolecules* 26, 23 1993 (1993).
- 7.- M.A. Tienkoptchev, C. Sanchez, J. Navarro, R. Escudero, and T. Ogawa. polymeritation of Long Chain non conjugate diynes by Metathesis Catalysts. International Symposium on Polymers. Can Cun México (1993).
- 8.- M.A. Tienkoptchev, J. Navarro, C. Sanchez, M.A. Canseco, and Takeshi Ogawa. Synthesis of wather-soluble ionic polyacetylene by cyclopolymerization of dimethyldipropargylammonium bromide. *Polymer science* 37 351 - 354 1995.
- 9.- R.J. Fessenden y J.s. Fessenden *Química Organica*. Grupo Editorial Iberoamerica. México 1985.
- 10.- Morrison y Boyd *Química Organica Segunda Edicion*. Grupo Editorial Iberoamerica. México 1985.
- 11.- J.M.G. Cowie *Polymers Chemistry & Physics of Modern Materials*. Second Edition. Chapman and Hall, New York. U.S.A. 1991.
- 12.- G. Odian *Principles of Polymerization*. Third Edition Jhon Wiley & Sons New York. U.S.A. 1991.
- 13.- N.M. Bikales *Characterization of Polymers*. Jhon Wiley & Sons New York. U.S.A. 1971.
- 14.- R.M. Silverstein, G. Clayton. *Spectrometric Identification of Organic Compound*. Jhon Wiley & Sons Fifth Edition New York. U.S.A. 1990.

- 15.-Pedro Joseph-Nathan, Eduardo Díaz. *Introducción ala Resonancia magnetica Nuclear*. Ed. Limusa-Wiley S.A México 1970.
- 16.-W.J. Mijis. *New methods for Polymer Synthesis*. Plenum Press. New York. 1992.
- 17.- S. Subramanyam, A. Blumstein. *Conjugated Ionic Polyacetylenes, A New Polymerization Method for Substited acetylenes*. *Makrol. Chem, Rapid Commun*, 12, 13-30.
- 18.- A. M. Saxman, R. Liepins and M.Aldissi. *Polyacetylene: Its Synthesis, Doping and Estructure.. Prog.-Polym.Sci.* 11, 57-89.
- 19.-Jan F. Rabek *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. Jhon Wiley & Sons. Engand 1980.
- 20 P.W. Atkins *Fisicoquímica*, Ed. Fondo Educativo interamericano. Wilmington, Delawere, U.S.A. 1985.
- 21.-Hawley. *Diccionario de Química y de Productos Químicos*.Ediciones Omega. Barcelona. 1987.
- 22.- D. R. Askeland. *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*.Grupo Editorial Iberoamérica. 1985.