



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS POLIESTERES QUE CONTIENEN GRUPOS EMISORES DE LUZ

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN QUIMICA ORGANICA
P R E S E N T A
I. Q. ERNESTO RIVERA GARCIA

MEXICO, D. F.

1997

M-252335



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.

Agradecimientos

Al Dr. Serguei Fomine por su gran apoyo en la dirección y realización del presente trabajo.

A la Dra. Lioudmila Fomina por la asistencia técnica en el desarrollo experimental.

Al Q. Miguel Angel Canseco Martínez por la asistencia técnica en la evaluación de propiedades térmicas.

Al Dr. Armando Ortiz por la asistencia técnica en la evaluación de propiedades luminiscentes.

Al Q. Rubén L. Gaviño Ramírez por la asistencia técnica en la realización de los espectros de RMN.

Índice de siglas

UV	Ultravioleta
^1H -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de H^1
^{13}C -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de C^{13}
FT-IR	Infrarrojo (Transformada de Fourier)
TGA	Análisis Termogravimétrico
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial
NMP	N-metil pirrolidona
DMSO	Dimetil sulfóxido
MHC	4-metil-7-hidroxycumarina
T	Trioxano
U	Urea
PMD	Polímeros molecularmente dopados
PVK	Polivinilcarbazol
PMPS	Poli (metil fenilsilano)
PVTPA	Poli (4-difenilamino estireno)
PTPAMA	Poli (N-(4-difenilamino)-metacrilato)
TPD	Trifenil diamino derivado
PPV	Poli (p-fenilen vinileno)
PNV	Poli (1,4-naftalen vinileno)
CN-PPV	Policianotereftalideno
MEH-PPV	Poli (2-metoxi-5-(2'-etil-hexoxi)-1,4-fenilen vinileno)
PP	Poli (p-fenileno)
PAF	Poli (9-alkilfluoreno)
PAT	Poli (3-alkiltiofeno)

Índice de abreviaturas

AcOH	Acido Acético
Mn	Peso Molecular Promedio
T_f	Punto de fusión
T_g	Temperatura de Transición vítrea
T_{10}	Temperatura a la que se pierde 10% del peso
T_m	Temperatura de fusión del polímero
T_s	Temperatura de reblandecimiento
λ_{em}	Longitud de onda de emisión
λ_{ex}	Longitud de onda de excitación
λ_{max}	Longitud de onda máxima

Indice de compuestos sintetizados

2	Acido hidroxitereftálico
3	Hidroxi tereftalato de dimetilo
5	7-(2-cloroetoxi)cumarina
6	(7-cumariniloxi)etoxi tereftalato de dimetilo
8	6-nitro-3-carboxilcumarina
9	6-amino-3-carboxilcumarina
10	6-amino-3-carbometoxicumarina
11	(6-(3-carbometoxi)cumarinil)benzoquinona
12	(6-(3-carboxi)cumarinil)hidroquinona
13	(6-(3-carboxi)cumarinil)diacetilhidroquinona
15	(9-antranil)metoxi tereftalato de dimetilo

Indice de polímeros sintetizados

Poly-6-2
Poly-6-10
Poly-13
Poly-13-25
Poly-13-50
Poly-13-75
Poly-15-10

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
La cumarina	3
Síntesis de cumarinas	3
A partir de salicilaldehidos	3
A partir de o-hidroxifenilcetonas	4
A partir de derivados de ácido salicílico	5
A partir de fenoles	6
Síntesis de cumarinas sustituidas	8
Nitrocumarinas	8
Aminocumarinas	8
Acidos cumarinsulfónicos	8
Hidroxycumarinas	9
Aldehidocumarinas	10
Cetocumarinas	11
Reacciones de cumarinas	11
Halogenación	11
Reacción de Copulación	12
Reacciones de Adición	12
Polímeros que contienen el grupo cumarina en su estructura	14
Síntesis y caracterización de polímeros derivados del cloruro del ácido	
6-((3-(cloroformil)fenil)etnil)cumarin-3-carboxílico	15
Síntesis de nuevos polímeros que contienen el grupo cumarina en la cadena	
principal o lateral	17
Síntesis y caracterización de diversos copolímeros de 4-metil-7-hidroxycumarina-	
trioxano-urea	19
Síntesis de otros polímeros derivados de cumarinas de interés farmacológico	
e industrial	19

Principios de Fotoluminiscencia	20
Tipos de transiciones	20
Tipos de excitación	21
Electroluminiscencia	23
Materiales poliméricos empleados en dispositivos electroluminiscentes	23
3. Resultados y discusión	27
Síntesis de los monómeros	27
Síntesis del (7-cumariloxi) etoxitereftalato de dimetilo o monómero I	28
Síntesis de la (6-(3-carboxi)cumarinil) diacetil hidroquinona o monómero II	30
Síntesis del (9-antranil) metoxi tereftalato de dimetilo o monómero III	35
Síntesis de los polímeros	36
Síntesis de los polímeros del monómero I	36
Síntesis de los polímeros del monómero II	39
Síntesis de los polímeros del monómero III	44
Propiedades de los polímeros	44
4. Parte experimental	48
Materias Primas	48
Caracterización y determinación de propiedades	48
Síntesis del (7-cumariloxi) etoxi tereftalato de dimetilo o monómero I	48
Síntesis del hidroxitereftalato de dimetilo	48
Síntesis de la 7-(2-cloroetoxi)cumarina	49
Síntesis del (7-cumariniloxi) etoxi tereftalato de dimetilo	49
Síntesis de la (6-(3-carboxi) cumarinil) diacetil hidroquinona o monómero II	50
Síntesis de la 6-nitro-3-carboxilcumarina	50
Síntesis de la 3-carboxil-6-aminocumarina	50
Síntesis de la 6-amino-3-carbometoxicumarina	50
Síntesis de la (6-(3-carbometoxi)cumarinil)benzoquinona	51
Síntesis de la (6-(3-carboxi)cumarinil)hidroquinona	51
Síntesis de la (6-(3-carboxi)cumarinil)diacetilhidroquinona	52
Síntesis del (9-antranil) metoxi tereftalato de dimetilo o monómero III	52

Síntesis de los polímeros	53
Síntesis de los polímeros del monómero I: polímeros Poly-6-2 y Poly-6-10	53
Síntesis de los polímeros del monómero II: polímeros Poly-13, Poly-13-25, Poly-13-50 y Poly-13-75	53
Síntesis del polímero del monómero III: polímero Poly-15-10	53
5. Conclusiones	54
6. Referencias Bibliográficas	55
Apéndice A1 Terminología	
Apéndice A2 Espectros IR	
Apéndice A3 Espectros ¹H-RMN	
Apéndice A4 Espectros ¹³C-RMN	

Introducción

Las cumarinas (2H-1-benzopiran-2-onas) han llamado considerablemente la atención debido a sus propiedades fluorescentes y su actividad fisiológica. Se han usado ampliamente como colorantes láser, debido a su alta fotoestabilidad y rendimiento cuántico de luminiscencia. La modificación química de cumarinas permite variar fácil y continuamente la longitud de onda de emisión a través del espectro visible. Dichos compuestos son electroluminiscentes, de aquí que una dispersión de cumarina en polimetacrilato de metilo, mostró un pico de electroluminiscencia a 554 nm.

Aunque se han publicado numerosos artículos de síntesis y caracterización de cumarinas¹⁻³⁴, y se dispone de varias revisiones¹⁵, se ha puesto muy poca atención a la incorporación de estos compuestos a polímeros, y además, de las publicaciones que abordan este tema, ninguna se relaciona con propiedades ópticas. En su gran mayoría, los estudios se enfocan a la actividad fisiológica de los polímeros que contienen el grupo cumarina. Por otro lado, los materiales poliméricos electroluminiscentes que contienen unidades de cumarina emisoras, presentan ventajas sobre sus homólogos de bajo peso molecular, especialmente al elaborar dispositivos electroluminiscentes, debido a la ausencia de separación²⁵ de fase y a la posibilidad de preparar películas delgadas de cualquier dimensión con alta calidad óptica por simple fundición.

Recientemente se han sintetizado y caracterizado una serie de nuevos polímeros que contienen el grupo cumarina en su estructura. Entre ellos encontramos poliamidas basadas en la 6-etilfenil cumarina, poliésteres derivados de la 6-fenilcumarina y del 6,6'-biscumarinilo, y polinorborneno⁴³ conteniendo cumarinas sustituidas en posición 7 en la cadena lateral. Todos estos polímeros mostraron propiedades foto y electroluminiscentes, no obstante, las poliamidas y el polinorborneno tienden a reticular a la larga, mientras que el disolvente atrapado en las poliamidas destruye los electrodos. Los poliésteres derivados de la 6-fenilcumarina y 6,6'-biscumarinilo poseen buenas propiedades de emisión y una solubilidad razonable en disolventes volátiles como cloroformo⁴³.

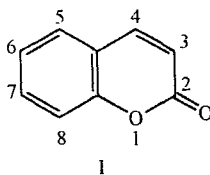
Considerando que los poliésteres de cumarina constituyen la mejor combinación de procesabilidad y propiedades de emisión, en este proyecto se desarrollaron avances sintéticos para la preparación de nuevos poliésteres que contengan el grupo cumarina, con mejor procesabilidad y con una estructura que puede ser lineal o altamente ramificada. En el presente trabajo de tesis se describe la síntesis y caracterización de seis nuevos poliésteres, de los cuales dos son derivados del 7 (cumariniloxi) etoxi tereftalato de dimetilo (monómero I) y los cuatro restantes de la (6-(3-carboxi) cumarinil) diacetilhidroquinona (monómero II). Los polímeros del monómero I son oligómeros lineales que contienen el grupo cumarina en la cadena lateral, mientras que los polímeros del monómero II son polímeros ramificados de peso molecular medio, totalmente aromáticos y que contienen el grupo cumarina en la cadena principal. Así mismo, se evaluaron las propiedades térmicas y electroluminiscentes de cada uno de ellos.

Antecedentes

La cumarina

La cumarina y sus derivados existen en la naturaleza tanto en su forma libre como en forma de glucósidos; abundan especialmente en grasas, orquídeas, legumbres y frutas cítricas. El compuesto base, cumarina, es un constituyente de olor dulce del trébol blanco, que está presente en numerosas plantas.

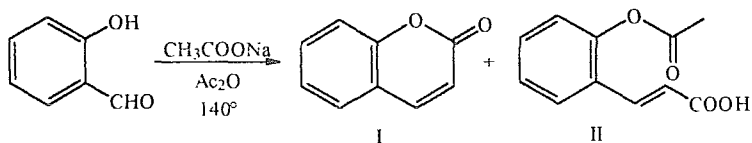
La cumarina presenta la siguiente estructura (I), y para nombrar a sus derivados, sus posiciones se numeran como se muestra a continuación ¹:



Síntesis de cumarinas

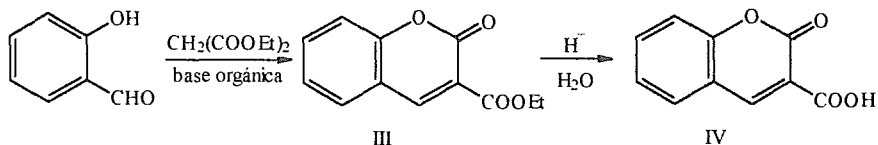
A partir de salicilaldehídos

El anillo de cumarina se puede preparar a partir de salicilaldehídos mediante una reacción de Perkin ², para dar rendimientos variables de cumarina (I) y ácido o-acetilcumárico (II), donde este último, o mejor dicho sus ésteres, pueden convertirse en los isómeros *cis*, los ácidos cumarínicos, o directamente en cumarina, mediante luz ultravioleta y yodo, o bien luz solar ³.



Se pueden obtener buenos rendimientos de cumarinas sustituidas en posición 3 (III) aplicando la reacción de Knoevenagel, no obstante la descarboxilación de la 3-carboxilcumarina

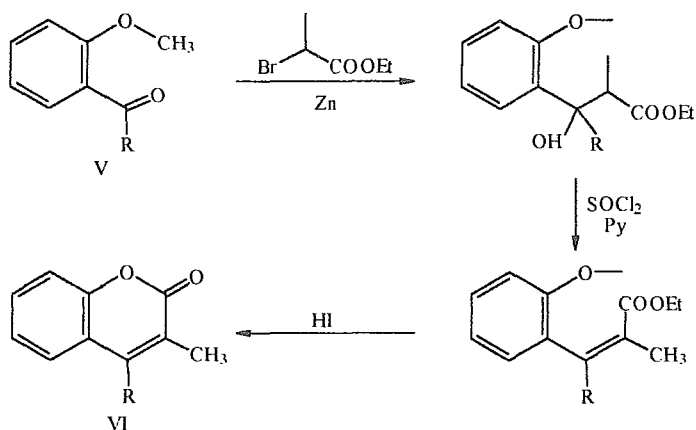
(IV) da rendimientos globales más bajos que los que se obtienen directamente por la reacción de Perkin ⁴.



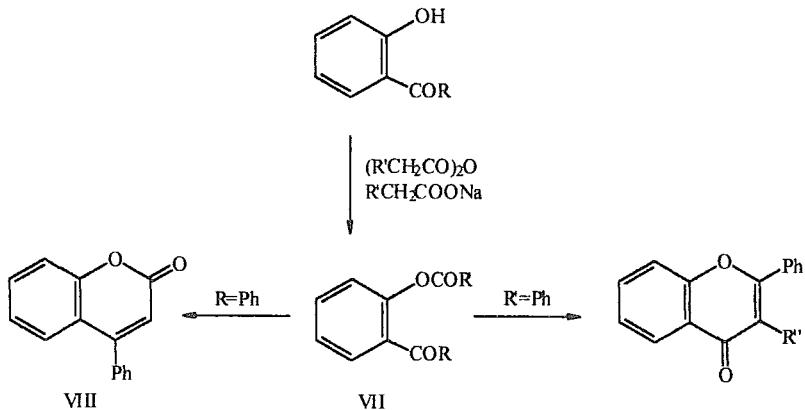
La 3-metilcumarina se puede preparar a partir de salicilaldehído mediante la reacción de Reformatsky con un 32% de rendimiento, sin embargo, cuando se emplean o-metoxibenzaldehídos en la misma reacción, se obtienen ácidos cumáricos que no permiten el cierre del anillo catalizado con HI ⁵.

A partir de o-hidroxifenilcetonas

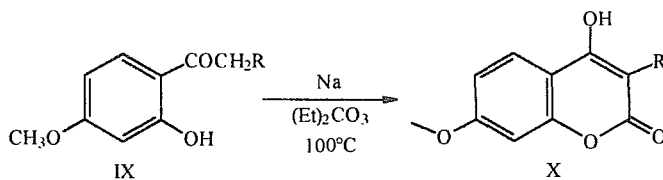
Ciertas cumarinas sustituidas se pueden obtener a partir de o-hidroxifenilcetonas (V) empleando la reacción de Reformatsky para formar tanto cumarinas sustituidas en la posición 4, como cumarinas 3,4-disustituidas (VI) ^{6,7}.



Algunas 3-fenilcumarinas (VII) pueden prepararse mediante la reacción de Kostanecki-Robinson, donde el producto obtenido depende de la forma en que se pierde agua para conducir a la formación de (VIII) ⁸.

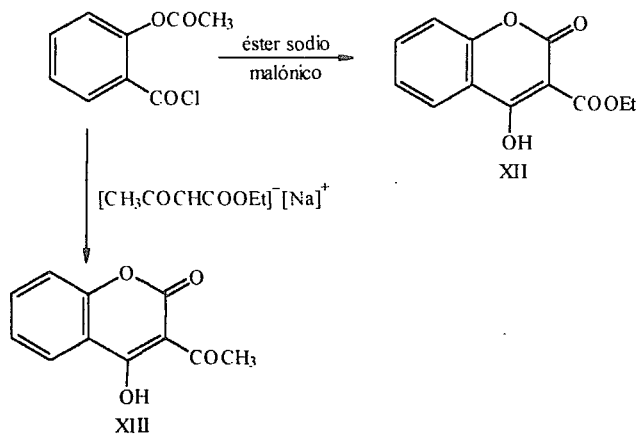


Por otra parte se pueden preparar 4-hidroxicumarinas (X) con buenos rendimientos mediante la condensación de *o*-hidroxifenilcetonas (IX) con carbonato de dietilo ⁹.

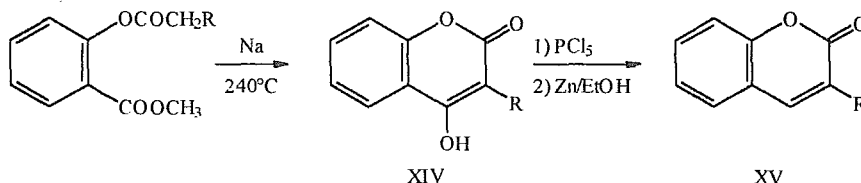


A partir de derivados de ácido salicílico

La acilación de derivados del éster sodio malónico, malonato de etilo, o cianoacetato de etilo con cloruros de *o*-acetoxibenzoilo sustituidos (XI) produce 4-hidroxicumarinas (XII y XIII) con sustituyentes en posición 3 ¹⁰.

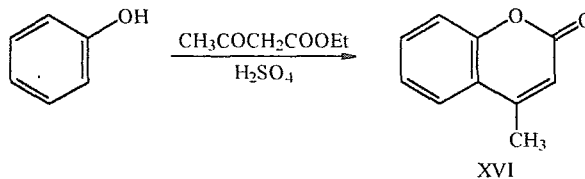


De manera análoga se pueden preparar productos similares a partir de acilsalicilatos de metilo mediante una condensación de Claisen¹¹. Estos compuestos (XIV) pueden convertirse en 3-alkilcumarinas (XV) de la siguiente manera:



A partir de fenoles

El método más importante para preparar cumarinas a partir de fenoles es la condensación de Pechmann¹², ya que procede a partir de materias primas muy simples y ofrece excelentes rendimientos de cumarinas sustituidas en el anillo pirónico (XVI).



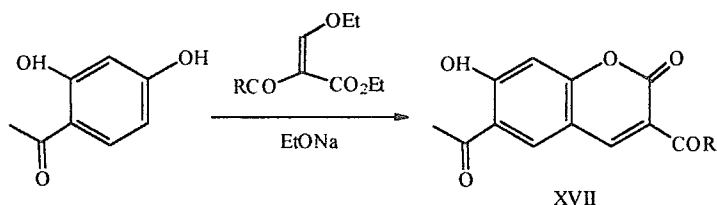
La facilidad de la reacción depende de los sustituyentes en el fenol, el tipo de β -cetoéster y del agente condensante. El fenol con ácido sulfúrico da sólo un 3% de rendimiento de 4-metilcumarina (XVI). Sin embargo, fenoles con grupos electrodonadores en posición meta tales como hidroxilo, metoxilo, amino, alquilamino, dialquilamino y alquilo, aumentan notablemente la cantidad del producto esperado¹³. Los halógenos son menos efectivos. Cuando los grupos anteriormente mencionados se encuentran en las posiciones *orto* o *para*, confieren al fenol una reactividad similar a la que tendría el fenol mismo¹⁴.

La presencia de grupos electroattractores¹⁴ impiden la condensación; cuando se introducen polihidroxibencenos pueden disminuir o incluso prevenir la condensación en el siguiente orden: $\text{CN} > \text{CHO} > \text{SO}_3\text{H} > \text{COCH}_3 > \text{NO}_2 > \text{COOH} > \text{COOCH}_3$ ¹³.

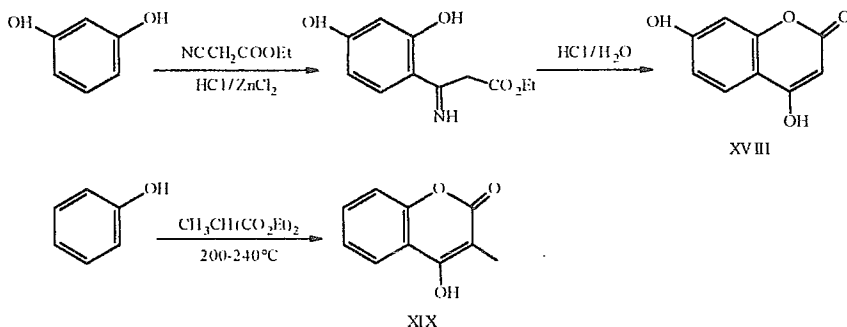
Un gran número de reactivos pueden utilizarse como catalizadores para llevar a cabo la condensación. Los más comunes son ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfúrico al 73%, HCl en AcOH o en alcohol, ZnCl_2 , H_3PO_4 , EtONa, B_2O_3 , AcONa, POCl_3 , P_2O_5 y AlCl_3 . El H_2SO_4 al

73% se prefiere al ácido sulfúrico concentrado, cuando existe el riesgo de una reacción de sulfonación; el $ZnCl_2$ es el mejor agente para los aminofenoles; el HCl , H_3PO_4 y el $POCl_3$ dan rendimientos considerablemente mejores con resorcinol, alquilresorcinoles, β -naftol e hidroxihidroquinona. Los fenoles que son reactivos y dan buenos rendimientos de cumarinas con H_2SO_4 , sin duda producen cumarinas con P_2O_5 . Los fenoles que reaccionan con dificultad para formar cumarinas en presencia de H_2SO_4 dan cromonas con P_2O_5 ¹⁵.

La reacción de Pechmann puede llevarse a cabo también con acilacetónitrilos y otros derivados de β -cetoésteres ¹⁶. Así la condensación del etoximetilen-acetoacetato de etilo y sus análogos malonato y benzoilacetato con resorcinoles sustituidos, en presencia de etóxido de sodio como agente condensante produce 3-acil y 3-carbetoxicumarinas (XVII)



Las 4-hidroxycumarinas (XVIII) se pueden preparar mediante una reacción de Hoesch, a partir de resorcinol ¹⁷ e hidroxihidroquinona ¹⁸. Este método falla con cresol, hidroquinona y fenol. Sin embargo, algunos compuestos del tipo (XIX) se pueden sintetizar calentando fenol en presencia de monoalquilmalonatos de etilo a 200-240°C ¹⁹.



Algunas cumarinas pueden prepararse a partir de quinonas y algunos compuestos no aromáticos. Estos métodos no son muy empleados por lo que no se mencionan en el presente trabajo.

Síntesis de cumarinas sustituidas

Nitrocumarinas

Algunos de estos compuestos pueden prepararse nitrando cumarinas. La nitración de la cumarina da predominantemente 6-nitrocumarina, con un 7% de 8-nitrocumarina. En una nitración posterior a 100°C, la 6-nitrocumarina da 3,6-dinitrocumarina, y la 8-nitrocumarina da 6,8-dinitrocumarina ²⁰. La facilidad de nitración aumenta con la introducción de grupos alquilo, especialmente en la posición 4. Para obtener mononitroalquilocumarinas, se debe emplear una cantidad estequiométrica de ácido nítrico ²¹. La presencia de grupos hidroxilo en el anillo aromático, hace este anillo tan activo como el fenol y más susceptible a la nitración ²², que el anillo heterocíclico.

Al nitrar cumarina con nitrato de benzoilo se produce 5-nitrocumarina ²³. Las 4-nitrocumarinas no se conocen.

Aminocumarinas

Un gran número de estos compuestos pueden prepararse por reducción de nitrocumarinas de la manera acostumbrada con Sn o Fe en HCl ²⁴. La 4-anilnocumarina se puede obtener calentando 4-hidroxycumarina o una 4-halogenocumarina con anilina ¹⁰. Si el grupo amino se encuentra en el anillo bencenoide, sus reacciones son normales. Puede producir isocianatos e isotiocianatos con fosgeno y cloruro de tiocarbonilo, y puede formar sales de diazonio y alquilamonio ²⁵.

Ácidos cumarinsulfónicos

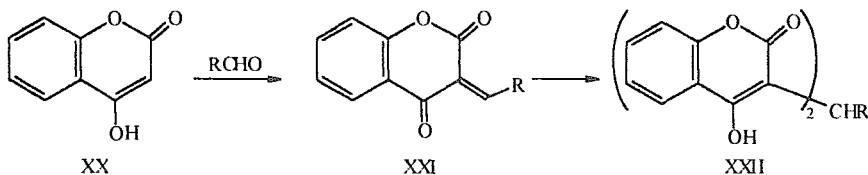
Cuando se trata cumarina con ácido sulfúrico fumante a 100°C se obtiene el ácido 6-cumarinsulfónico. Una reacción posterior con el mismo reactivo a 150-160° durante 1-2 h produce ácido 3,6-cumarindisulfónico ²⁶.

El uso de ácido clorosulfónico conduce al cloruro de 6-cumarinsulfonilo, el cual al ser tratado con amoníaco o aminas, produce las sulfonamidas correspondientes. La reducción del cloruro de cumarinsulfonilo con Zn en alcohol produce el respectivo tiofenol ²⁷.

Hidroxycumarinas

Estos compuestos pueden prepararse vía diazoación de aminas, mas no por fusión alcalina de ácidos sulfónicos, ya que dicho tratamiento destruiría el anillo heterocíclico. La introducción directa de un grupo hidroxilo en la posición 6 de la cumarina puede llevarse a cabo oxidando esta con persulfato de potasio en medio alcalino²⁸.

La 3-hidroxycumarina se obtiene por hidrólisis de la 3-aminocumarina. La 4-hidroxycumarina o ácido benzotetrónico (XX) existe prácticamente en su forma enólica. Dicha estructura le confiere propiedades ácidas y activa la posición 3, ya que las reacciones de nitración, sulfonación, cloración y bromación practicadas en él atacan en este punto²⁹. La 4-hidroxycumarina se condensa con aldehidos para dar 3,3'-alquidien o arildien bis-(4-hidroxycumarinas) (XXII), pasando por la formación del 3-alquidien-2,4-decetocromano (XXI) que vía una adición de Michael conduce al producto final³⁰.

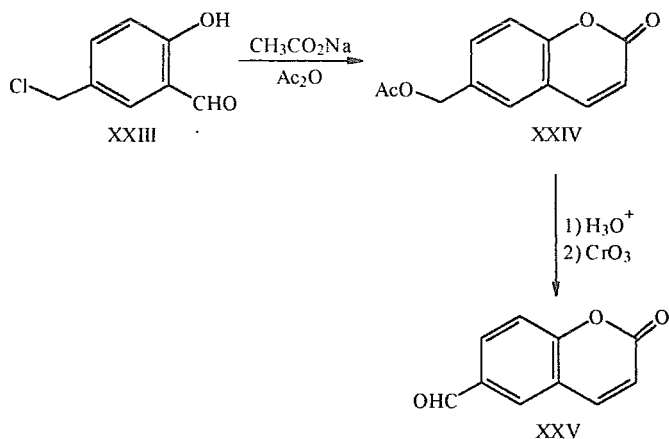


Las cumarinas con grupos hidroxilo en el anillo bencénico difieren considerablemente en su capacidad fluorescente. Esta propiedad es muy útil para localizar la posición del grupo hidroxilo en el anillo bencénico. Las cumarinas sin grupos hidroxilo no presentan fluorescencia. La 5-hidroxycumarina no fluoresce en medio ácido, básico o neutro; no obstante su éter metílico fluoresce en alcohol o ácido sulfúrico. Las 6-hidroxycumarinas sólo fluorescen en ácido sulfúrico. Las 7-hidroxycumarinas por su parte, no fluorescen en medio neutro pero forman soluciones incoloras con fluorescencia azul en medio alcalino y ácido. La metilación del grupo hidroxilo inhibe la fluorescencia sólo en medio alcalino¹⁵. La presencia de grupos electrodonadores en posición 3 aumentan la fluorescencia de manera que ésta aparece aun en soluciones alcohólicas neutras. En disolventes no polares, la fluorescencia disminuye. La introducción de grupos electroattractores en posición 4 aumenta ligeramente la fluorescencia y en el anillo bencénico la disminuye. Si el doble enlace del anillo de la pirona se reduce, la fluorescencia desaparece¹⁵.

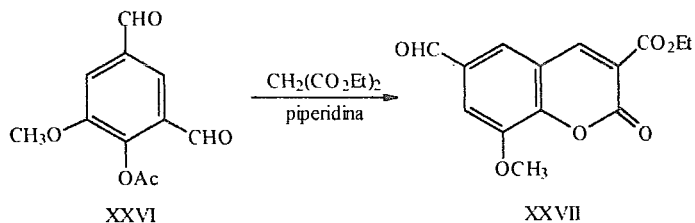
Las 7-hidroxycumarinas en soluciones débilmente alcalinas absorben luz ultravioleta casi por completo, pero transmiten la luz visible. Esta propiedad se utiliza para la fabricación de filtros solares y bronceadores. Finalmente, la 8-hidroxycumarina y la 8-metoxycumarina, no muestran fluorescencia bajo ninguna condición. Las cumarinas con grupos hidroxilo en el anillo bencénico se comportan como fenoles y presentan las reacciones características de éstos¹⁵.

Aldehidocumarinas

La 6-aldehidocumarina (XXV) se preparaba anteriormente a partir del 4-clorometil salicilaldehído (XXIII). El compuesto (XXIII) puede obtenerse con un 16% de rendimiento mediante la reacción de Reimer y Tiemann³¹.



La aplicación de este método y el de Gatterman no funciona con la umbeliferona o 7-hidroxycumarina. La 6-aldehidocumarina (XXVII) puede obtenerse directamente vía la reacción de Knoevenagel³².



Las 3-aldehidocumarinas se preparan por reducción de Rosenmund del cloruro de ácido correspondiente de la 3-carboxicumarina³³.

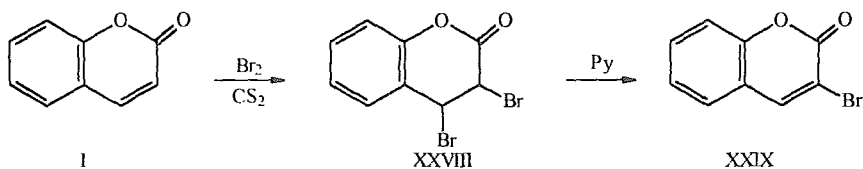
Cetocumarinas

Las cumarinas con grupos cetona en el anillo aromático pueden prepararse directamente por reacción de Friedel-Crafts en hidroxycumarinas, o mejor aun por transposición de Fries. La acilación de diversas 5-hidroxycumarinas, produce 5-hidroxi-6-acilcumarinas, mientras que las 7-hidroxycumarinas conducen a la formación de 7-hidroxi-8-acilcumarinas con pequeñas cantidades de 6-acil derivados. Si la posición 8 se encuentra ocupada, este último es el producto predominante³⁴.

Reacciones de cumarinas

Halogenación

La bromación de la cumarina conduce a la formación del compuesto dibromado (XXVIII), el cual por posterior pérdida fácil de HBr conduce a la formación de la 3-bromocumarina (XXIX)¹⁵.



La presencia de grupos alquilo en posición 4 disminuye la estabilidad del compuesto dibromado. Cuando la cumarina se trata con bromo en CS_2 a 140° , se producen 3,6-dibromocumarina y 3,6,8-tribromocumarina respectivamente. Si existen grupos fenol en el anillo aromático, y se quiere introducir un sólo átomo de bromo en posición 3, es necesario proteger dichos grupos acetilando o carbonatando, no obstante dicha bromación se lleva a cabo más satisfactoriamente usando N-bromosuccinimida¹⁵.

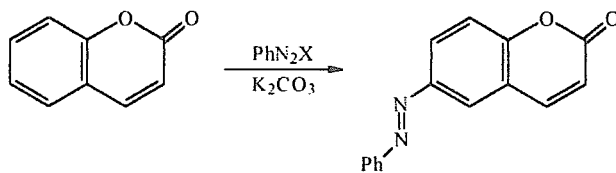
Las 4-halocumarinas se preparan tratando 4-hidroxycumarinas en presencia de pentahalogenuros de fósforo, y son las únicas que pueden obtenerse de ésta forma, siempre y cuando no existan grupos electronegativos en el anillo bencénico. Para preparar cumarinas

bromadas en el anillo aromático, se tiene que proceder sintéticamente o bien bromar 3,4-dialquilcumarinas. La cloración de cumarinas es muy similar a la bromación. Los compuestos yodados, no pueden obtenerse por yodación directa, y deben prepararse por síntesis¹⁵.

Todos los derivados halogenados a excepción del 4-halogenado se comportan normalmente como halogenuros aromáticos o vinílicos, ya que éste es vinilo de un haluro de ácido y puede removerse o bien sustituirse con facilidad¹⁵.

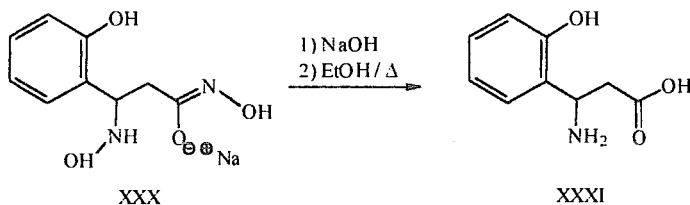
Reacción de Copulación

Las sales de diazonio en presencia de cumarina copulan en posición 6. La presencia de grupos hidroxilo en el anillo bencénico hacen este más reactivo¹⁵.



Reacciones de Adición

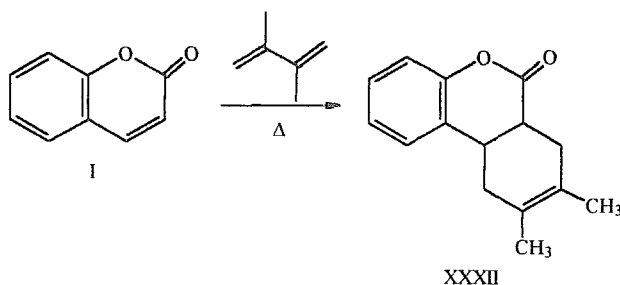
Numerosos reactivos pueden adicionarse a la cumarina para dar dihidrocumarinas sustituidas o anhídridos melilóticos sustituidos. El amoniaco y la hidroxilamina pueden adicionarse dando origen a una gran variedad de productos dependiendo de las condiciones. La adición simple de ésta última en ausencia de álcali da un producto que contiene 3 moles de hidroxilamina (XXX) el cual en presencia de base forma un ácido hidroxámico, que al ser calentado en etanol produce un ácido β-aminomelilótico (XXXI)¹⁵.



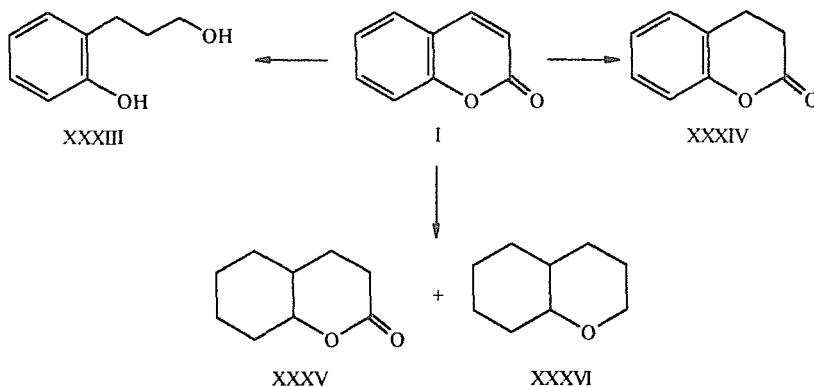
La cumarina dada su naturaleza, puede participar en reacciones de Michael y adicionar cianoacetamida, éster malónico y fenilacetato de etilo. La presencia de grupos nitro, metilo y

bromo en posición 6, así como la presencia de grupos hidroxilo y metoxilo en posición 7, disminuyen la rapidez de reacción. La presencia de grupos alquilo en posiciones 3 y 4 dificultan la adición, y la presencia de grupos electroattractores en posición 3 aumenta notablemente la reactividad del doble enlace, y por lo tanto la velocidad de reacción¹⁵.

La cumarina puede participar en una reacción de Diels-Alder con el 2,3-dimetilbutadieno a 260°C para dar rendimientos pobres de 8,9-dimetil-6a,7,10,10a-tetrahidrodibenzopirona (XXXII)¹⁵.

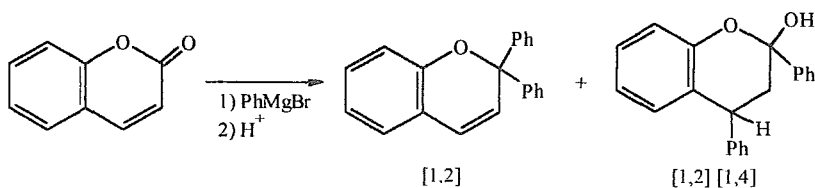


La reducción de la cumarina da una variedad de compuestos, dependiendo de las condiciones y el reactivo utilizado. Con Ni Raney a 100° o entre 40-80°, se obtiene la hidrocumarina o anhídrido melilótico (XXXIV). A 200-250°C en presencia del mismo reactivo se obtiene octahidrocumarina (XXXV) y hexahidrocromano (XXXVI), mientras que en presencia de cromito de cobre se obtiene alcohol γ -(o-hidroxifenil) propílico (XXXIII). El uso de Pd/C a temperatura ambiente y baja presión reduce la cumarinas a la dihidrocumarina (XXXIV) correspondiente¹⁵.



Las dihidrocumarinas pueden reconvertirse en cumarinas empleando Pd negro a 220°C, bromo, cloro, oxígeno o azufre a 300°C¹⁵.

Los reactivos de Grignard pueden reaccionar con cumarinas para dar productos, cuya naturaleza depende de la posición de los sustituyentes. El primer mol de reactivo se adiciona al grupo carbonilo para dar un intermediario, el cual puede aceptar otra mol de reactivo o dar una cetona insaturada. Así, al tratar la cumarina con bromuro de fenilmagnesio se obtienen los productos de adición [1,2] y [1,2][1,4]¹⁵.



El someter la cumarina a una prolongada acción del álcali, puede romper el anillo de la pirona para formar el correspondiente ácido cumárico. Este cambio está acompañado por un cambio de coloración de amarillo a amarillo verdoso fluorescente debido al cumarato de sodio formado¹⁵.

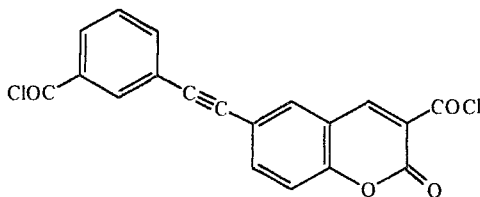
Polímeros que contienen el grupo cumarina en su estructura

Aunque existen diversas publicaciones sobre síntesis y caracterización de cumarinas¹⁻³⁴, y se dispone de numerosas revisiones¹⁵, se ha puesto muy poco interés en la incorporación del grupo cumarina a nuevos polímeros, y son contados los artículos que abordan este tema. La copolimerización de la cumarina con estireno vía radicales libres fue estudiada por Chen Yun³⁵. Se obtuvieron varios poliésteres conteniendo un dímero de cumarina, por fotopolimerización del dicarbonato de 7-7'-Cumarinilpolimetileno³⁶. En ambos casos el doble enlace de la cumarina, participa en la polimerización, produciendo polímeros que contienen derivados de la 3,4-dihidrocumarina, los cuales carecen de propiedades ópticas debido a la destrucción de la conjugación. Por otra parte, los materiales poliméricos que contienen unidades emisoras presentan ventajas sobre sus homólogos de bajo peso molecular, especialmente en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes, debido a la ausencia de separación de fase y a la posibilidad de preparar películas delgadas de cualquier dimensión con alta calidad óptica por *casting*.

Además de los polímeros anteriormente citados y algunos con grupos emisores de luz diferentes³⁷⁻⁴¹, se han sintetizado otros que por ser de mayor interés se abordarán con mayor detalle.

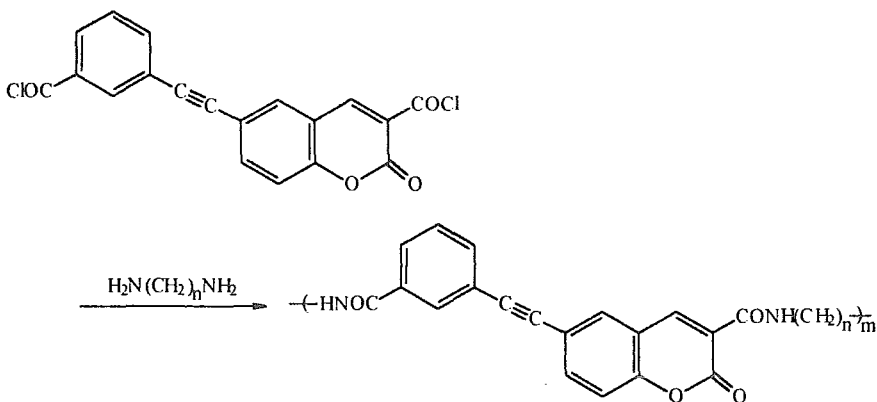
Síntesis y caracterización de polímeros derivados del cloruro del ácido 6-((3-(cloroformil)fenil)etnil)cumarin-3-carboxílico⁴²

S. Fomine et al⁴² prepararon dos diferentes poliamidas a partir del cloruro del ácido 6-((3-(cloroformil)fenil)etnil)cumarin-3-carboxílico, que presenta la siguiente estructura:



1

Las poliamidas **1a** y **1b** se prepararon por policondensación interfacial a partir del dicloruro **1** y las diaminas alifáticas correspondientes.



1a: n = 4
1b: n = 8

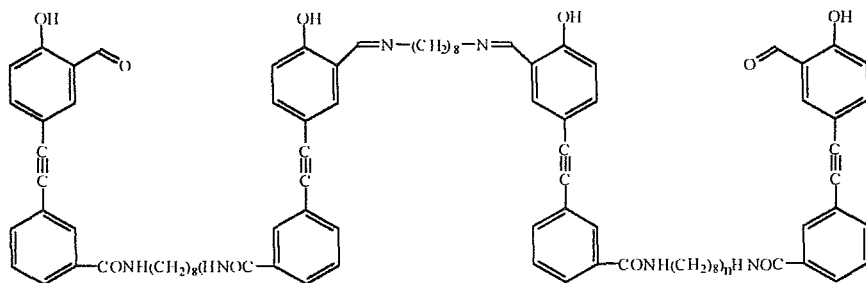
Esta reacción debe llevarse a cabo a 40-45°C debido a la débil solubilidad del compuesto **1**.

El monómero fue lo suficientemente puro para producir polímeros de peso molecular

moderados con viscosidades inherentes de 0.67 dl/g para los polímeros **1a** y **1b** respectivamente. La estructura de ambos polímeros se confirmó por espectroscopía.

Los polímeros fueron solubles en disolventes polares no próticos tales como NMP y DMSO, sin embargo, precipitaban lentamente al dejarlos reposar, pudiéndose obtener películas resistentes, además de transparentes, por moldeo a 80°C de una solución de NMP.

En el caso de la síntesis de poliamidas por policondensación interfacial, un ligero exceso de amina afecta ligeramente el peso molecular. Cuando se usó un exceso de 4 veces de 1,8-diaminooctano para preparar **1b**, el cual no debe presentar grupos carboxi terminales, el polímero resultante resultó totalmente diferente al esperado. Este polímero era amarillo y mostraba luminiscencia verde, mientras que el polímero **1b** era blanco con luminiscencia azul. Además **1b** tuvo mejor solubilidad en disolventes polares no próticos y exhibió una viscosidad intrínseca de 0.57 dl/g. El producto se caracterizó por espectroscopía y se identificó como **1c**.

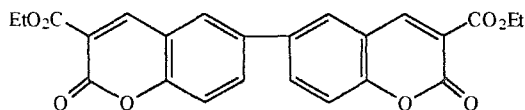


1c

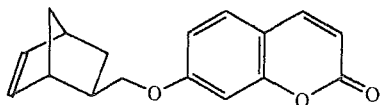
Todos los polímeros exhibieron fotoluminiscencia en solución y en forma de película, mostrando un pico intenso de fotoluminiscencia a 464 nm, además de ser termoestables con un 10 % de pérdida de peso a 425 y 433°C respectivamente. Las curvas DSC de éstos dan un pico exotérmico a alrededor de 280-300°C⁴².

Síntesis de nuevos polímeros que contienen el grupo cumarina en la cadena principal o lateral ⁴³

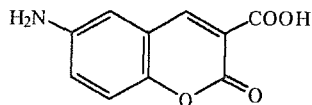
S. Fomine et al ⁴³ obtuvieron una serie de polímeros a partir de tres nuevos monómeros, 3'-Bis (Carboetoxi)-6,6'-dicumarinilo (**2**), 7-((2-norbornenil)metoxi)cumarina (**3**) y el ácido 6-aminocumarin-3-carboxílico (**4**), que presentan las siguientes estructuras:



2

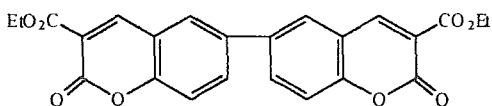


3

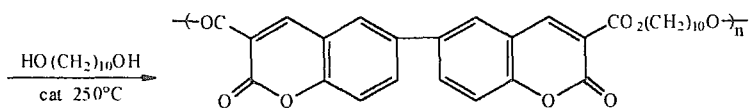


4

El monómero **2** se policondensó con 1,10 decanodiol a 250°C utilizando acetilacetonato de níquel o tetrapropóxido de titanio como catalizador para obtener un polímero de alto peso molecular **2a** (Mn = 87000, polidispersidad 1.4), soluble en disolventes clorados alifáticos. La estructura de **2a** se confirmó por espectroscopía.



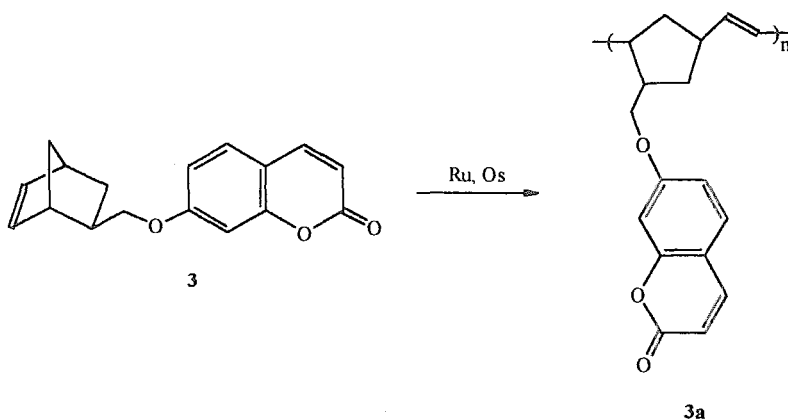
2



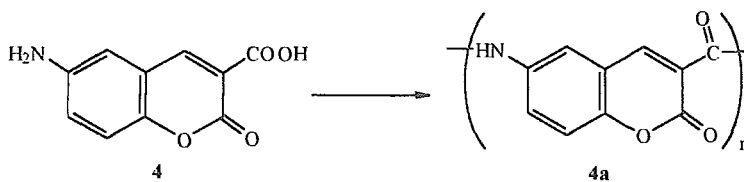
2a

El monómero **3** se polimerizó bajo condiciones propias de una reacción de metátesis para dar un polinorborneno **3a** de alto peso molecular (Mn = 350,000, polidispersidad 1.8) que mostró ser soluble en disolventes clorados alifáticos y se caracterizó por RMN e IR mostrando la

estructura:



El ácido 6-aminocumarin-3-carboxílico **4** se polimerizó para formar una poliamida **4a**, mediante una técnica de policondensación directa; no obstante este último polímero presentó un peso molecular bajo, mostrando solubilidad en DMSO y NMP.

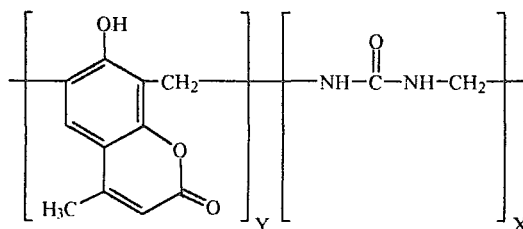


Los polímeros **2a**, **3a**, y **4a** forman películas homogéneas fuertes y flexibles con excelente calidad óptica, que pueden prepararse por *casting* de sus soluciones en cloroformo, o en el caso de **2a** por moldeo a 220-240°C. Los polímeros **2a** y **3a** son de naturaleza amorfa y mostraron una Tg de 121 y 64°C respectivamente. De acuerdo al TGA muestran una pérdida del 10 % del peso a 360 y 400°C respectivamente, por lo que éste último presenta mayor termoestabilidad. La poliamida **4a** produce películas transparentes por soplado de sus soluciones en NMP o DMSO y posee una buena termoestabilidad ($T_{10} = 440^\circ\text{C}$ debido a la ausencia de enlaces alifáticos).

Todos los polímeros mostraron fotoluminiscencia en solución y películas. Además exhibieron una longitud de onda de absorción máxima en la región de 320-350 nm emitiendo del violeta ($\lambda_{\text{max}} = 410$ nm, **3a**) al azul verde ($\lambda_{\text{max}} = 510$ nm, **4a**). Un dispositivo fabricado con **2a** emite luz azul-verde con un voltaje de encendido de 4 V⁴³.

Síntesis y caracterización de diversos copolímeros de 4-metil-7-hidroxicumarina-trioxano-urea ⁴⁴

D. I. Brahmhatt y B. R. Hirani ⁴⁴ prepararon estos polímeros por policondensación de la 4-metil-7-hidroxicumarina (MHC), trioxano (T) y urea (U) en presencia de HCl 2M/H₂SO₄ como catalizador, variando las proporciones de los monómeros. Los copolímeros se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía IR, RMN y estudios de TGA, presentando la siguiente estructura:



El peso molecular promedio M_n de todos ellos se determinó por titulación con piridina, en medio no acuoso, de los hidrógenos fenólicos presentes en la cadena.

Los análisis termogravimétricos de los polímeros obtenidos mostraron su termoestabilidad. Un examen de los TGA reveló que todos los copolímeros se degradan en un paso, comenzando la degradación en un intervalo de 100 a 200°C dependiendo de la naturaleza del copolímero. La degradación llega al 50 % a 450°C y es completa a 600°C.

Las conductividades eléctricas de los copolímeros se midieron en un intervalo de temperaturas de 30 a 130°C, y variaron entre 6.15×10^{-12} y $1.15 \times 10^{-11} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ⁴⁴, sin mostrar cambio apreciable con el incremento de temperatura.

Síntesis de otros polímeros derivados de cumarinas de interés farmacológico e industrial

La literatura revela que a pesar de los numerosos trabajos llevados a cabo en derivados de cumarinas, existen pocos trabajos sobre polímeros derivados de este compuesto. De los trabajos existentes gran parte de ellos son de interés farmacológico e industrial. Patel y Patel reportaron algunos poli(3-fenoxicumarin metilenos) con actividad fungicida ⁴⁵. Yen et al sintetizaron

polímeros de cumarinas con propiedades antihemorrágicas ⁴⁶. Los copolímeros derivados de cumarina y N-vinil pirrolidina resultaron efectivos al reducir la presión arterial en gatos ⁴⁷. Los copolímeros de cumarina-acrilonitrilo se emplean en la síntesis de fibras sintéticas, mientras que los copolímeros de cumarina-N-vinilindol muestran propiedades fotoconductoras ⁴⁸.

Principios de Fotoluminiscencia ⁵¹

La luminiscencia es una emisión de luz de una molécula excitada: cuando dicha excitación se promueve con luz recibe el nombre de fotoluminiscencia y cuando se promueve eléctricamente o vía reacciones electroquímicas recibe el nombre de electroluminiscencia.

En una molécula, los electrones pueden migrar desde un nivel de energía en su estado basal, a un nivel más alto (un orbital desocupado) si se suministra energía del exterior. En un proceso fotoquímico esta energía se suministra en forma de luz. La luz de cualquier longitud de onda tiene un valor de energía dado por $E=h\nu$, donde ν es la frecuencia de la luz (c/λ) y h es la constante de Planck. Dado que los niveles de energía están cuantizados, la energía requerida para llevar un electrón de un nivel a otro posee un valor determinado.

La energía de las transiciones electrónicas se encuentra en la región visible del espectro electromagnético, y en el ultravioleta lejano. Los puntos de absorción se expresan comúnmente en unidades de longitud de onda (nm). Si un compuesto absorbe en el visible, es colorido, y posee el color complementario al que absorbe. Así, un compuesto que absorbe en el violeta es amarillo.

Un pico de absorción en el UV o en el visible se debe a estas transiciones y normalmente la cantidad de energía necesaria para llevarlas a cabo depende en su mayoría de los orbitales involucrados y no del resto de la molécula. Así, un grupo funcional simple como $C=C$ absorbe siempre en la misma área. Un grupo que absorbe se conoce como cromóforo.

Tipos de transiciones

En la mayoría de las moléculas, todos los electrones están apareados en el estado basal, donde cada miembro del par posee un spin opuesto al del otro electrón. Cuando uno de éstos se promueve a un orbital de mayor energía, ambos electrones ya no comparten el mismo orbital, y el electrón promovido puede tener el mismo spin que antes o bien el opuesto.

Cuando en una molécula dos electrones desapareados tienen el mismo spin se conoce como estado de triplete, y cuando poseen spines contrarios se conoce como estado de singulete, de acuerdo a la regla de multiplicidad dada por $2n + 1$, donde n es el spin del electrón y puede adoptar valores de $+1/2$ y $-1/2$. En principio para cada estado excitado singulete existe un correspondiente estado de triplete. En la mayoría de los casos, un estado de triplete posee menor energía que su correspondiente estado de singulete según la regla de Hund.

De los tipos de transiciones existentes, las transiciones singulete-triplete y triplete-singulete están prohibidas, mientras que las transiciones singulete-singulete y triplete-triplete están permitidas ⁶⁴, de acuerdo al diagrama de Jablonski (Fig I). Todas estas transiciones están acompañadas de excitaciones rotacionales y vibracionales.

Tipos de excitación

Cuando un electrón en una molécula se promueve, generalmente va al orbital vacante disponible de menor energía, aunque puede promoverse a orbitales más altos. Para las moléculas orgánicas existen cuatro tipos de excitaciones, que en orden decreciente de energía son:

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Alcanos que no tienen electrones n o π .
2. $n \rightarrow \sigma^*$ Alcoholes, aminas, etc.
3. $\pi \rightarrow \pi^*$ Alquenos, aldehidos, ésteres, etc.
4. $n \rightarrow \pi^*$ Aldehidos, cetonas, ésteres, etc.

De los 4 tipos de excitación, las dos últimas son las más importantes en fotoquímica orgánica. Así, se necesita luz de mayor energía (UV lejano) para una excitación $\sigma \rightarrow \sigma^*$, mientras que basta luz UV ordinaria para una excitación $n \rightarrow \pi^*$. Existe un fenómeno interesante en compuestos conjugados: a mayor conjugación, más se desplaza la absorción a mayores longitudes de onda.

Existen dos formas principales de nombrar los estados excitados: indicando el orbital de partida y el nuevo orbital ocupado p.e. (π, π^*), o bien nombrando al estado basal S_0 y a los excitados S_1, S_2, T_1, T_2 y T_3 donde S significa singulete y T triplete, cuyas energías están dadas por el diagrama de Jablonski (Fig. I).

Cuando una molécula se promueve fotoquímicamente a un estado excitado, no permanece

así por mucho tiempo. La mayoría de las promociones son del estado S_0 a S_1 . Las promociones de S_0 al estado triplete están prohibidas y las promociones a S_2 y singuletes más altos decaen rápidamente a S_1 .

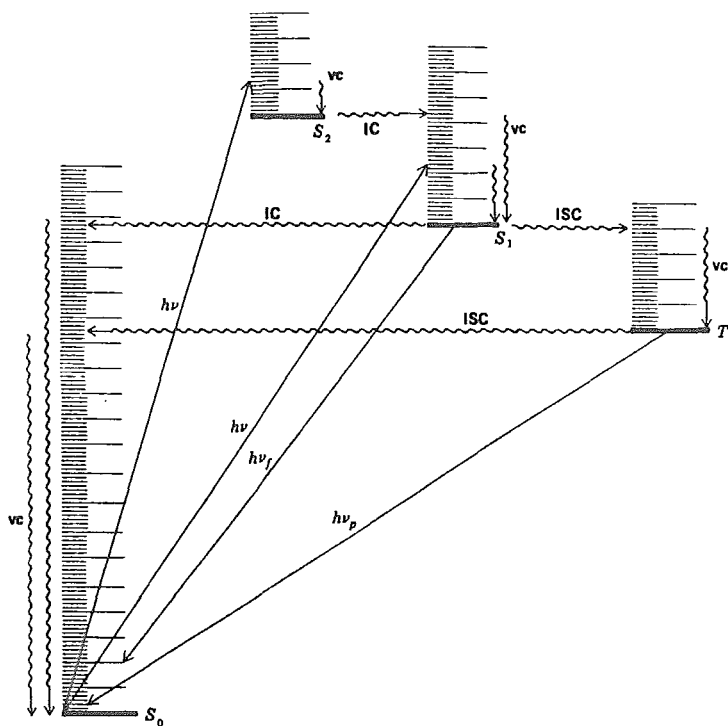
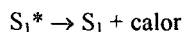


Figura I. Diagrama de Jablonski. IC conversión interna, ISC conversión intersistema, vc cascada vibracional, $h\nu_f$ fluorescencia, $h\nu_p$ fosforescencia.

La energía que se pierde cuando una molécula S_2 o S_3 regresa a S_1 se manifiesta en un incremento de colisiones entre las moléculas.

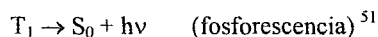
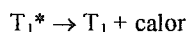
Cuando una molécula excitada con luz en el estado S_1 regresa al nivel vibracional más bajo del estado S_0 , tiene lugar un desprendimiento de energía en forma de luz. Este proceso ocurre en

10^{-9} s y recibe el nombre de fluorescencia o fotoluminiscencia, lo cual se explica mediante la siguiente secuencia:



* Vibracionalmente excitado

De manera análoga, cuando una molécula en el estado T_1 regresa al estado S_0 desprendiendo calor o luz, el fenómeno recibe el nombre de fosforescencia y se lleva a cabo como sigue:



Electroluminiscencia

Materiales poliméricos empleados en dispositivos electroluminiscentes

La electroluminiscencia en materiales poliméricos se conoce desde 1960, no obstante se comenzó a explotar hasta principios de 1980 después de la invención de la celda multicapa por Tang y Vanslyke⁵². En esta celda, la luminiscencia excede las 1000 cd/m^2 al aplicar un potencial de 10 V obteniendo una eficiencia cuántica de 1% fotón/electrón. Actualmente estos dispositivos exhiben luminiscencias por encima de las $100,000 \text{ cd/m}^2$ en algunos casos⁵³.

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

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

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

electrones alberga huecos, los transportadores se confinan a la capa orgánica maximizando la eficiencia de combinación.

Otro tipo de celda es la tipo capa simple que consta de una sola capa orgánica. En este caso la capa emisora transporta tanto electrones como huecos, de manera que la combinación tiene lugar en la capa emisora con alta eficiencia ²⁰ (Fig. II).

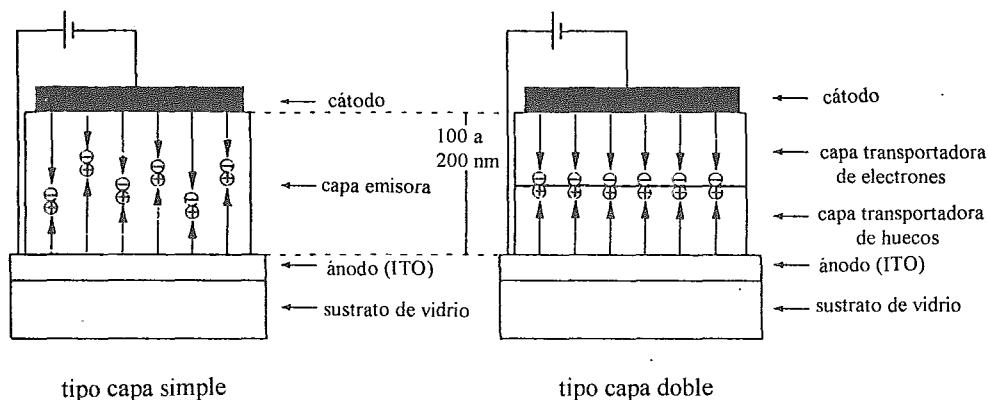


Figura II. Esquema de celdas. Tipos capa simple y doble capa.

Para un material emisor transportador de electrones, la capa transportadora de huecos debe insertarse entre la capa emisora y el ánodo. Existen varios materiales poliméricos que se utilizan como transportadores de huecos (Fig. III), donde el más conocido es el polivinilcarbazol PVK. Otros polímeros empleados son: poli (metil fenilsilano) (PMPS), polidisulfuro de carbono poli (CS₂), poli (4-difenilamino estireno) (PVTPA), poli (N-(4-difenilamino)-metacrilato (PTPAMA) y polifosfaceno entre otros.

Los polímeros conjugados por su parte se emplean como emisores transportadores de electrones dada su conductividad, y se usan en su estado no dopado para conservar sus propiedades fluorescentes; algunos de éstos se muestran en la figura IV, donde el primer polímero aplicado fue el poli (p-fenilenvinileno) (PPV) ⁵⁴.

Otra opción son los polímeros molecularmente dopados PMD, que son soluciones sólidas de materiales transportadores en polímeros, donde el transporte puede controlarse de acuerdo al

potencial aplicado. Estos sistemas ofrecen ciertas ventajas para la fabricación de dispositivos del tipo capa simple. Uno de los primeros fue el PVK como polímero base, dopado con un derivado del oxadiazol como agente transportador de electrones⁵⁵.

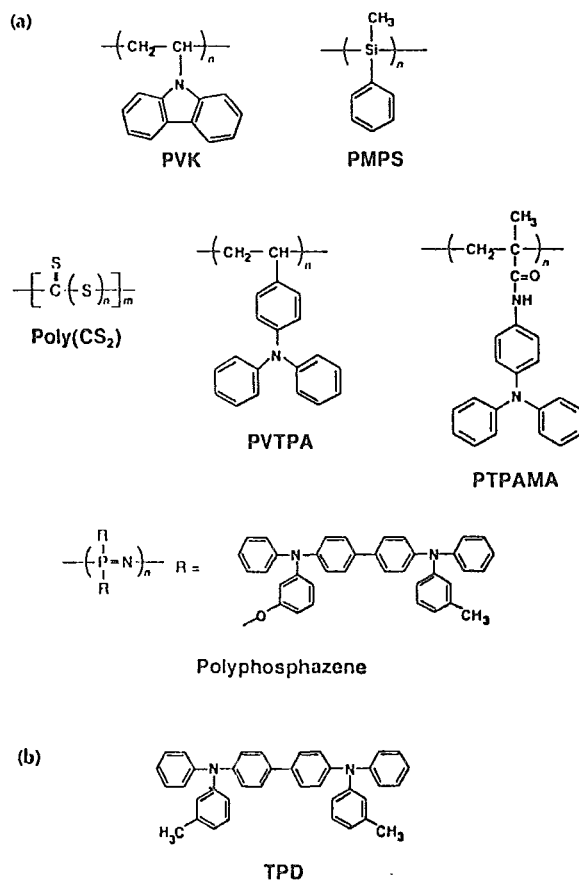


Figura III. Polímeros transportadores de huecos.

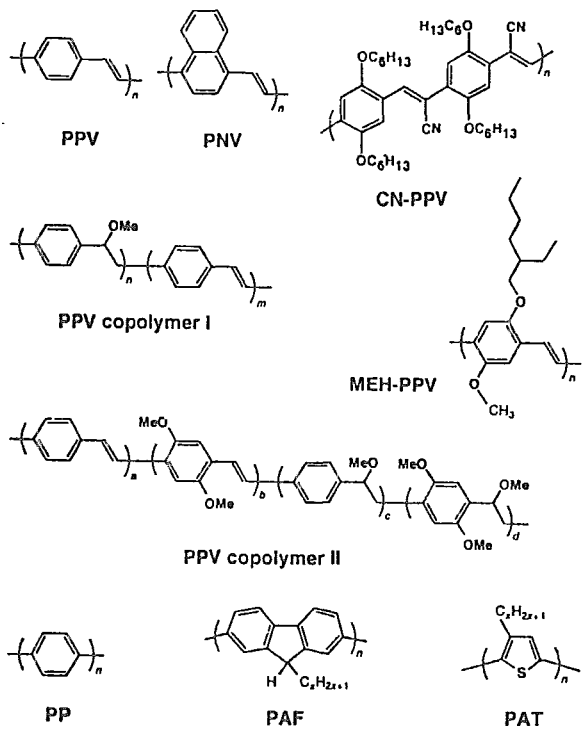


Figura IV. Polímeros emisores transportadores de electrones.

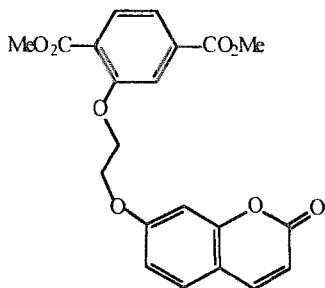
Resultados y discusión

Síntesis de los monómeros

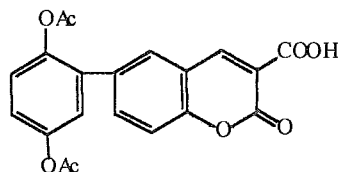
En el presente trabajo se sintetizaron tres diferentes monómeros :

- (7-cumariloxi) etoxi tereftalato de dimetilo o monómero I.
- (6-(3-carboxi) cumarinil) diacetil hidroquinona o monómero II.
- (9-antranil) metoxi tereftalato de dimetilo o monómero III.

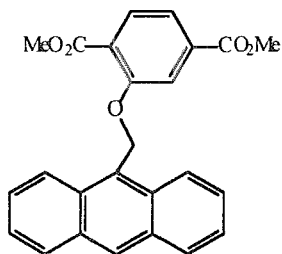
que presentan las siguientes estructuras:



monómero I



monómero II

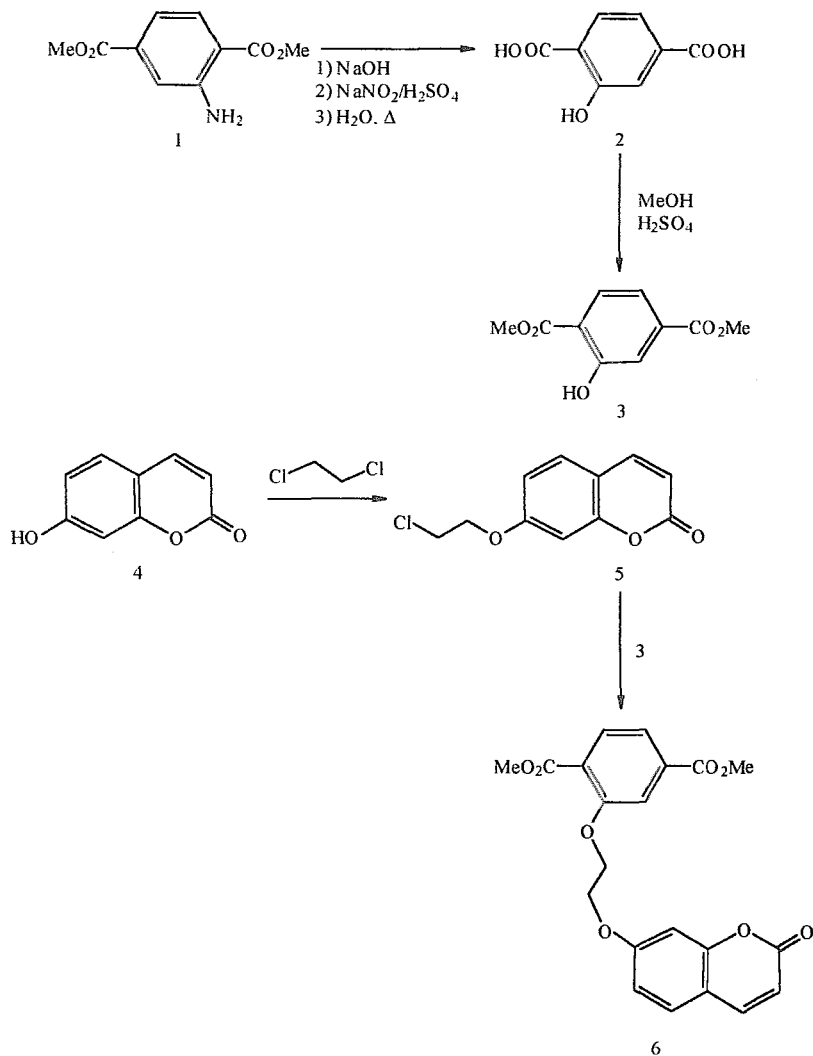


monómero III

Donde los monómeros I y III sirvieron de base para la obtención de poliésteres lineales y el monómero II para la obtención de poliésteres altamente ramificados.

Síntesis del (7-cumariloxi) etoxi tereftalato de dimetilo (6) o monómero I

El monómero I se sintetizó de acuerdo a la siguiente secuencia sintética:



El aminotereftalato de dimetilo (1) se hidrolizó en medio básico, y se diazóó en presencia de NaNO_2 y H_2SO_4 acuoso para obtener la sal de diazonio correspondiente, la cual se hidrolizó *in situ* mediante una reacción de sustitución nucleofílica aromática $\text{S}_{\text{N}}1$ para obtener el ácido hidroxitereftálico (2). Este se esterificó con metanol empleando H_2SO_4 como catalizador para

dar el hidroxitereftalato de dimetilo (3).

La 7-hidroxycumarina (4) por su parte, se eterificó a 60-70°C con un exceso de 1,2-dicloroetano en presencia de K_2CO_3 como catalizador, empleando como disolvente NMP. Se llevó a cabo una reacción de Williamson SN_2 típica, donde el exceso de 1,2-dicloroetano tuvo por objeto garantizar la monosustitución y compensar en lo posible el agente alquilante perdido por evaporación. El producto obtenido: la 7-(2-cloroetoxi) cumarina (5) se obtuvo con un rendimiento del 60% y fundió a 121-122°C.

El compuesto (5) se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo (v. IR-5), donde las bandas a 3076 y 2968 mostraron la presencia de los CH aromáticos y CH_2 alifáticos, y las bandas a 1736 y 1612 la presencia del grupo carbonilo y los C=C aromáticos respectivamente.

Los espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN, confirmaron la estructura del compuesto (v. 1H -RMN-5 y ^{13}C -RMN-5), cuyas asignaciones se muestran a continuación:

1H -RMN-5 ($CDCl_3$, ppm): 7.62 (d, 1H, $J=9.6$ Hz, H^4); 7.38 (d, 1H, $J=8.4$ Hz, H^5); 6.87 (d, d, 1H, $J_1=8.4$ Hz, $J_2=2.4$ Hz, H^6); 6.81 (d, 1H, $J=2.4$ Hz, H^8); 6.28 (d, 1H, $J=9.6$ Hz, H^3); 4.29 (t, 2H, $J=5.7$ Hz, $-CH_2O-$); 3.85 (t, 2H, $J=5.7$ Hz, CH_2Cl).

^{13}C -RMN-5 ($CDCl_3$, ppm): 161.4 (C^2); 161.0 (C^7); 155.9 (C^9); 143.2 (C^4); 129.0 (C^5); 113.7 (C^6); 112.9 (C^3); 113.1 (C^{10}); 101.8 (C^8).

En el espectro 1H -RMN-5, las señales a 7.62 y 6.28 ppm se deben a los protones (H^4 y H^3) del anillo heterocíclico de la cumarina; las señales a 7.38, 6.87 y 6.81 ppm a los protones (H^5 , H^6 y H^8) de la misma y las señales a 4.29 y 3.85 ppm al CH_2O y al CH_2Cl respectivamente.

El espectro ^{13}C -RMN-5 muestra claramente las señales debidas a cada uno de los carbonos de la molécula.

El compuesto (5) se eterificó en presencia del hidroxitereftalato de dimetilo (3) previamente preparado, empleando los mismos base y disolvente que en la reacción anterior para obtener el (7-cumariniloxi) etoxi tereftalato de dimetilo (6) o monómero I.

El compuesto (6) se caracterizó por espectroscopia. El espectro de infrarrojo (IR-6) muestra tres bandas de 3084, 2957 y 1720 cm^{-1} debidas a los CH aromáticos, los CH_2 alifáticos, los carbonilos presentes, así como otras bandas a 1618, 1574 y 1120 cm^{-1} , donde las dos primeras se deben a los C=C aromáticos y la última a los enlaces C-O de los grupos éter.

Los espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN confirmaron la estructura del compuesto (6), donde las asignaciones de las señales son las siguientes:

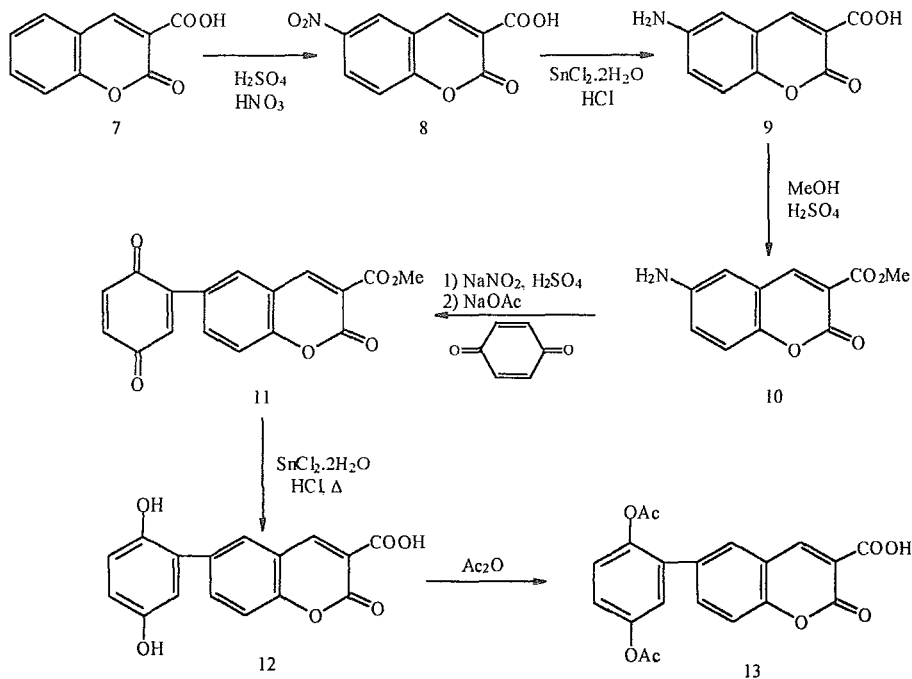
$^1\text{H-RMN-6}$ (CDCl_3 , ppm): 7.81 (d, 1H, $J=9.4$ Hz, H^e); 7.72 (d, 1H, $J=1.2$ Hz, H^f); 7.68 (d, d, 1H, $J_1=9.4$ Hz, $J_2=1.2$ Hz, H^b); 7.62 (d, 1H, $J=9.4$ Hz, H^d); 7.38 (d, 1H, $J=8.7$ Hz, H^s); 6.92 (m, 1H, H^6); 6.89 (s, 1H, H^8); 6.27 (d, 1H, $J=9.4$ Hz, H^3); 4.5-4.45 (m, 4H, $(\text{CH}_2)_2$); 3.95 (s, 3H, Me meta a C^e); 3.86 (s, 3H, Me orto a C^e).

$^{13}\text{C-RMN-6}$ (CDCl_3 , ppm): 166.0 (2COO); 161.8 (C^2); 161.0 (C^7); 158.1 (C^e); 155.9 (C^9); 143.2 (C^4); 134.5 (C^a); 131.5 (C^c); 125.4 (C^d); 128.9 (C^5); 122.2 (C^b); 115.2 (C^f); 113.5, 113.0 (C^6 , C^3); 113.1 (C^{10}); 102.0 (C^8); 68.1, 67.2 ($(\text{CH}_2)_2$); 52.5, 52.3 (2Me).

Como puede apreciarse en el espectro $^1\text{H-RMN-6}$ las señales de los protones de la parte tereftálica (H^e , H^f y H^b) aparecen entre 7.81 y 7.68 ppm, mientras que las señales de los protones de la parte cumarínica aparecen a campos más altos en un intervalo entre 7.62 y 6.27 ppm. Esto se debe a la presencia de los dos grupos éster electroattractores en la parte tereftálica.

Síntesis de la (6-(3-carboxi) cumarínil) diacetil hidroquinona (13) o monómero II

El monómero II se preparó de acuerdo a la siguiente secuencia sintética :



La 3-carboxilcumarina (7) se nitró empleando una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ en AcOH a temperatura ambiente para obtener, como único producto, la 6-nitro-3-carboxilcumarina (8). La reacción transcurrió en una hora con un rendimiento del 54.97%. Es importante controlar la temperatura, ya que si esta rebasa los 40°C se puede obtener como subproducto la 6,8-dinitro-3-carboxilcumarina.

La 6-nitro-3-carboxilcumarina obtenida (8) se redujo utilizando una mezcla de $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ en HCl concentrado a 40°C , para obtener la 6-amino-3-carboxilcumarina (9). Esta se esterificó con metanol a reflujo empleando H_2SO_4 como catalizador. Se prefirió la reducción con metales a la reducción catalítica, ya que esta puede reducir también el doble enlace del anillo heterocíclico de la cumarina bajo las mismas condiciones que se requieren para reducir un grupo nitro.

La 6-amino-3-carboxilcumarina (9) se esterificó con metanol a reflujo utilizando H_2SO_4 como catalizador. La reacción concluyó al cabo de 4 horas, obteniéndose la 6-amino-3-carbometoxicumarina (10) con un 88% de rendimiento. Esta se caracterizó por espectroscopía de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN exhibiendo las siguientes señales, cuyas asignaciones se muestran en los espectros correspondientes:

IR-10 (KBr, cm^{-1}): 3430, 3356, 3248 (NH_2); 3065, 3003 (CH arom); 2953, 2849 (CH alif); 1751, 1705 ($\text{C}=\text{O}$); 1645, 1624 (NH_2); 1604, 1577 ($\text{C}=\text{C}$ arom).

^1H -RMN-10 (CDCl_3 , ppm): 8.51 (s, 1H, H^4); 7.13 (d, 1H, $J=9$ Hz, H^8); 6.99 (d, d, 1H, $J_1=9$ Hz, $J_2=2.7$ Hz, H^7); 6.87 (d, 1H, $J=2.7$ Hz, H^5); 5.33 (s, 2H, NH_2); 3.8 (s, 3H, CH_3).

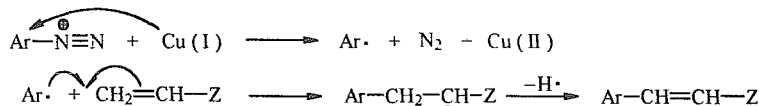
^{13}C -RMN-10 (CDCl_3 , ppm): 163.4, 156.4 (C^2 , C^{11}); 148.8 (C^4); 146.3, 145.8 (C^9 , C^6); 118.0, 117.1 (C^{10} , C^3); 121.6, 116.4, 111.1 (C^5 , C^7 , C^8); 52.2 (CH_3).

Como puede apreciarse en el espectro ^1H -RMN-10 la señal que aparece a 8.51 ppm debida a H^4 aparece a campos más bajos que las señales debidas al resto de los protones (H^8 , H^5 y H^7) del anillo de cumarina, lo que permite utilizarla como referencia para la caracterización de los polímeros derivados de compuestos de este tipo.

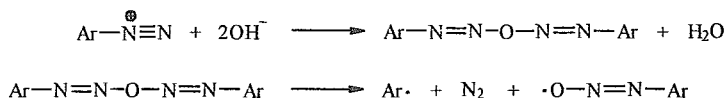
La 6-amino-3-carbometoxicumarina (10) se diazóó de la manera tradicional con NaNO_2/HCl a 0°C para generar la sal de diazonio correspondiente. Esta se hizo reaccionar *in situ* con benzoquinona en $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ empleando AcONa como catalizador para producir (6-(3-carbometoxi) cumarinil) benzoquinona (11). La reacción transcurrió en 4 horas, con un 58% de rendimiento, y constituye el paso clave de la síntesis del monómero II. Se trata de una reacción

de adición vía radicales libres, conocida como reacción de Meerwein ⁵⁷, en la que se generan radicales arilo a partir de sus sales de diazonio correspondientes para adicionarlos a olefinas unidas a grupos electroattractores.

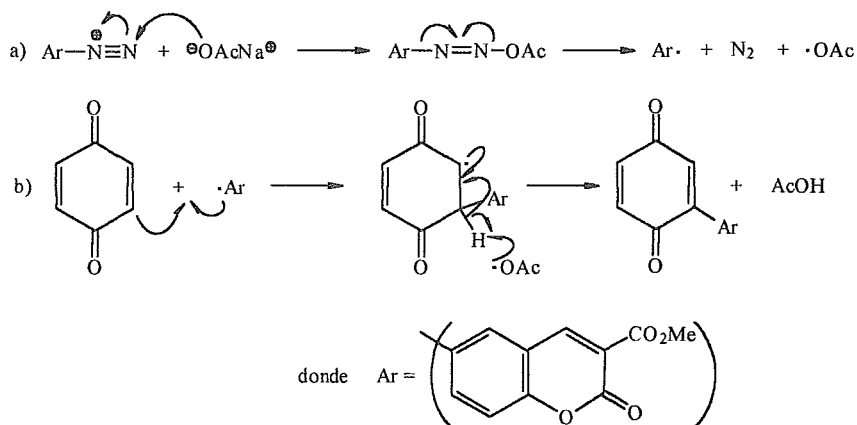
Los radicales arilo pueden generarse al tratar la sal de diazonio con sales de Cu(I) ⁵⁶ o Ti(III) ^{57, 58}. La reacción procede de acuerdo al siguiente mecanismo:



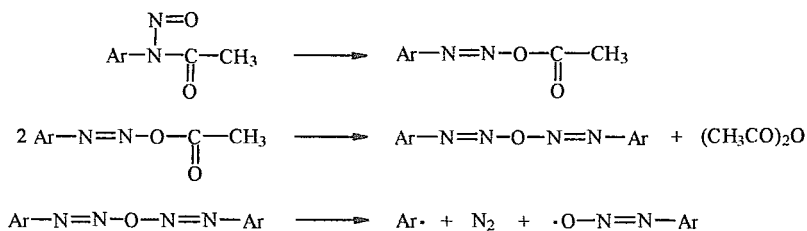
En presencia de bases, las sales de arildiazonio pueden formar diazoóxidos, que se descomponen en radicales arilo, o bien producen estos directamente ^{59, 60}:



En el caso de la formación del compuesto (11), que es el que nos interesa, el mecanismo que opera es el siguiente:



Trabajos realizados con N-Nitrosoacetanilidas, sugieren un mecanismo alternativo donde éstas se reorganizan a acetatos de diazonio y éstos se reorganizan a su vez para generar diazoóxidos, los cuales producen radicales arilo ⁶¹, de la siguiente manera:



La (6-(3-Carbometoxi)cumarinil benzoquinona (11), se obtuvo como único producto ya que sólo se adicionó un radical arilo a la benzoquinona. Esto se debe a que una vez formado el producto, éste es insoluble en agua-etanol y precipita de la mezcla de reacción por lo que ya no interviene en ésta.

El compuesto (11) se caracterizó por espectroscopía IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN exhibiendo las siguientes señales, asignadas a su estructura:

IR-11 (KBr, cm⁻¹): 3051 (CH arom. olefina); 2955, 2853 (CH alif.); 1768, 1709 (C=O éster); 1655 (C=O quinona); 1614, 1587, 1570 (C=C arom. olefina).

¹H-RMN-11 (CDCl₃, ppm): 8.65 (s, 1H, H⁴); 7.92 (d, 1H, J=2.3 Hz, H⁵); 7.81 (d, d, 1H, J₁=8.7 Hz, J₂=2.3 Hz, H⁷); 7.43 (d, 1H, J=8.7 Hz, H⁸); 7.00-6.83 (m, 3H, H^b, H^d, H^e); 3.94 (s, 3H, CH₃).

¹³C-RMN-11 (CDCl₃, ppm): 187.0, 186.0 (C^e, C^f); 163.0, 156.1, 155.7 (C¹¹, C², C⁹); 148.6 (C⁴); 143.5 (C^a); 137.0, 136.5 (C⁷, C⁵); 135.0, 133.0, 130.9 (C^b, C^d, C^e); 134.5 (C⁶); 118.4, 117.8 (C¹⁰, C³); 116.8 (C⁸); 52.7 (Me).

La (6-(3-carbometoxi)cumarinil) benzoquinona (11) se redujo empleando el mismo agente reductor que en la reducción del grupo nitro, sólo que esta vez el tiempo de reacción fue de 24 hrs. Se obtuvo la (6-(3-carbometoxi)cumarinil hidroquinona (12) como producto único con un 70% de rendimiento. Como puede constatare tuvo lugar la reducción de la quinona a la hidroquinona con la hidrólisis simultánea del grupo éster, debido a la acción conjunta del ácido HCl acuoso y la temperatura del reflujo.

El compuesto (12) se caracterizó por espectroscopía IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN:

IR-12 (KBr, cm⁻¹): 3242 (OH); 3040 (CH arom); 1734, 1676 (C=O); 1618, 1574 (C=C arom).

¹H-RMN-12 (DMSO-d₆, ppm): 8.93 (s, 1H, OH); 8.83 (s, 1H, OH); 8.77 (s, 1H, H⁴); 8.00 (d, 1H, J=1.8 Hz, H⁵); 7.87 (d, d, 1H, J₁=1.8 Hz, J₂=8.4 Hz, H⁷); 7.43 (d, 1H, J=8.4 Hz, H⁸); 6.76

(d, 1H, J=8.7 Hz, H^e); 6.7(d, 1H, J=3 Hz, H^b); 6.62 (d, d, 1H, J₁=8.7 Hz, J₂=3 Hz, H^d).

¹³C-RMN-12 (CDCl₃, ppm): 163.9, 156.9, 153.1 (C¹¹, C², C⁹); 150.1, 146.7 (C^e, C^f); 148.4 (C^d); 135.4 (C⁶); 135.1, 129.9 (C⁵, C⁷); 126.2 (C^a); 118.3, 117.6 (C¹⁰, C³); 116.9 (C⁸); 116.13, 115.6, 115.4 (C^d, C^e, C^b).

Comparando los espectros IR-11 e IR-12 puede constatarse la aparición en este último de una banda ancha a 3242 cm⁻¹ que confirma la presencia del grupo OH. Comparando los espectros ¹H-RMN-11 y ¹H-RMN-12, puede apreciarse que el único cambio significativo es la desaparición del singulete a 3.94 ppm del metilo del éster y la aparición de dos singuletes debidos a los dos OH fenólicos presentes en (12).

Finalmente la (6-(3-Carboxi)cumarinil) hidroquinona (12) se acetiló con anhídrido acético a reflujo durante 4 horas para obtener la (6-(3-Carboxi)cumarinil) diacetilhidroquinona (13) o monómero II. El compuesto (13) se caracterizó por espectroscopía IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN exhibiendo las siguientes señales asignadas:

IR-13 (KBr, cm⁻¹): 3053 (CH arom); 2950 (CH alif); 1767, 1738, 1693 (C=O éster); 1622, 1577 (C=C arom).

¹H-RMN-13 (DMSO-d₆, ppm): 8.79 (s, 1H, H^d); 7.99 (d, 1H, J=2.1 Hz, H⁵); 7.74 (d, d, 1H, J₁=2.1 Hz, J₂=8.7 Hz, H⁷); 7.52 (d, 1H, J=8.7 Hz, H⁸); 7.32 (d, 1H, J=8.7 Hz, H^e); 7.31 (d, 1H, J=3 Hz, H^b); 7.24 (d, d, 1H, J₁=3 Hz, J₂=8.7 Hz, H^d); 2.3 (s, 3H, CH₃); 2.12 (s, 3H, CH₃).

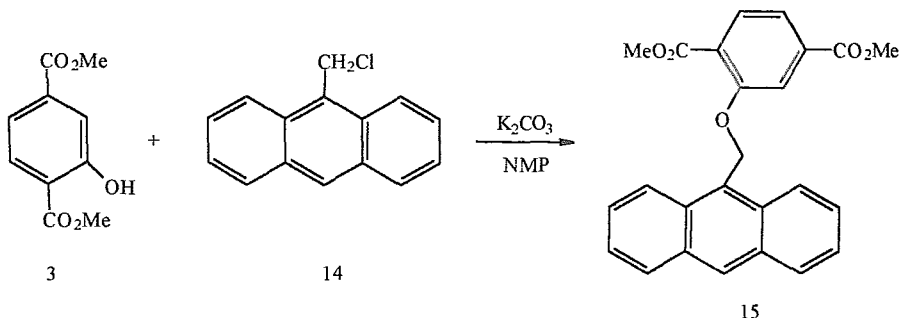
¹³C-RMN-13 (DMSO-d₆, ppm): 169.1, 168.9 (2OCOCH₃); 163.8, 156.5, 153.9 (C¹¹, C², C⁹); 148.2, 144.8 (C^e, C^f); 148.0 (C^d); 134.1, 129.8 (C⁵, C⁷); 133.2 (C⁶); 132.5 (C^a); 124.2, 123.4, 122.4 (C^d, C^e, C^b); 118.9, 118.1 (C³, C¹⁰); 116.4 (C⁸); 20.7, 20.5 (2CH₃).

Como puede apreciarse en el espectro ¹H-RMN-13 la señal a 8.79 ppm debido a H^d se distingue claramente de los del resto de los protones del anillo de cumarina H⁵, H⁷ y H⁸ que aparecen en un intervalo de 7.99 a 7.52 ppm, seguidas de las de los protones aromáticos del anillo de la diacetilhidroquinona que aparecen en el intervalo de 7.32 a 7.24 ppm, ya que estos aparecen a campos más altos debido al efecto electrodonador de los sustituyentes presentes en el anillo. Además, las señales simples a 2.3 y 2.12 ppm permiten diferenciar claramente los metilos de los grupos acetilo, siendo estas señales, así como la H^d, de gran importancia para la determinación del DP, Mn y otras propiedades de los polímeros derivados de este monómero.

Es evidente que los espectros de ¹H-RMN son los que aportan la información más necesaria para la caracterización de los polímeros y los monómeros.

Síntesis del (9-antranil) metoxi tereftalato de dimetilo o monómero III

El (9-antranil) metoxi tereftalato de dimetilo (15) o monómero III se obtuvo a partir de dihidroxitereftalato de dimetilo (3) y clorometil antraceno (14) vía una reacción de Williamson, empleando K_2CO_3 como base y NMP como disolvente a $60^\circ C$ durante 3 horas.



El producto esperado (15), se obtuvo con un 64.2% de rendimiento, y se caracterizó por espectroscopia IR, 1H -RMN y ^{13}C -RMN exhibiendo las siguientes señales:

IR-15 (KBr, cm^{-1}): 3055 (CH arom); 2953.39 (CH alif); 1740, 1728 (C=O éster); 1288 (C-O éster); 1118.8, 1074.49 (C-O éter).

1H -RMN-15 ($CDCl_3$, ppm): 8.49 (s, 1H, H^1); 8.35 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, H^5); 8.03 (d, 1H, $J=2.5$ Hz, H^f); 8.01 (d, 2H, $J=7.8$ Hz, H^2); 7.76 (d, 1H, $J=8.4$ Hz, H^e); 7.69 (d, d, 1H, $J_1=8.4$ Hz, $J_2=2.5$ Hz, H^b); 7.58, 7.44 (m, 4H, H^3 , H^4); 6.11 (s, 2H, CH_2); 3.53 (s, 3H, Me orto a C^e); 3.94 (s, 3H, Me meta a C^e).

^{13}C -RMN-15 ($CDCl_3$, ppm): 166.9, 166.51 (2COOMe); 157.95 (C^e); 131.49 (C^a); 131.31 (C^6 , C^7 , C^8); 129.25 (C^c); 129.134 (C^2 , C^5); 126.48 (C^1); 125.05 (C^d); 124.21 (C^3 , C^4); 122.05 (C^b); 115.49 (C^f); 64.68 (CH_2); 52.44, 51.97 (2Me).

El espectro IR-15 muestra una banda prominente a $1118.8\ cm^{-1}$ que confirma la formación del enlace C-O del éter, además de las bandas debidas al resto de los grupos funcionales presentes.

El espectro 1H -RMN-15 por su parte, exhibe un singulete a 6.11 ppm debido al CH_2 del enlace $ArO-CH_2-Ar'$ que confirma la formación del compuesto. En dicho espectro, las señales a 8.03, 7.76 y 7.79 ppm debidas a los protones H^f , H^e y H^b de la parte tereftálica aparecen entremezcladas con las señales de los protones aromáticos del grupo antraceno, que aparecen a

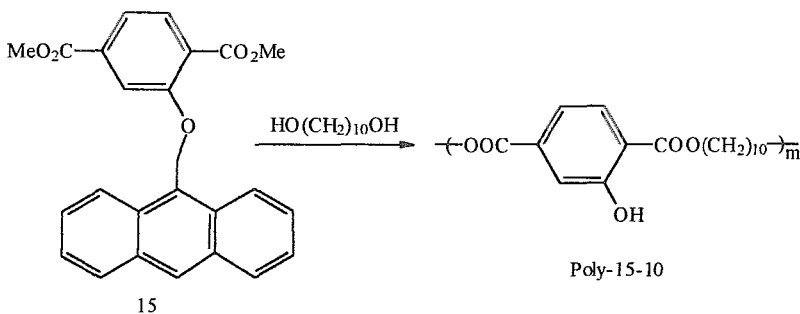
8.49, 8.35, 8.01 y 7.44 ppm (H^1 , H^5 , H^2 , H^4 y H^3 respectivamente). Puede apreciarse que las señales debidas a H^f de la parte tereftálica, H^5 y H^1 de la parte antracénica y CH_2 de la parte alquílica son las de mejor definición para ser utilizadas como referenciales.

Síntesis de los polímeros

El monómero I se polimerizó con dos dioles diferentes vía una reacción de transesterificación para dar dos poliésteres lineales Poly-6-2 y Poly-6-10.

El monómero II se polimerizó consigo mismo vía una reacción de transesterificación, para producir un homopolímero altamente ramificado (dendrímico) Poly-13. Además se copolimerizó en presencia de ácido m-acetoxibenzoico, variando la proporción de ambos, para dar origen a tres copolímeros dendrímicos Poly-13-25, Poly-13-50 y Poly-13-75.

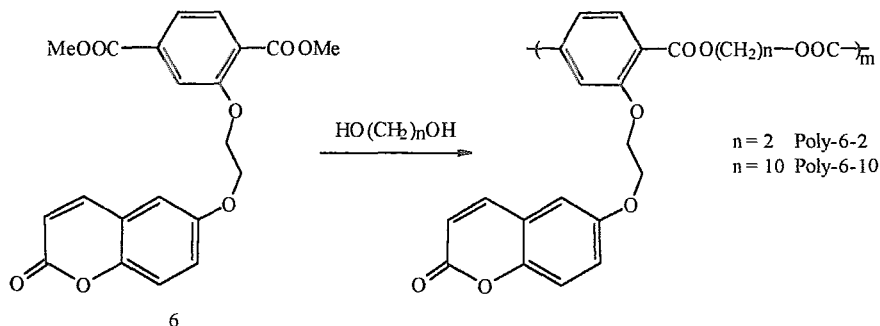
El monómero III se polimerizó en presencia de 1,10-decanodiol para generar un polímero lineal cuya estructura difería de la esperada Poly-15-10.



donde al parecer tuvo lugar la ruptura del enlace bencílico O-C eliminándose el grupo metilenantraceno, lo cual se comprobó por espectroscopía IR. Por lo anterior se excluyó del presente estudio. La síntesis de todos estos polímeros y copolímeros se describe a continuación.

Síntesis de los polímeros del monómero I

El monómero I se polimerizó con etilenglicol y 1,10-decanodiol para formar dos poliésteres lineales que se muestran a continuación:



Todos los polímeros se prepararon mediante una reacción de transesterificación a alta temperatura con fundición de los monómeros. El anillo de la pirona en la cumarina, mostró ser estable bajo estas condiciones, ya que no hubo indicios de reticulación.

Analizando los espectros $^1\text{H-RMN}$ de los polímeros Poly-6-2 y Poly-6-10 (figura 1), la asignación de las señales corresponde a la estructura. Ambos espectros muestran una serie de señales que pertenecen a los protones de la cumarina en la región de 7.4-7.2, 7-6.6 y 6.3-6 ppm (H^5 , H^6 , H^8 , H^3) con la proporción correcta de número de protones. El espectro del polímero Poly-6-10, de mayor resolución, permite identificar además H^4 como un doblete a 7.65 ppm con $J=9.3$ Hz; los protones alifáticos aparecen en la región de 4.8-1.0 ppm. El peso molecular promedio M_n de ambos polímeros resultó ser bajo, con un grado de polimerización de 7-8 (Tabla 1). La determinación de este peso molecular se puede calcular mediante el análisis de los espectros $^1\text{H-RMN}$ de los polímeros. Ambos presentan señales de grupos terminales carbometoxi (dos singuletes a 3.94-3.91 y 3.86-3.82 ppm). La primera señal corresponde al metilo de C^j orto al oxígeno fenólico y la segunda al metilo de C^g meta al oxígeno fenólico. Como puede apreciarse en el espectro, la intensidad de la primera señal es aproximadamente 1/4-1/5 de la segunda. Esto significa que los dos carbonilos presentes en la parte tereftálica del monómero I (6) poseen diferente reactividad en la transesterificación, ya que el primero C^j es más reactivo que el segundo C^g . La diferencia de reactividad se puede explicar por la acción conjunta de los factores estérico y electrónico. El grupo cumarina es muy voluminoso en posición orto, lo cual sumado al efecto electrodonador del oxígeno fenólico hace el carbonilo C^g menos sensible al ataque nucleofílico del diol. Cuando comienza la policondensación, los carbonilos C^j más reactivos, reaccionan primero formando oligómeros con carbonilos C^g terminales, los cuales pueden transesterificarse lentamente.

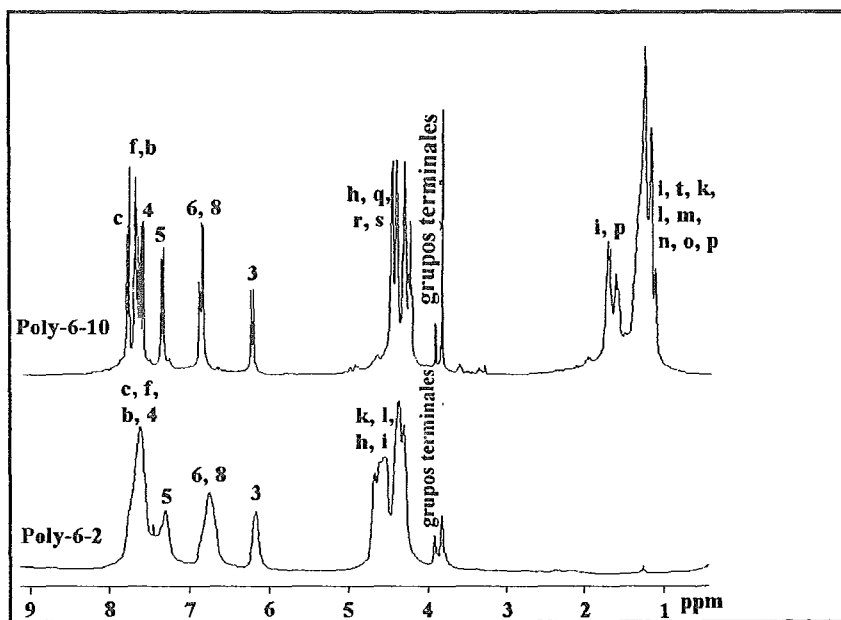
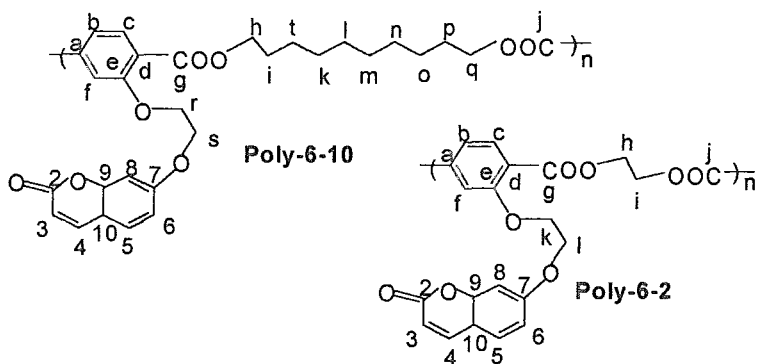
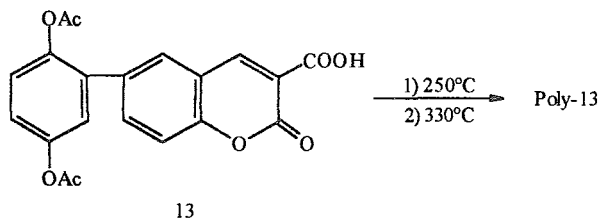


Figura 1. Espectros ^1H -RMN de los polímeros Poly -6-10 y Poly-6-2

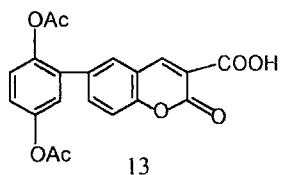
Síntesis de los polímeros del monómero II

El monómero II 13 se polimerizó para producir un homopolímero altamente ramificado Poly-13, que presenta la siguiente estructura:

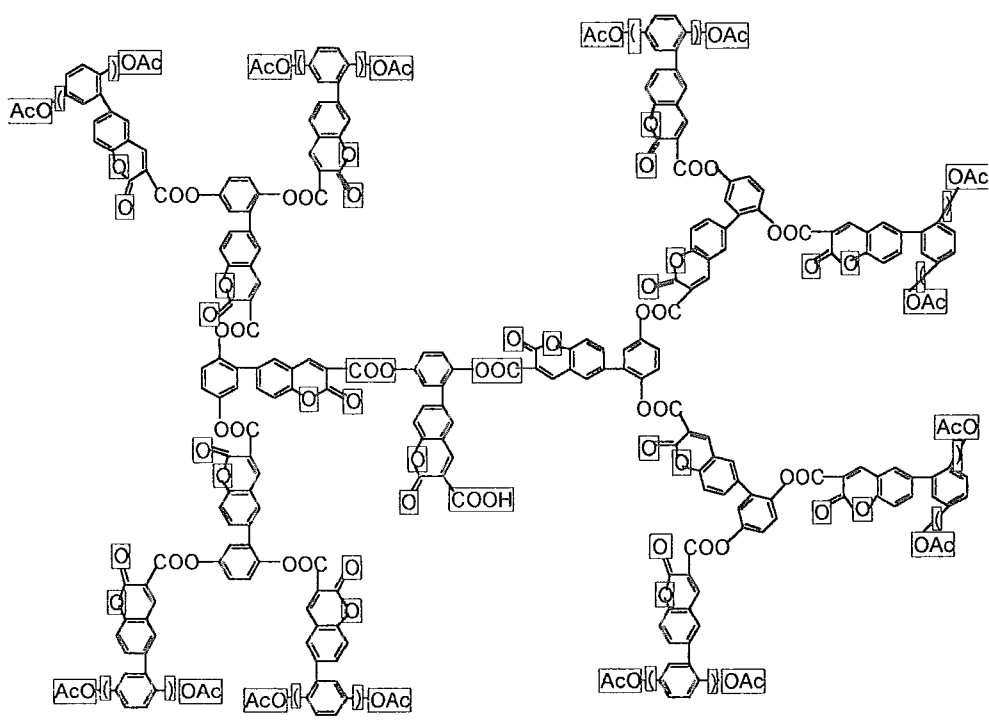


El polímero hiperramificado Poly-13 se prepara de manera similar a Poly-6-2 y Poly-6-10 empleando alta temperatura a fundición, pero a una temperatura un poco más elevada (330°C). Poly-13 es completamente soluble en cloroformo lo cual confirma que no hubo reticulación durante la policondensación. Los espectros $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$ (figura 2), muestran la asignación de las señales correspondientes a la estructura del dendrímero.

Como puede apreciarse en el espectro de $^1\text{H-RMN}$ (Figura 2), la proporción de las señales de los grupos terminales Ac y Ac' (2.25 y 2.05 ppm respectivamente) de Poly-13 es 1, lo cual sugiere que el polímero es un dendrímero con un grado de ramificación cercano a 1. Se puede llegar a la misma conclusión a partir de la proporción de las señales de los protones H^4 y $\text{H}^{4'}$ (8.8 y 8.6 ppm respectivamente) pertenecientes a las partes cumarínicas internas y externas del dendrímero. Esta proporción se acerca a 1 con el aumento en el peso molecular del dendrímero perfecto, y la encontrada lo fue. El espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ (Figura 2) confirma nuevamente la estructura del polímero; los grupos terminales OAc y OAc' aparecen a 169.1,21.0 y 169.0,20.8 ppm (C=O y CH_3 respectivamente); C^4 (capas internas) y $\text{C}^{4'}$ (capa externa) aparecen como un doblete a 150.6 y 148.5 ppm. El peso molecular promedio de Poly-13 se calculó a partir del espectro $^1\text{H-RMN}$ (Figura 2) por análisis de los grupos terminales. Poly-13 presentó un Mn de 27000, que corresponde a un grado de polimerización DP de 60. A diferencia de los polímeros lineales, la proporción de grupos terminales por unidad repetitiva en polímeros hiperramificados derivados de monómeros del tipo AB_2 , se aproxima a 1 y no a 0 al aumentar el peso molecular.



330°C



Poly-13

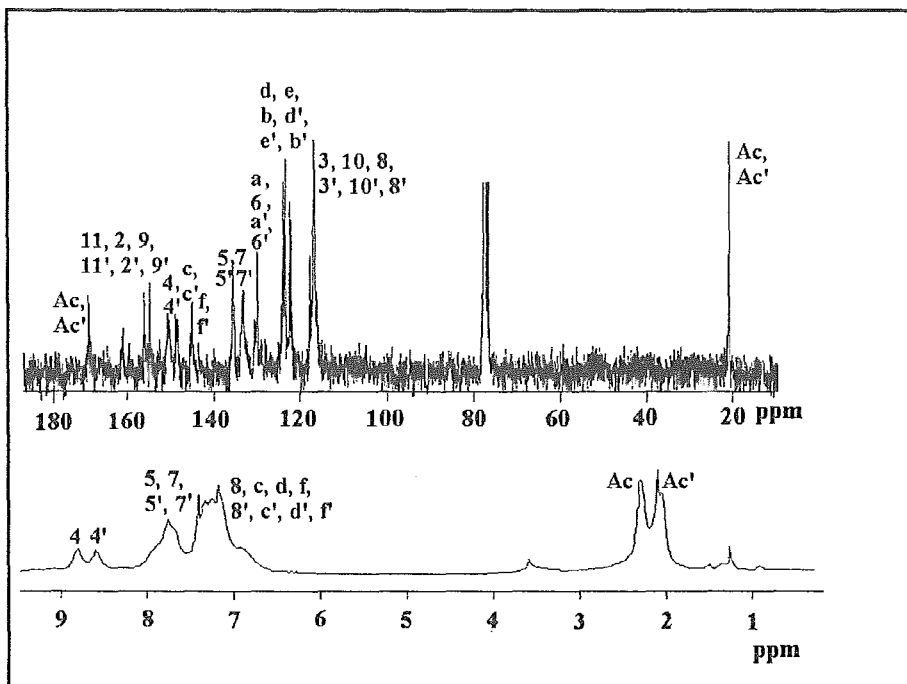
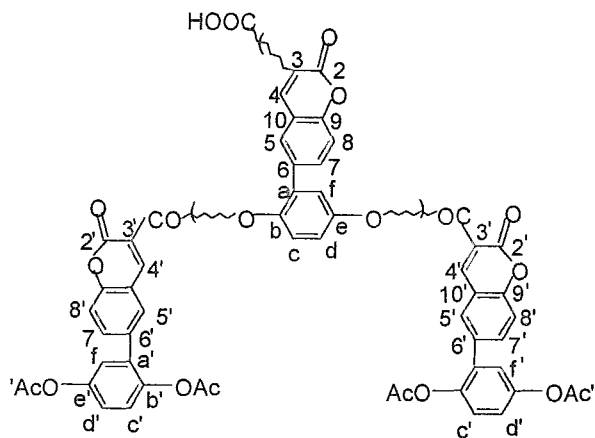
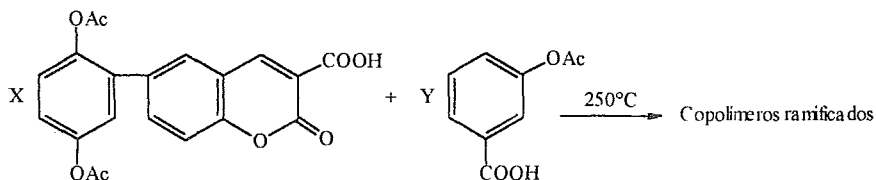


Figura 2. Espectros ^{13}C -RMN y ^1H -RMN del polímero Poly-13

De la misma manera 13 se copolimerizó en presencia de ácido m-acetoxibenzoico variando las proporciones de ambos para formar tres diferentes copolímeros:



donde:

Copolímero	X (proporción molar)	Y(proporción molar)
Poly-13-25	0.25	0.75
Poly-13-50	0.50	0.50
Poly-13-75	0.75	0.25

Se prepararon varios copolímeros por policondensación del monómero II 13 con un monómero del tipo AB ácido m-acetoxibenzoico para relacionar las propiedades de los copolímeros con la densidad de ramificación. Como puede apreciarse en los espectros ^1H -RMN (figura 3) la proporción de las señales a 8.8 y 8.6 ppm aumenta al aumentar la proporción molar de ácido m-acetoxibenzoico y fue de 1.25, 2 y 4 para los copolímeros Poly-13-75, Poly-13-50 y Poly-13-25 respectivamente. Estos picos pertenecen a los protones H^4 del grupo cumarina de las capas internas y externas. La proporción encontrada sugiere una ramificación perfecta para los copolímeros, así como para el homopolímero, aunque menos densa para Poly-13, debido a la dilución con unidades del monómero del tipo AB. Se puede llegar a la misma conclusión a partir del análisis de la señal a 2.3 ppm, asignada a los metilos de Ac^1 y Ac^3 , mientras que el pico a 2.05 ppm se debe al metilo del grupo terminal Ac^2 . La proporción de ambos picos es igual a la de los protones H^4 de la cumarina, para los respectivos copolímeros, lo cual confirma una ramificación perfecta para los tres. Como en el caso del homopolímero Poly-13, el peso molecular promedio M_n de los copolímeros se determinó en base al análisis RMN de los grupos terminales, tomando en cuenta que en el caso de la copolimerización al azar de los monómeros del tipo AB_2 y AB, la proporción de grupos B por unidad de monómero se aproxima a la proporción del monómero AB_2 . Los datos de rendimiento, peso molecular y grado de polimerización para todos los polímeros se enlistan en la tabla 1.

Tabla 1. Rendimiento, peso molecular y grado de polimerización de los polímeros.

Polímero	Rendimiento	Mn	DP
Poly-6-2	78%	2800	7
Poly-6-10	81%	4000	8
Poly-13	95%	27000	60
Poly-13-25	96%	43000	250 *
Poly-13-50	94%	28000	120 *
Poly-13-75	97%	46000	170 *

(*) La suma de un monómero AB₂ y un AB por una macromolécula.

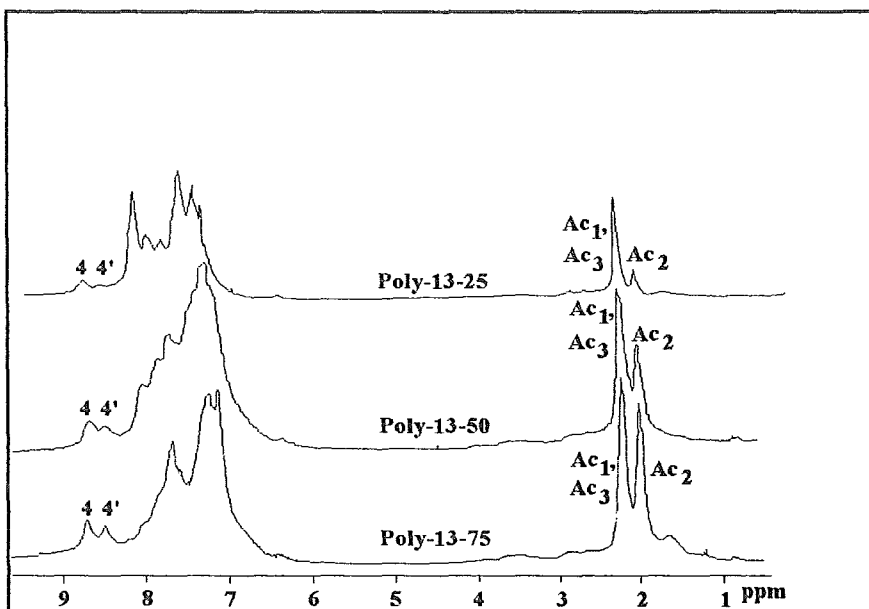
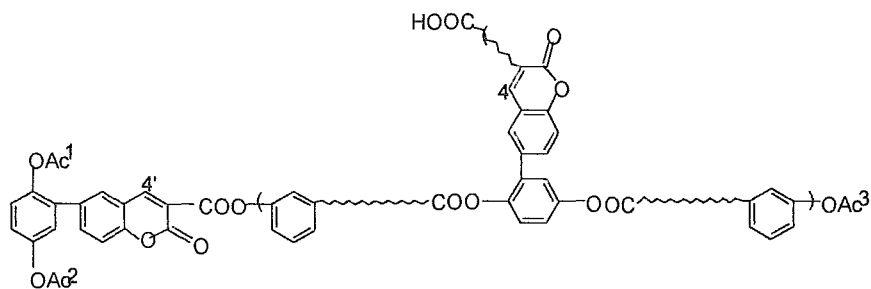
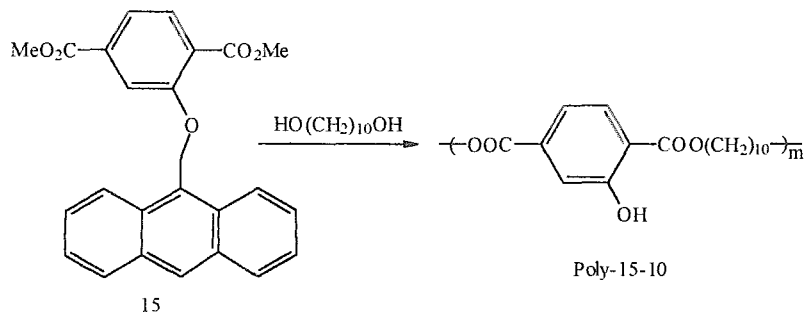


Figura 3. Espectros ¹H-RMN de los copolímeros Poly-13-25, Poly-13-50 y Poly-13-75

Síntesis de los polímeros del monómero III

El monómero III se polimerizó en presencia de 1,10-decanodiol para generar un polímero lineal cuya estructura difería de la esperada Poly-15-10.



donde al parecer tuvo lugar la ruptura del enlace bencílico O-C eliminándose el grupo metilenantraceno, lo cual se comprobó por espectroscopía IR. Por lo anterior se excluyó del presente estudio.

Propiedades de los polímeros

De acuerdo a los resultados obtenidos en los diferentes DSC y TGA, las propiedades térmicas de los polímeros se enlistan en la tabla 2:

Tabla 2. Propiedades térmicas de los polímeros

Polímero	T _g (°C)	T _m (°C) ^(a)	T ₁₀ (°C) ^(b)	T _s (°C)
Poly-6-2	100	-	400	135
Poly-6-10	-	-	390	80
Poly-13	230	90	370	315
Poly-13-25	160	-	415	220
Poly-13-50	190	-	400	290
Poly-13-75	215	-	400	310

^{a)} Punto de fusión. ^(b) Temperatura a la que pierde 10% del peso

Como puede apreciarse en la Tabla 1, todos los polímeros derivados del monómero II (13), presentan pesos moleculares intermedios, mientras que los polímeros producidos a partir del

monómero I (6) fueron oligómeros. Todos los polímeros mostraron ser solubles en compuestos orgánicos clorados como cloroformo y cloruro de metileno, dando películas transparentes de buena calidad por *casting*. Sólo Poly-6-10 dió películas opacas debido a la cristalinidad del polímero. Todos los polímeros a excepción de Poly-6-10 mostraron ser amorfos; cuando se siguieron sus curvas DSC no mostraron endotermas. El DSC de una muestra de Poly-6-10 exhibe un pico endotérmico con un máximo a alrededor de 90°C, el cual puede asignarse al punto de fusión tomando en cuenta la T_s del polímero. La cristalinidad de Poly-6-10 se debe a la acción conjunta de la cadena larga de dexametileno y el bajo peso molecular, que facilitan el empaquetamiento de la cadena polimérica. Las T_g y T_s de los dendrímeros derivados del monómero II (13) tienden a aumentar con el contenido del monómero 13, mientras que la estabilidad térmica disminuye en la misma forma. El aumento de T_g y T_s se relaciona con el hecho de que el monómero II 13 es más rígido que 14. Por otro lado, como pudo apreciarse en la copolimerización al azar de los monómeros del tipo AB_2 y AB , la proporción de grupos B por unidad de monómero se aproxima a la proporción molar del monómero AB_2 , y por lo tanto aumenta con el contenido del monómero II (13) en los copolímeros. Este fenómeno contribuye a disminuir la estabilidad térmica al aumentar dicho monómero.

De acuerdo a los espectros de absorción de los polímeros Poly-6-2, Poly-6-10 y Poly-13 respectivamente (Figura 4) estos presentan una longitud de onda de absorción máxima aproximadamente a 320 y 350 nm, debidas a los grupos 7-alcoxicumarina (cromóforo). Los espectros de los copolímeros Poly-13-25, Poly-13-50 y Poly-13-75 (Figura 4) son similares a los de Poly-13 pero con una longitud de onda de absorción máxima menos intensa. Los máximos encontrados en los espectros de absorción y de emisión se muestran en la tabla 3:

Tabla 3. ^(c) Longitud de emisión. ^(d) Longitud de excitación. ^(e) Longitud máxima.

Polímero	$\lambda_{em}^{(c)}$ (nm)	$\lambda_{ex}^{(d)}$ (nm)	$\lambda_{max}^{(e)}$ (nm)
Poly-6-2	451	394	319
Poly-6-10	450	371	317
Poly-13	484	439	351
Poly-13-25	497	449	346
Poly-13-50	484	435	352
Poly-13-75	492	444	347

Como puede apreciarse los polímeros son emisores azules, que emiten a 450-490 nm cuando se excitan a 400 nm. Además, no existe una relación apreciable entre la emisión máxima observada para los dendrímeros con el cambio de concentración del Monómero II (13), lo cual sugiere que no existe interacción entre los cromóforos, debido al efecto estérico existente en ellos.

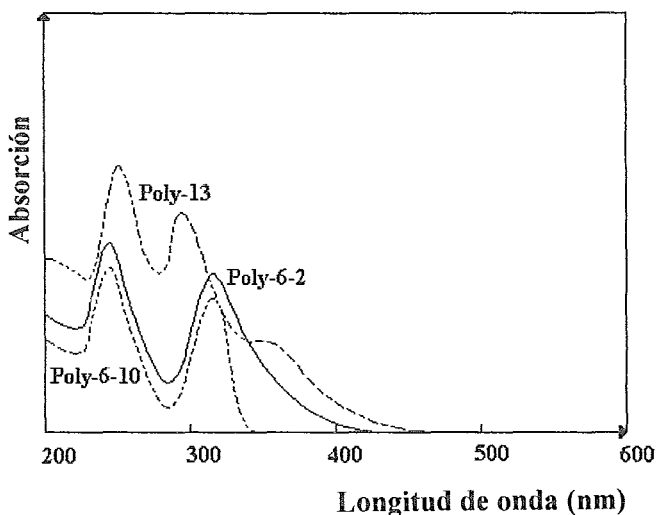


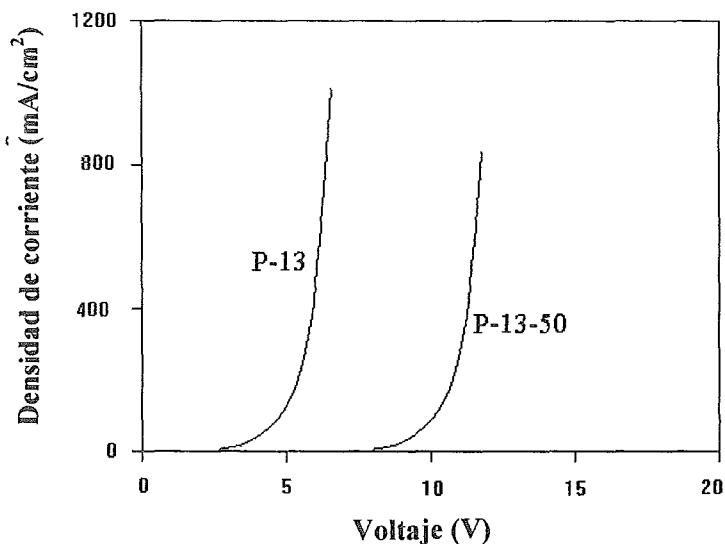
Figura 4. Espectros UV de los polímeros Poly-6-10, Poly-6-2 y Poly 13

De acuerdo a los datos anteriores, los polímeros Poly-6-2, Poly-13 y los copolímeros Poly-13-25, Poly-13-50 y Poly-13-75 muestran electroluminiscencia en capa simple con un voltaje de encendido de 3-8 V.

Como podría esperarse, todos los polímeros presentaron la luminiscencia azul característica del grupo cumarina, con lo que puede notarse la influencia del grupo cromóforo en el polímero. Esta es más apreciable en los polímeros Poly-13, Poly-13-25, Poly-13-50 y Poly-13-75, ya que el grupo cumarina forma parte de la cadena principal y son totalmente aromáticos, a diferencia de Poly-6-2 y Poly-6-10, donde el grupo cumarina forma parte de la cadena lateral y la presencia de

metilenos alifáticos contribuye a apagar la luminiscencia al romper la conjugación del sistema, y con ello el movimiento libre de electrones.

Los polímeros ramificados Poly-13 y Poly-13-50 por ser los más activos, se sometieron a pruebas de electroluminiscencia en una celda tipo capa simple (v. Figura II, p. 24). Se encontró que ambos mostraron electroluminiscencia a voltajes de encendido de 3 y 8 V respectivamente.



Como puede apreciarse el homopolímero Poly-13 requirió de un menor potencial para excitarse que su respectivo copolímero Poly-13-50, lo que sugiere que a mayor contenido del grupo cumarina (cromóforo) se necesita un menor voltaje de encendido. Esto se debe a que los electrones requieren de menos energía para desplazarse de un núcleo de cumarina a otro, si estos se encuentran más próximos, como en el caso del homopolímero. Pero, a medida que estos núcleos se alejan, como en el caso de los copolímeros, esta energía debe ser mayor. Este fenómeno se conoce como efecto de perculación.

Es claro que en el polímero la conjugación presente, la concentración de los grupos cromóforos y la cercanía de estos, son determinantes en la electroluminiscencia presente en el mismo.

Parte experimental

Materias Primas

La benzoquinona se purificó por sublimación a presión atmosférica. El etilenglicol se destiló a presión reducida y el 1,10-decanodiol se recrystalizó de hexano. El hidroxitereftalato de dimetilo y el ácido 6-aminocumarin-3-carboxílico se prepararon de acuerdo a las técnicas reportadas en la literatura^{49,50}.

Caracterización y determinación de propiedades

- Los pesos moleculares de los polímeros se determinaron por espectroscopía ¹H-RMN de los grupos terminales.
- Los DSC y TGA se obtuvieron con una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo corriente de nitrógeno con un aparato DuPont 2100.
- Los espectros FT-IR se obtuvieron usando un espectrómetro Nicolet 510p.
- Los espectros UV visible se obtuvieron usando un espectrómetro UV-260 en películas finas en una celda de cuarzo.
- Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN se obtuvieron en un espectrómetro Varian a 300MHz y 75.5MHz respectivamente, utilizando como disolventes DMSO-d₆ o CDCl₃ y TMS como estándar interno.
- Los espectros de emisión y excitación se midieron con un fluorímetro Perkin-Elmer 630-105 usando películas finas en una celda de cuarzo.

Síntesis del (7-cumariloxi) etoxi tereftalato de dimetilo o monómero I

Síntesis del hidroxitereftalato de dimetilo (3)

Una mezcla de 120 ml de agua, NaOH (10 g, 250 mmol) y 2-aminotereftalato de dimetilo (12 g, 57.3 mmol) se calentó con agitación a 60°C por espacio de una hora. Al cabo de este

tiempo, la mezcla se enfrió y se agregaron (3.1 g, 44.9 mmol) de NaNO_2 . Manteniendo la temperatura entre 0-5°C se adicionó una solución compuesta de 100 ml de agua y 50 ml de H_2SO_4 . La mezcla resultante se calentó a 60°C durante 4 h hasta que el burbujeo por desprendimiento de nitrógeno desapareció.

La mezcla de reacción se enfrió con nitrógeno líquido para cristalizar el producto, el cual se lavó con agua fría, se separó por filtración y se secó a presión reducida. Se obtuvieron 10 g de ácido 2-hidroxitereftálico. Rendimiento de hidrólisis 95.7 %.

Una mezcla de ácido 2-hidroxitereftálico (10 g, 54.88 mmol), 100 ml de MeOH y 20 ml de H_2SO_4 , se calentó a reflujo durante 2 h. La mezcla se vertió en agua para precipitar el producto, el cual se separó por filtración, se lavó, se secó a presión reducida y se recrystalizó de metanol. Se obtuvieron 9.25 g de 2-hidroxitereftalato de dimetilo. Rendimiento de esterificación 80.22 %. La obtención del compuesto se comprobó por comparación del Pf. 94°C con el reportado en la literatura⁶².

Síntesis de la 7-(2-cloroetoxi) cumarina (5)

Una solución de 7-hidroxycumarina 4 (3.0 g, 18.5 mmol), 1,2-dicloroetano (10 g, 101 mmol), 40 ml de NMP y K_2CO_3 (2.6 g, 18.8 mmol) se dejó reaccionar con agitación a 60°C durante 4 h. La mezcla de reacción se vertió en agua acidulada; el precipitado obtenido se filtró y se cristalizó de etanol, obteniéndose 1.9 g. Rendimiento 60 %. Pf. 121-122°C.

IR-5 (KBr, cm^{-1}): 3076, 2968, 1736, 1612.

^1H -RMN-5 (CDCl_3 , ppm): 7.62 (d, 1H, $J=9.6\text{Hz}$); 7.38 (d, 1H, $J=8.4\text{Hz}$); 6.87 (d, d, 1H, $J_1=8.4\text{Hz}$, $J_2=2.4\text{Hz}$); 6.81 (d, 1H, $J=2.4\text{Hz}$); 6.28 (d, 1H, $J=9.6\text{Hz}$); 4.29 (t, 2H, $J=5.7\text{Hz}$); 3.85 (t, 2H, $J=5.7\text{Hz}$).

^{13}C -RMN-5 (CDCl_3 , ppm): 161.4, 161.0, 155.9, 143.2, 129.0, 113.7, 112.9, 113.1, 101.8.

Síntesis del (7-cumariniloxi) etoxi tereftalato de dimetilo (6)

Una solución del compuesto 5 (1.8 g, 8.0 mmol), hidroxitereftalato de dimetilo 3 (1.7 g, 8.1 mmol) en NMP (20 ml) se dejó reaccionando con agitación a 70°C en presencia de K_2CO_3 (1.2 g, 8.7 mmol) durante 4h. La mezcla de reacción se vertió en HCl diluido y el precipitado formado se separó por filtración y se cristalizó de etanol obteniéndose 1.75 g. Rendimiento 55%. Pf. 146-

147°C.

IR-6 (KBr, cm^{-1}): 3084, 2957, 1720, 1618, 1574, 1120.

^1H -RMN-6 (CDCl_3 , ppm): 7.81 (d, 1H, $J=9.4\text{Hz}$); 7.72 (d, 1H, $J=1.2\text{Hz}$); 7.68 (d, d, 1H, $J_1=9.4\text{Hz}$, $J_2=1.2\text{Hz}$); 7.62 (d, 1H, $J=9.4\text{Hz}$); 7.38 (d, 1H, $J=8.7\text{Hz}$); 6.92 (m, 1H); 6.89 (s, 1H); 6.27 (d, 1H, $J=9.4\text{Hz}$); 4.5-4.45 (m, 4H); 3.95 (s, 3H); 3.86 (s, 3H).

^{13}C -RMN-6 (CDCl_3 , ppm): 166.0, 161.8, 161.0, 158.1, 155.9, 143.2, 134.5, 131.5, 125.4, 128.9, 122.2, 115.2, 113.5, 113.0, 113.1, 102.0, 68.1, 67.2, 52.5, 52.3.

Síntesis de la (6-(3-carboxi) cumarinil) diacetil hidroquinona o monómero II

Síntesis de la 6-nitro-3-carboxilcumarina (8)

Se suspendieron (5 g, 26.31 mmol) de 3-carboxil cumarina en 50 ml de AcOH. A esta suspensión se agregó lentamente una mezcla de HNO_3 98 % (15 ml) y H_2SO_4 (30 ml). La solución resultante se dejó reaccionar a temperatura ambiente con agitación durante 1 h. El producto se precipitó de agua, se separó por filtración, se secó y se recrystalizó de dioxano obteniéndose 3.4 g de 8. Rendimiento 54.97 %. La obtención del compuesto se comprobó por comparación del Pf. 232°C con el descrito en la literatura⁶³.

Síntesis de la 3-carboxil-6-aminocumarina (9)

A una solución de (10 g, 44.3 mmol) de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de HCl concentrado se agregaron lentamente (3.4 g, 14.46 mmol) de 8. La mezcla resultante se dejó reaccionar con agitación a 40°C durante 2 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en agua y se enfrió para cristalizar el producto. Este se separó por filtración, obteniéndose 2.2 g. Rendimiento 74.32 %. La formación del compuesto se verificó por comparación de su punto de fusión Pf. 243°C con el descrito en la literatura⁶³.

Síntesis de la 6-amino-3-carbometoxicumarina (10)

Una mezcla del compuesto 9 (2.3 g, 11.2 mmol), H_2SO_4 (10 ml) y metanol (40 ml) se dejó reaccionando a reflujo durante 4 h. Transcurrido este tiempo la mezcla se enfrió y el producto se precipitó de agua. El sólido formado se separó por filtración, se lavó con agua y se secó a

presión reducida. Se obtuvieron 2.16 g lo que conduce a un rendimiento del 88 %. Pf. 213°C.

IR-10 (KBr, cm^{-1}): 3430, 3356, 3248; 3065, 3003; 2953, 2849; 1751, 1705; 1645, 1624; 1604, 1577.

^1H -RMN-10 (CDCl_3 , ppm): 8.51 (s, 1H); 7.13 (d, 1H, $J=9\text{Hz}$); 6.99 (d, d, 1H, $J_1=9\text{Hz}$, $J_2=2.7\text{Hz}$); 6.87 (d, 1H, $J=2.7\text{Hz}$); 5.33 (s, 2H); 3.8 (s, 3H).

^{13}C -RMN-10 (CDCl_3 , ppm): 163.4, 156.4, 148.8, 146.3, 145.8, 118.0, 117.1, 121.6, 116.4, 111.1, 52.2.

Síntesis de la (6-(3-carbometoxi) cumarinil) benzoquinona (11)

Se preparó una solución del aminoéster 10 (1.16 g, 5.29 mmol) en ácido acético (7 ml), a la cual se adicionaron 15 ml de HCl al 16 % a temperatura ambiente, formándose inicialmente una solución blanca densa que se tornó clara al cabo de 1 a 2 minutos. Esta se diazóó con NaNO_2 (0.38 g, 5.5 mmol) disueltos en 10 ml de agua a 0°C. La solución anterior se adicionó a otra compuesta de benzoquinona (1.5 g, 13.88 mmol), etanol (20 ml), agua (20 ml) y NaOAc (7 g). La mezcla resultante se dejó agitando durante 4 h a temperatura ambiente, formándose un precipitado rojo el cual se separó por filtración, se lavó con agua, se secó a presión reducida y se purificó por cromatografía en columna, usando como eluyente cloroformo. Se obtuvieron 0.952 g. Rendimiento 58 %. Pf. 193°C.

IR-11 (KBr, cm^{-1}): 3051; 2955, 2853; 1768, 1709; 1655; 1614, 1587, 1570.

^1H -RMN-11 (CDCl_3 , ppm): 8.65 (s, 1H); 7.92 (d, 1H, $J=2.3\text{ Hz}$); 7.81 (d, d, 1H, $J_1=8.7\text{ Hz}$, $J_2=2.3\text{ Hz}$); 7.43 (d, 1H, $J=8.7\text{ Hz}$); 7.00-6.83 (m, 3H); 3.94 (s, 3H).

^{13}C -RMN-11 (CDCl_3 , ppm): 187.0, 186.0; 163.0, 156.1, 155.7; 148.6; 143.5; 137.0, 136.5; 135.0, 133.0, 130.9; 134.5; 118.4, 117.8; 116.8; 52.7.

Síntesis de la (6-(3-carboxi) cumarinil) hidroquinona (12)

Una solución del compuesto 11 (5.0 g, 16.89 mmol), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 g, 140 mmol) en 300 ml de HCl concentrado se dejó a reflujo durante 24 h. El precipitado formado se separó por filtración, se lavó con agua y se secó a presión reducida. Se obtuvieron 3.36 g. Rendimiento 70 %; Pf. 219°C.

IR-12 (KBr, cm^{-1}): 3242; 3040; 1734, 1676; 1618, 1574.

¹H-RMN-12 (DMSO-d₆, ppm): 8.93 (s, 1H); 8.83 (s, 1H); 8.77 (s, 1H); 8.00 (d, 1H, J=1.8 Hz); 7.87 (d, d, 1H, J₁=1.8 Hz, J₂=8.4 Hz); 7.43 (d, 1H, J=8.4 Hz); 6.76 (d, 1H, J=8.7 Hz); 6.7 (d, 1H, J=3 Hz); 6.62 (d, d, 1H, J₁=8.7 Hz, J₂=3 Hz).

¹³C-RMN-12 (CDCl₃, ppm): 163.9, 156.9, 153.1; 150.1, 146.7; 148.4; 135.4; 135.1, 129.9; 126.2; 118.3, 117.6; 116.9; 116.13, 115.6, 115.4.

Síntesis de la (6-(3-carboxi) cumarinil) diacetilhidroquinona (13)

Una mezcla del compuesto 12 (0.5 g, 1.67 mmol) y anhídrido acético (10 ml) se dejó reaccionar a reflujo durante 4 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se precipitó de agua (100 ml) y se dejó de un día a otro para hidrolizar el exceso de anhídrido acético. El precipitado formado, se separó por filtración, se lavó con agua, se secó a presión reducida y se recristalizó de clorobenceno. Se obtuvieron 0.38 g. Rendimiento 60 %. Pf. 151°C.

IR-13 (KBr, cm⁻¹): 3053; 2950; 1767, 1738, 1693; 1622, 1577.

¹H-RMN-13 (DMSO-d₆, ppm): 8.79 (s, 1H); 7.99 (d, 1H, J=2.1 Hz); 7.74 (d, d, 1H, J₁=2.1 Hz, J₂=8.7 Hz); 7.52 (d, 1H, J=8.7 Hz); 7.32 (d, 1H, J=8.7 Hz); 7.31 (d, 1H, J=3 Hz); 7.24 (d, d, 1H, J₁=3 Hz, J₂=8.7 Hz); 2.3 (s, 3H); 2.12 (s, 3H).

¹³C-RMN-13 (DMSO-d₆, ppm): 169.1, 168; 163.8, 156.5, 153.9; 148.2, 144.8; 148.0; 134.1, 129.8; 133.2; 132.5; 124.2, 123.4, 122.4; 118.9, 118.1; 116.4; 20.7, 20.5.

Síntesis del (9-antranil) metoxi tereftalato de dimetilo o monómero III

Una mezcla de 2-hidroxitereftalato de dimetilo (2.77 g, 13.19 mmol), clorometil-antraceno (3 g, 13.24 mmol) y 3.7 g de K₂CO₃ en 30 ml de NMP se dejaron reaccionar a 60°C durante 3 h. Al cabo de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en agua acidulada, precipitando un sólido amarillo el cual se separó por filtración, se lavó con agua, se secó a presión reducida y se recristalizó de tolueno. Se obtuvieron 3.39 g de 15. Rendimiento 64.25 %. Pf. 180-181°C.

IR-15 (KBr, cm⁻¹): 3055; 2953.39; 1740, 1728; 1288; 1118.8, 1074.49.

¹H-RMN-15 (CDCl₃, ppm): 8.49 (s, 1H); 8.35 (d, 2H, J=8.4 Hz); 8.03 (d, 1H, J=2.5 Hz); 8.01 (d, 2H, J=7.8 Hz); 7.76 (d, 1H, J=8.4 Hz); 7.69 (d, d, 1H, J₁=8.4 Hz, J₂=2.5 Hz); 7.58, 7.44 (m, 4H); 6.11 (s, 2H); 3.53 (s, 3H); 3.94 (s, 3H).

¹³C-RMN-15 (CDCl₃, ppm): 166.9, 166.5; 157.95; 131.49; 131.31; 129.25; 129.134; 126.48; 125.05; 124.21; 122.05; 115.49; 64.68; 52.44, 51.97.

Síntesis de los polímeros

Síntesis de los polímeros del monómero I: polímeros Poly-6-2 y Poly-6-10

(0.5 g, 1.225 mmol) del Monómero I 6 y etilenglicol (0.16 g, 0.258 mmol) o 1,10-decanodiol (0.218 g, 1.252 mmol) se calentaron a 200°C durante 1 h bajo corriente de nitrógeno. Luego la presión se redujo a 0.1 mm Hg y la reacción se calentó por una hora más a 250°C. Los polímeros obtenidos se disolvieron en cloroformo, se precipitaron de metanol acidulado, se filtraron y se secaron a presión reducida hasta peso constante.

Síntesis de los polímeros del monómero II: polímeros Poly-13, Poly-13-25, Poly-13-50 y Poly-13-75

(0.2 - 0.3 g) del Monómero II 13 o su mezcla con ácido m-acetoxibenzoico se calentaron a 250°C durante 1 h bajo corriente de nitrógeno. Luego la presión se redujo a 0.1 mm Hg y la reacción se calentó por una hora más a 330°C. Los polímeros obtenidos se disolvieron en cloroformo, se precipitaron de metanol acidulado, se filtraron y se secaron a presión reducida hasta peso constante.

Síntesis del polímero del monómero III: polímero Poly-15-10

(0.25 g, 0.000625 mmol) de 15 y (0.12 g, 0.000689 mmol) de 1,10-decanodiol se pusieron a reaccionar en presencia de 0.002 g de $(\text{PrO})_4\text{Ti}$ como catalizador a 250°C bajo corriente de nitrógeno durante 1 h 30 min. Luego se redujo la presión a 0.1 mm Hg y prosiguió el calentamiento por una hora más a la misma temperatura. El polímero obtenido se disolvió en cloroformo, se precipitó de metanol acidulado, se separó por filtración y se secó a presión reducida hasta peso constante.

Conclusiones

- Se sintetizaron tres nuevos monómeros : (2-(7-cumariniloxi) etoxi) tereftalato de dimetilo (monómero I), (6-(3-carboxi) cumarilil) diacetil hidroquinona (monómero II), y (9-antranil) metoxi tereftalato de dimetilo (monómero III), donde los dos primeros contienen el grupo cumarina y el último el grupo antraceno.
- Los monómeros I y II se polimerizaron para dar poliésteres lineales y ramificados respectivamente. Los polímeros del primer monómero, mostraron pesos moleculares bajos, mientras que los del segundo presentaron pesos moleculares medios y una buena solubilidad en disolventes clorados alifáticos, lo que permite la obtención de películas de buena calidad óptica por *casting*.
- El monómero III al polimerizarse dió un polímero diferente al esperado, debido a la ruptura del enlace bencílico O-CH₂Ar.
- Todos los polímeros excepto uno, son sólidos amorfos con una Tg de 100 a 230°C y una termoestabilidad de 370 a 415°C.
- Todos los polímeros hiperramificados o dendrímeros obtenidos a partir del monómero II poseen un grado de ramificación cercano a 1.
- Los polímeros sintetizados son emisores de luz azul que emiten en un intervalo de 450 a 492 nm. Algunos de ellos presentan electroluminiscencia con un voltaje de encendido de 3 a 8 V.
- El polímero Poly-13 requiere de un voltaje de encendido menor que sus respectivos copolímeros Poly-13-25, Poly-13-50 y Poly-13-75.

Referencias Bibliográficas

1. The Merck Index, Eleventh Edition, Merck Inc., (1989) 2563
2. Chuit and Bolsing; *Bull. Soc. Chem. Fr.*; (1906) **35**, 76
3. Dodge; *J. Am. Chem. Soc.*; (1916) **38**, 446
4. Boehm and Profft; *Arch. Pharm.*; (1931) **25**, 269
5. Chakravarti and Momen; *J. Indian Chem. Soc.*; (1943) **20**, 338
6. Chakravarti and Majumdar; *J. Indian Chem. Soc.*; (1938) **15**, 136
7. Chakravarti and Dutta; *J. Indian Chem. Soc.*; (1940) **17**, 65
8. Canter, Martin and Robertson; *J. Am. Chem. Soc.*; (1932) 1877
9. Boyd and Robertson; *J. Chem. Soc.*; (1948) 174
10. Ghosh; *J. Indian Chem Soc.*; (1947) **24**, 321
11. Stahmann, Wolff and Links; *J. Am. Chem. Soc.*; (1943) **65**, 2285
12. Pechmann and Duisberg; *Ber.*; (1893) **16**, 2119
13. Desai and Ekhlas; *Proc. Indian Acad. Sci.*; (1938) 567
14. Clayton; *J. Chem. Soc.*; (1908) **93**, 2016
15. R. C. Elderfield; *Heterocyclic Compounds*; Ed. John Wiley Inc., (1951) V.2, p.173
16. Ahmed and Desai; *Proc. Indian Acad. Sci.*; (1937) **7**, 614
17. Hoesch; *Ber.*; (1915) **48**, 1122
18. Amiard and Allais; *Bull. Soc. Chim. Fr.*; (1947) 512
19. Arbani and Mentzer; *Bull. Soc. Chim. Fr.*; (1944) **11**, 171
20. Dey and Krishnamorth; *J. Indian Chem Soc.*; (1927) **4**, 194
21. Clayton; *J. Chem. Soc.*; (1910) **97**, 1388
22. Parekh and Shah; *J. Indian Chem. Soc.*; (1942) **19**, 335
23. Francis; *Ber.*; (1906) **39**, 3803
24. Frapolli and Chioza; *Ann.*; (1855) **95**, 252
25. Day and Seshadri; *J. Indian Chem. Soc.*; (1923) **123**, 3384

26. Sen and Chakravarti; *J. Indian Chem. Soc.*; (1928) **5**, 433
27. Kroger; *Ber.*; (1923) **56**, 480
28. Bargellini and Monti; *Gazz. Chim. Ital.*; (1915) 90
29. Hoebner and Link; *J. Am. Chem. Soc.*; (1945) **67**, 99
30. Sullivan et al; *J. Am. Chem. Soc.*; (1948) **65**, 2288
31. Sen and Chakravarti; *J. Am. Chem. Soc.*; (1928) **50**, 2428
32. Merz and Hotzel; *Arch. Pharm.*; (1936) **274**, 292
33. Boehm; *Arch. Pharm.*; (1933) **271**, 490
34. Thakor and Shah; *J. Indian Chem. Soc.*; (1946) **29**, 199, 235
35. Chen Yun; *J. Polym. Res.*; (1994) **1**, 295
36. Chen Yun; *J. Polym. Res.*; (1994) **1**, 285
37. S. Fomine, A. Pineda, T. Ogawa, R. Pérez, M. Sotelo; *Polymer Journal*; (1995) **27**, 712
38. M. Tlenkopatchev, S. Fomine, E. Miranda, L. Fomina and T. Ogawa; *Polymer Journal*; (1995) **27**, 1173
39. S. Fomine, M. Marín, L. Fomina, R. Salcedo, E. Sansores, J. Méndez, C. Flores and T. Ogawa; *Polymer Journal*; in press (1996)
40. S. Fomine, C. Sánchez, L. Fomina, J. C. Alonso and T. Ogawa; *Macromol.Chem.Phys.*; in press (1996)
41. S. Fomine, L. Fomina, H. Quiroz, J. M. Méndez and T. Ogawa; *Polymer Journal*; (1995) **27**, 1085
42. S. Fomine, L. Fomina, C. Sánchez, A. Ortiz and T. Ogawa; *Polymer Journal*; (1997) **29**, 49
43. S. Fomine, H. Pérez, L. Fomina, M. Tlenkopatchev, A. Ortiz and T. Ogawa; *Polymer Journal*; in press.
44. D. I. Brahmabhatt and B. R. Hirani; *High. Perform. Polym.*; (1996) **8**, 295
45. Patel H. S. and Patel S. R.; *J. Macromol. Sci. Chem.*; (1984) **21**, 343
46. Yen T., Davar M. and Rembaum A.; *J. Macromol. Sci. Chem.*; (1970) **4**, 693
47. Abyshev A., Brodskii I., Denisenko P., Kropachev V., Melnik Yu, Saveleva N. and Simonova I.; *Khim. Farm. Zh.*; (1977) **11** (13), 41. *Chem. Abstr.*; 87, 15688a.
48. L. Fomina, A. Vega, S. Fomine, R. Gaviño and T. Ogawa; *Macromolecular Chemistry and*

- Physics.*; (1996) **197**, 2653
49. S. Fomine, H. Pérez, L. Fomina, M. Tlenkopatchev and T. Ogawa; *Macromolecular Chemistry and Physics*; accepted for publication (1997)
 50. S. Fomine , H. Pérez , L. Fomina , M. Tlenkopatchev and T. Ogawa; *Macromolecular Chemistry and Physics*; accepted for publication (1997)
 51. J. March; *Advanced Organic Chemistry*; Fourth Edition, John Wiley and Sons Press, p. 231-240.
 52. C. W. Tang et al; *Appl. Phys. Lett.*; (1987) **51**, 913
 53. T. Fujii et al; *J. Photopolym. Sci. Technol.*; (1991) **4**, 135
 54. J. H. Burroughes et al; *Nature*; (1990) **347**, 539
 55. Y. Mori, H. Endo, Y. Hayashi; *Oyo Buturi*; (1992) **61**, 1044
 56. M. P. Doyle, B. Siegfried, R. C. Elliot and J. F. Dellaria; *J. Org. Chem.*; (1977) **42**, 2431
 57. A. Citterio and E. Vismara; *Synthesis*; (1980) 191
 58. A. Citterio, A. Cominelli and F. Bonavoglia; *Synthesis*; (1986) 308
 59. C. Rüchardt and B. Freudenberg; *Tetrahedron Lett.*; (1964) 3623
 60. C. Rüchardt and E. Merz; *Tetrahedron Lett.*; (1964) 2431
 61. J. I. G. Cadogan; *Acc. Chem. Res.*; (1971) **4**, 186
 62. I. Meilborn; *Dictionary of Organic Compounds*; Oxford University Press, New York (1953), V.1, p.139
 63. W. Zampe and Z. Macrerewicz; *Roczniki. Chem.*; (1938) **18**, 668
 64. Koziar-Cowan; *Acc. Chem. Re.*; (1978) **11**, 334-341

Apéndice A1

Terminología

Grado de polimerización promedio (DP)

Es el número promedio de unidades repetitivas presente en la cadena polimérica.

Peso molecular promedio (M_n)

Se define como el peso total de una muestra de polímero y se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$M_n = M_0 DP + M_{eg}$$

donde M_0 es el peso de la unidad repetitiva y M_{eg} es el peso molecular de los grupos terminales.

Polidispersidad

Es la distribución de pesos moleculares en la polimerización y se mide con un índice de polidispersidad (PDI) y se define como:

$$PDI = 1 + p$$

donde p es la extensión de la reacción y los porcentajes se expresan en forma decimal.

Espectroscopía ultravioleta/visible

La estructura de las moléculas origina absorción de radiación a varias longitudes de onda y como consecuencia a la formación de distintos colores, este fenómeno se debe a la excitación de los electrones en la molécula, de estos algunos son excitados por radiación con longitudes de onda en la región UV o visible.

La absorción y emisión de la radiación en la región ultravioleta cercano y visible del espectro se asocia con las transiciones electrónicas en los sistemas π y σ de las moléculas. Los compuestos que tienen grupos aromáticos y heteroaromáticos absorben en la región ultravioleta lejano (310-210 nm). Los compuestos con cromóforos que presentan transiciones $\sigma\pi^*$ y $\pi\pi$ absorben en la región ultravioleta cercano/visible.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

La calorimetría de barrido diferencial, es un análisis térmico que permite medir la cantidad de energía aplicada a una muestra, dado que la energía transferida es igual a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona la medición calorimétrica de la energía en transición.

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

Mediante este análisis es posible determinar constantes térmicas como temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea (para polímeros), calores y entalpías de transición tales como los calores de fusión, cristalización, deshidratación, etc.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica mide la cantidad y tasa de cambio en el peso de un material como función del tiempo o de la temperatura en una atmósfera controlada, con ella es posible caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de masa debido a la descomposición por oxidación o deshidratación.

El análisis TGA proporciona información para la selección de materiales prediciendo su comportamiento en base a su estabilidad oxidativa y térmica, efectos de reactividad corrosiva sobre el material, humedad y contenido de compuestos volátiles.

Propiedades ópticas no lineales

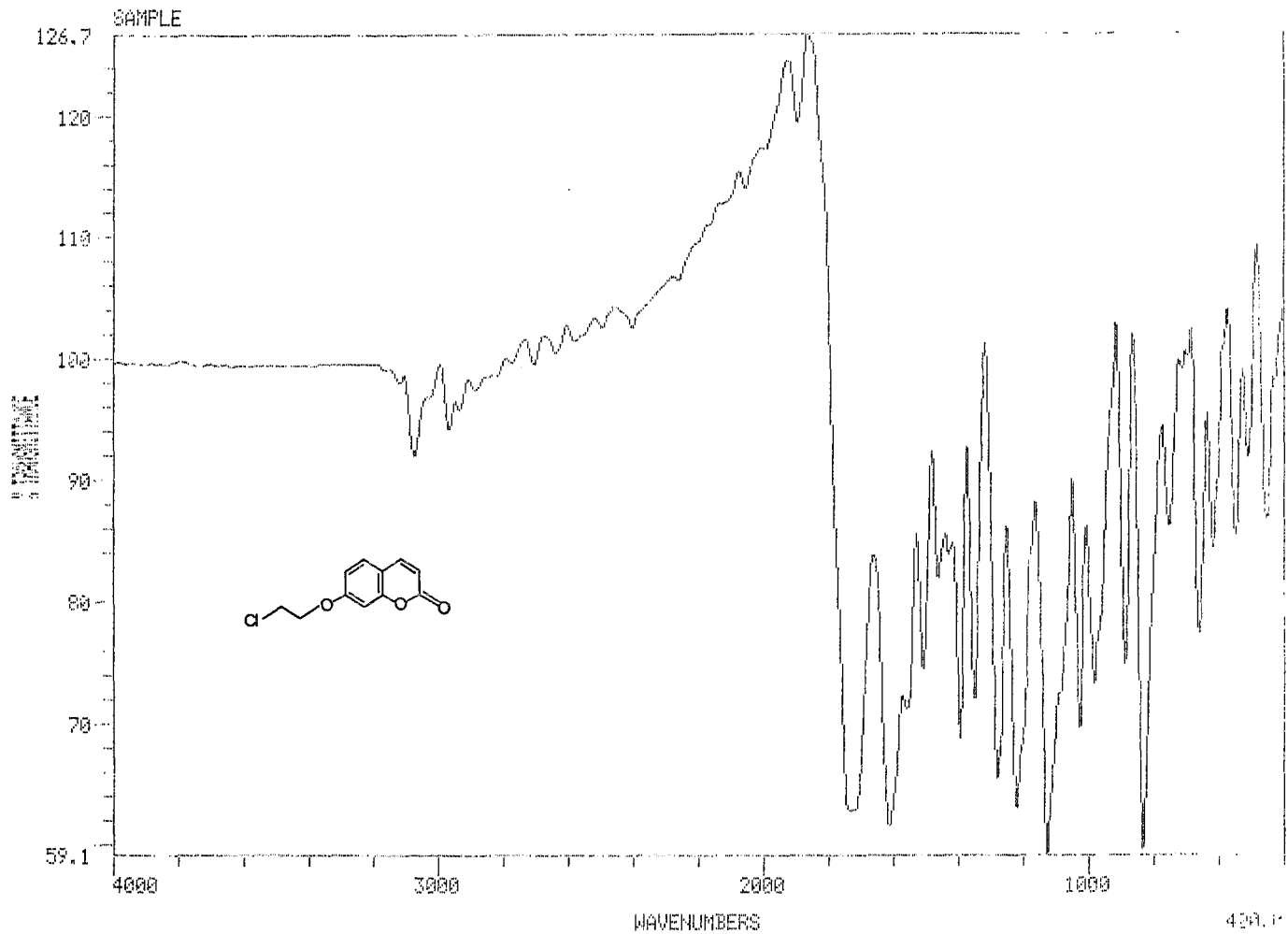
La óptica no lineal se relaciona con las interacciones de los campos electromagnéticos en varios medios para producir nuevos campos modificados en fase, frecuencia, amplitud y otras características de propagación.

Casting

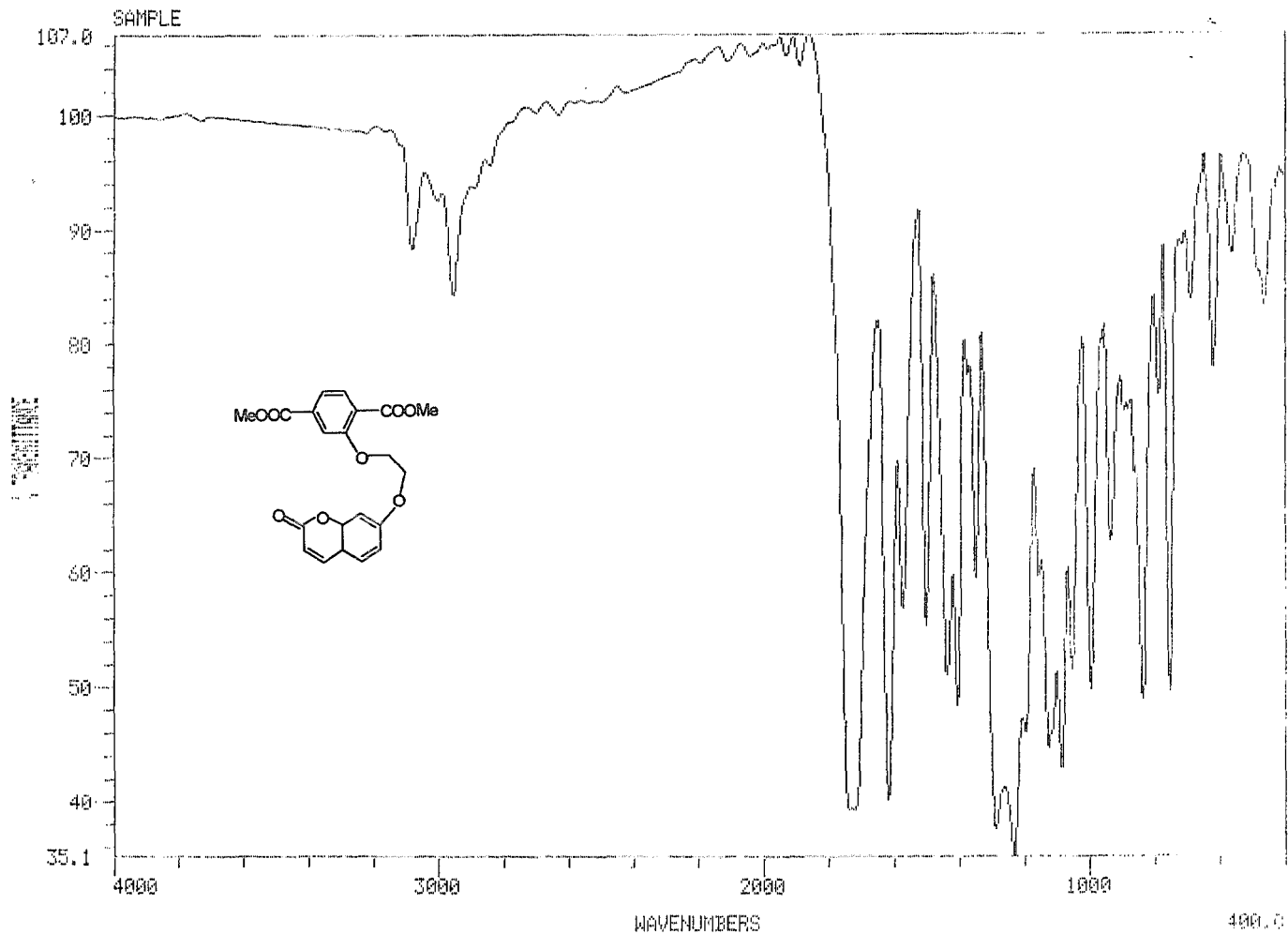
Se define como *casting* a la formación de películas por dispersión de una solución de polímero con posterior evaporación del disolvente.

Apéndice A2

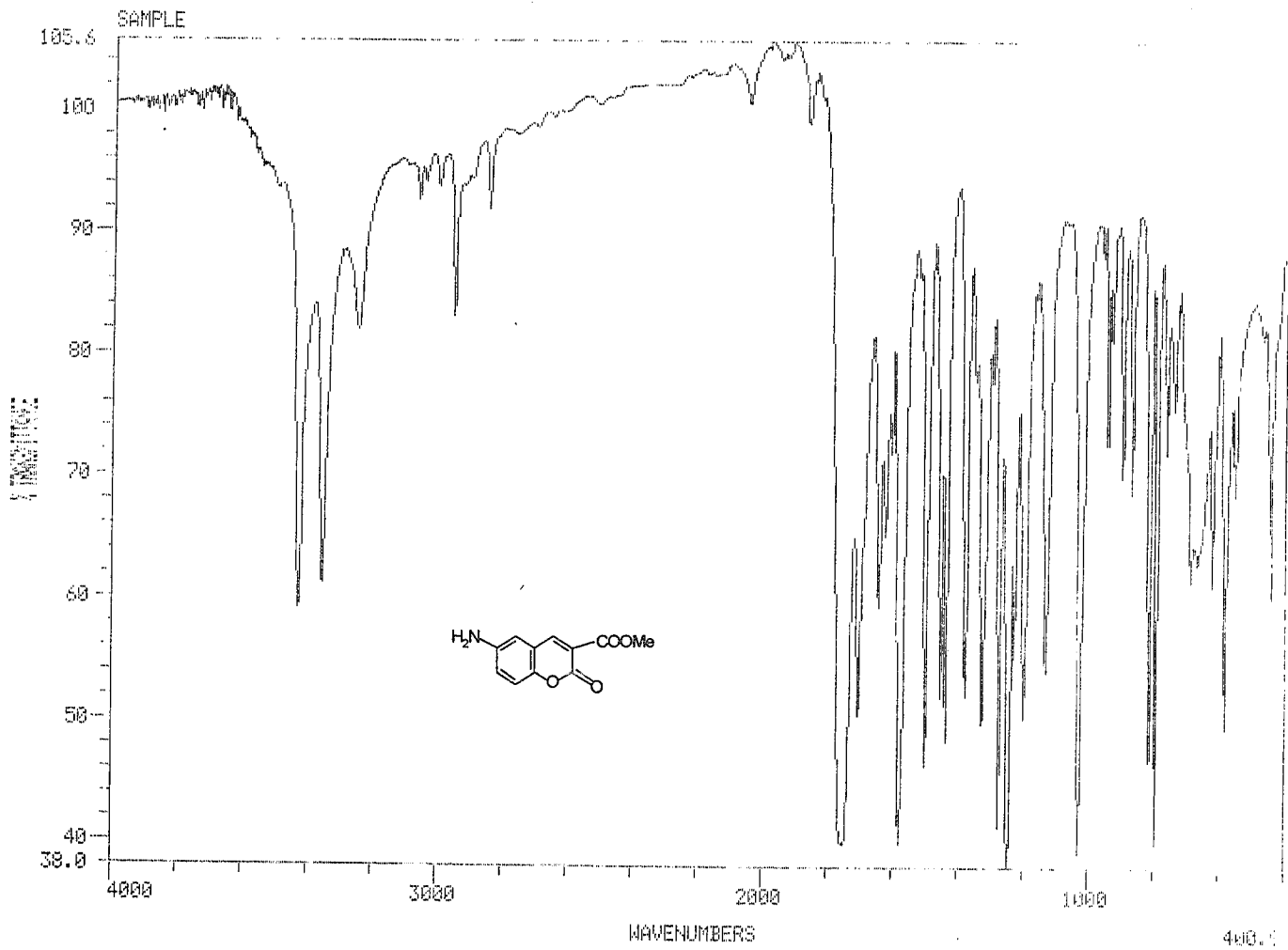
Espectros IR



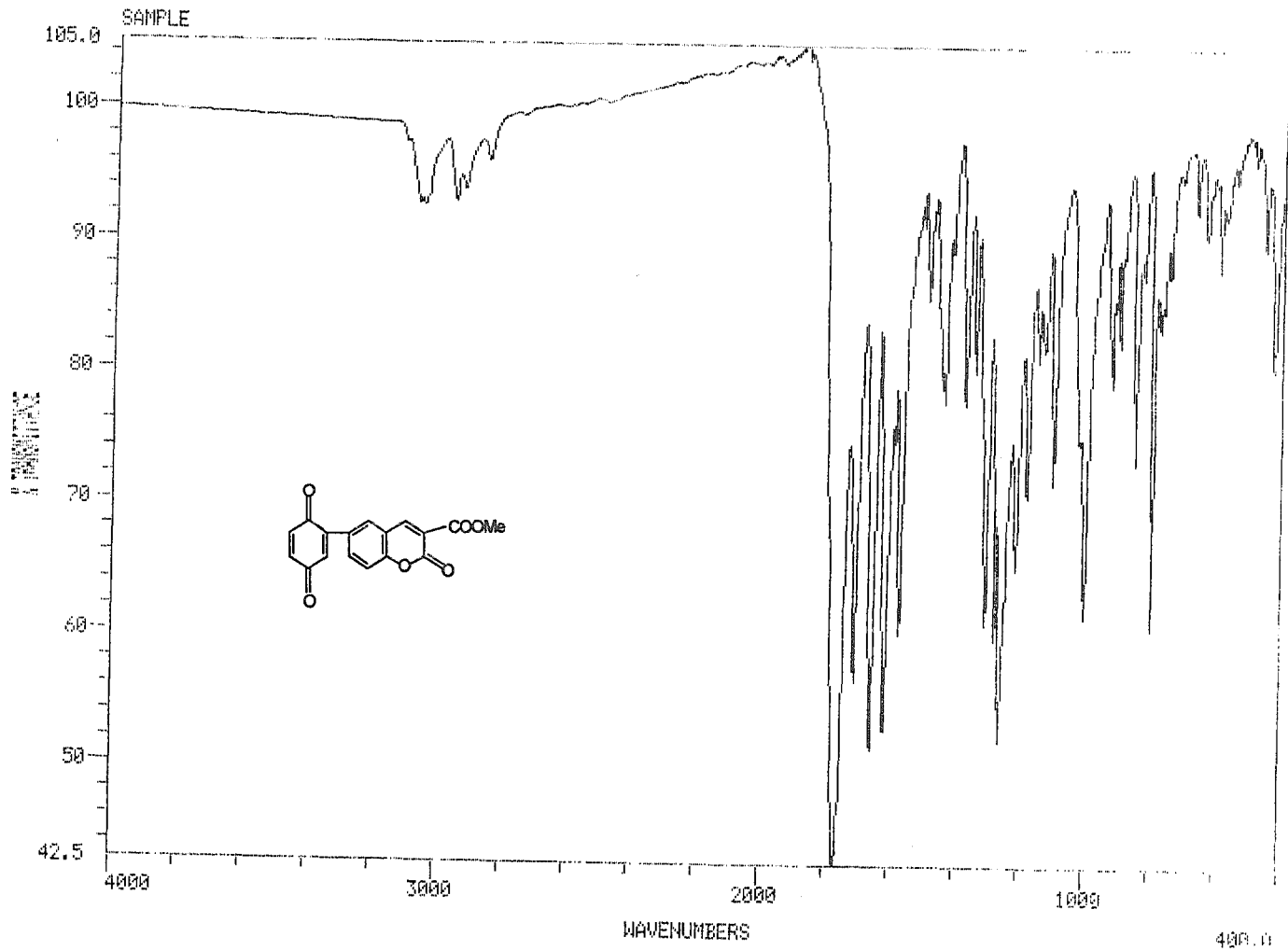
IR-5

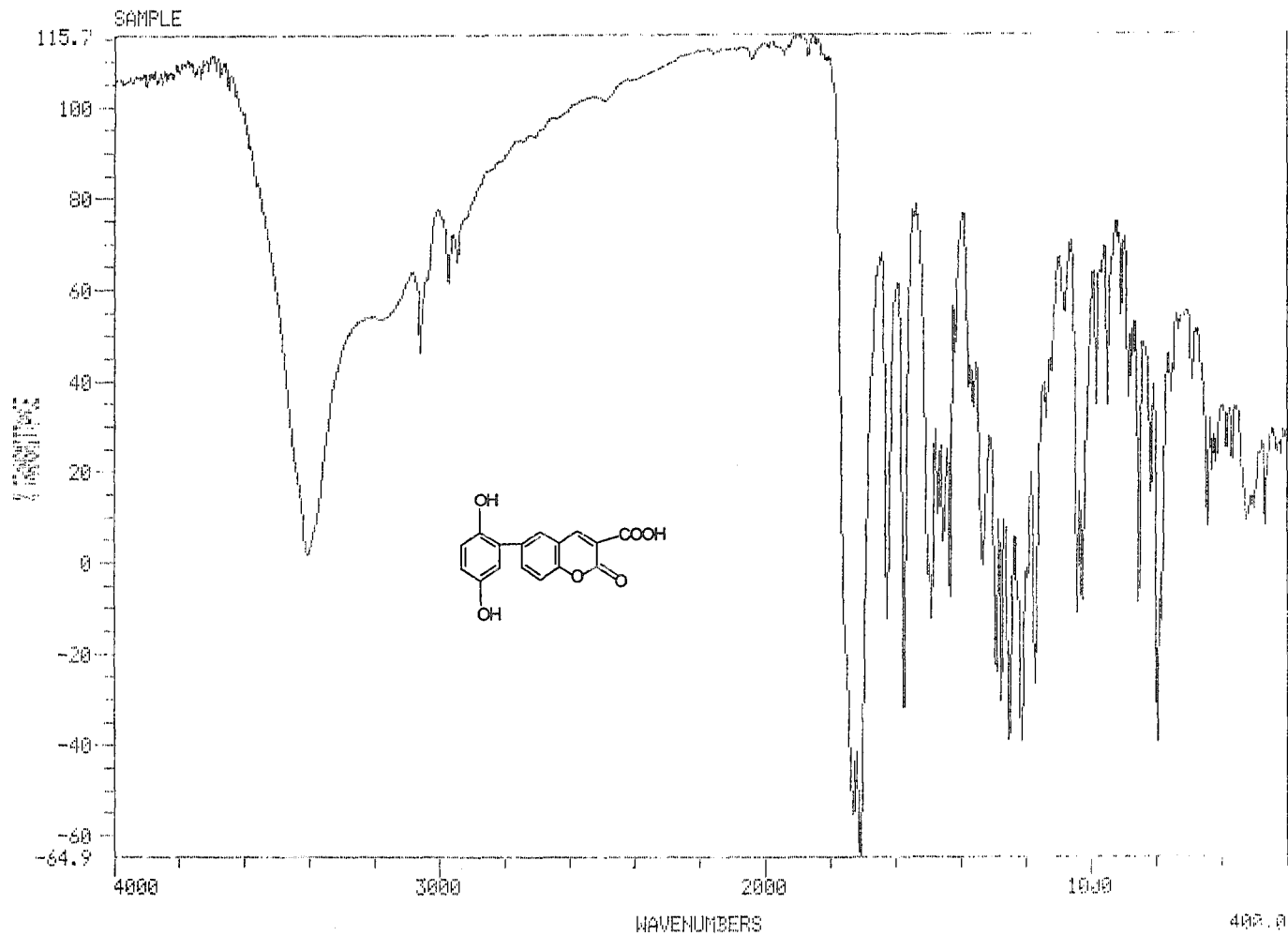


IR-6

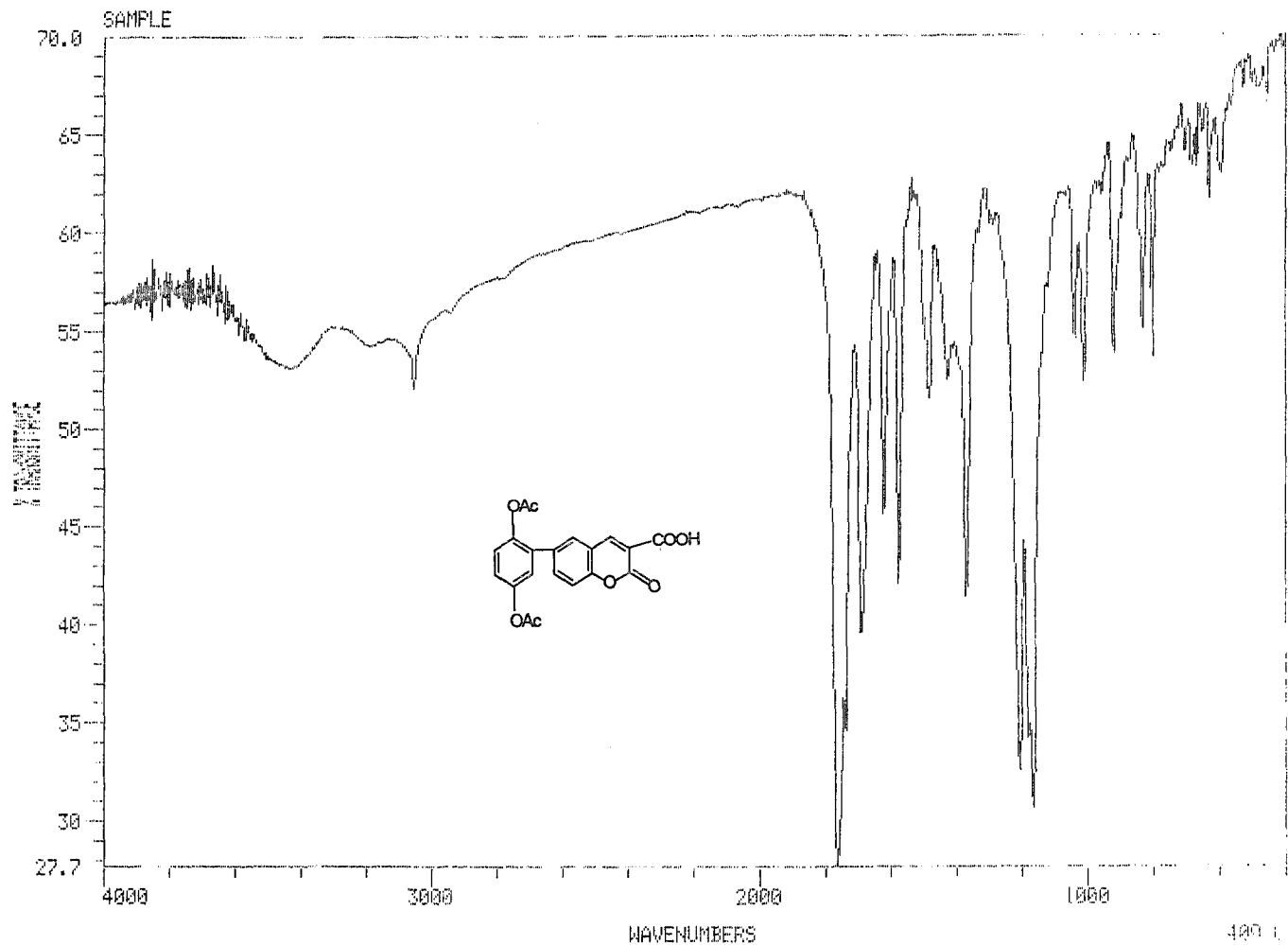


IR-10

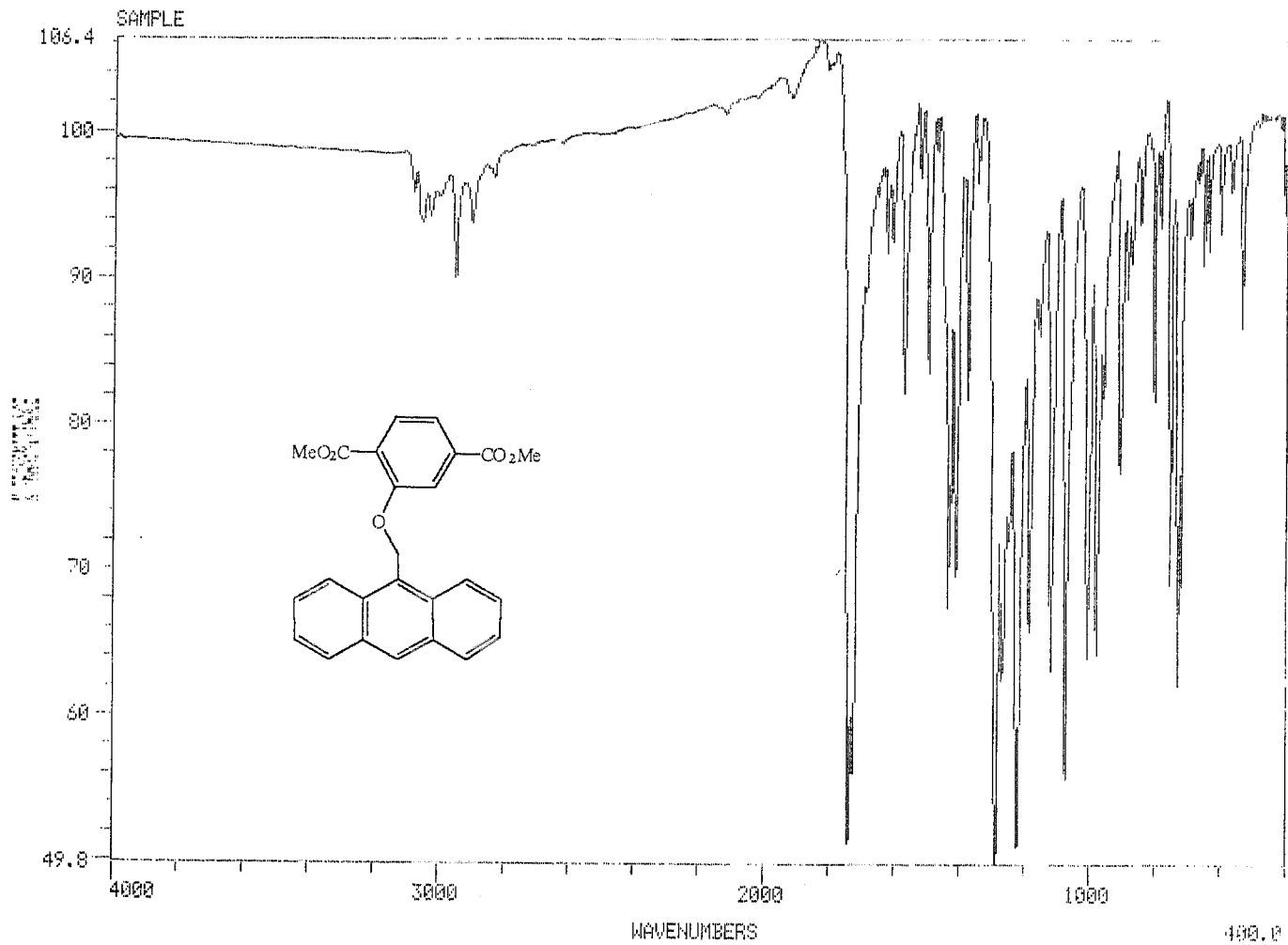




IR-12



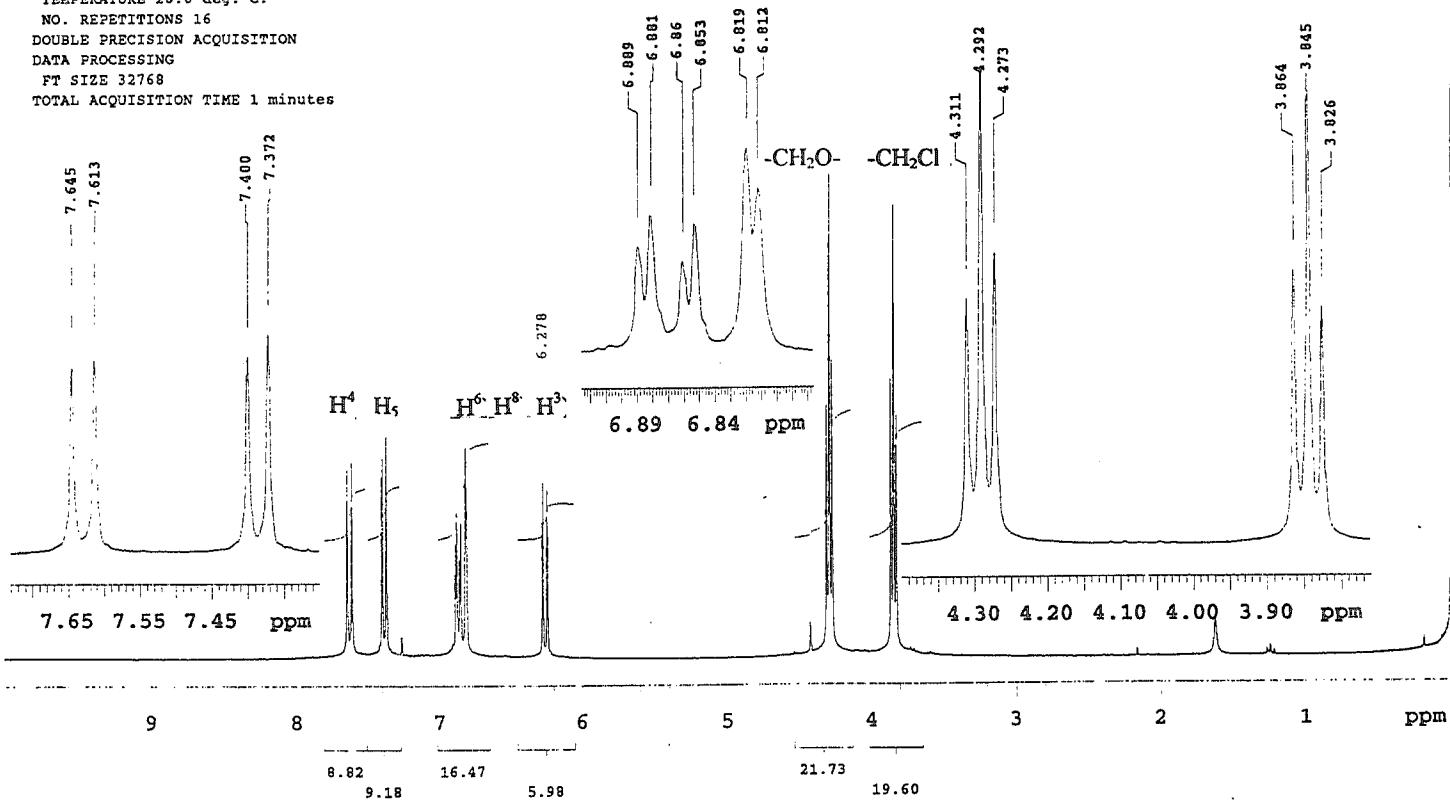
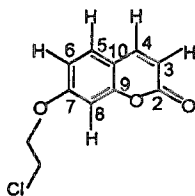
TR-13



IR-15

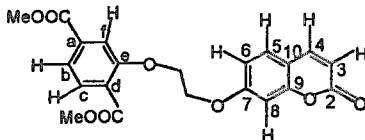
Apéndice A3
Espectros ^1H -RMN

Clorado Dr.S.Fomine RG
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.949 MHz
 SPECTRAL WIDTH 4400.0 Hz
 ACQUISITION TIME 2.996 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 24.1 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 16
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 FT SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 1 minutes



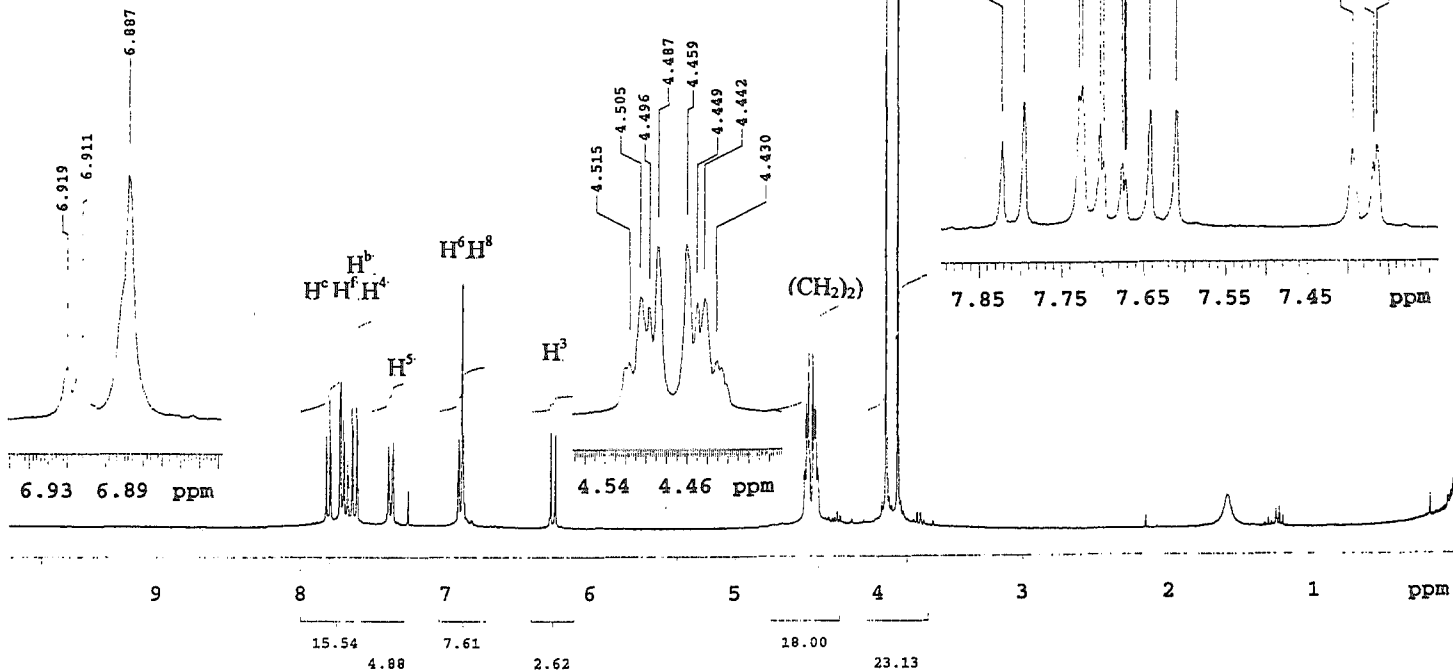
¹H-RMN-5

Diester Dr.S.Fomine RG
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.949 MHz
 SPECTRAL WIDTH 4400.0 Hz
 ACQUISITION TIME 2.996 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 24.1 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 32
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 FT SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 2 minutes



Me metha to C°

Me ortho to C°



¹H-RMN-6

Monomero Dr.S.Fomine RG
OBSERVE H1

FREQUENCY 299.950 MHz
SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
ACQUISITION TIME 2.984 sec
RELAXATION DELAY 2.000 sec
PULSE WIDTH 11.3 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.

NO. REPETITIONS 64

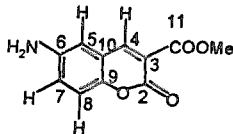
DOUBLE PRECISION ACQUISITION

DATA PROCESSING

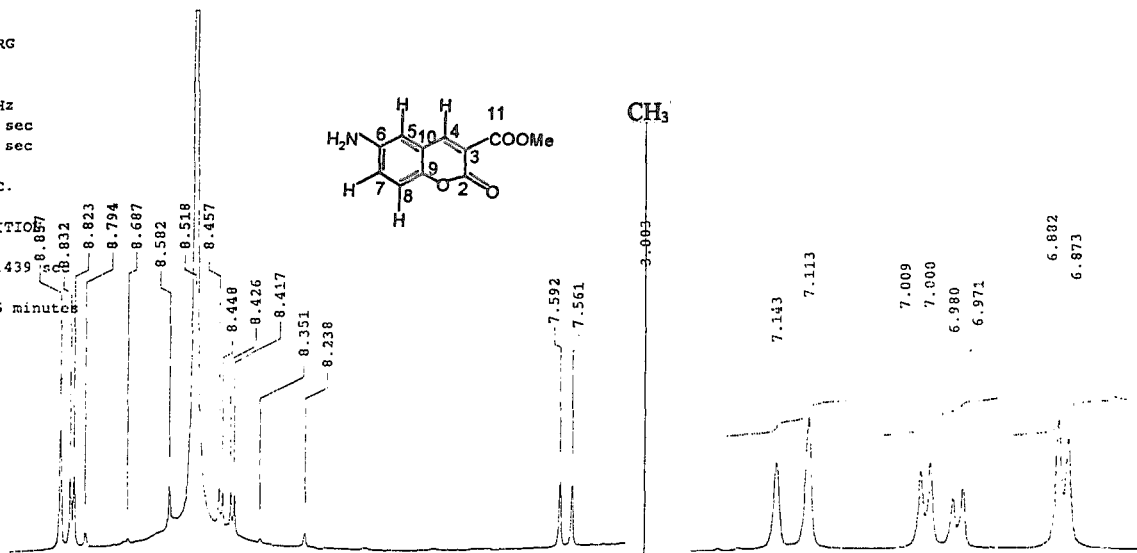
GAUSSIAN APODIZATION 1.439

FT SIZE 65536

TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



CH₃



8.9 8.7 8.5 8.3 8.1 7.9 7.7 ppm 7.20 7.10 7.00 6.90 ppm

H⁴

H⁸

H⁵

NH₂

9 8 7 6 5 4 3 2 1 ppm

0.66

6.64

0.51

19.91

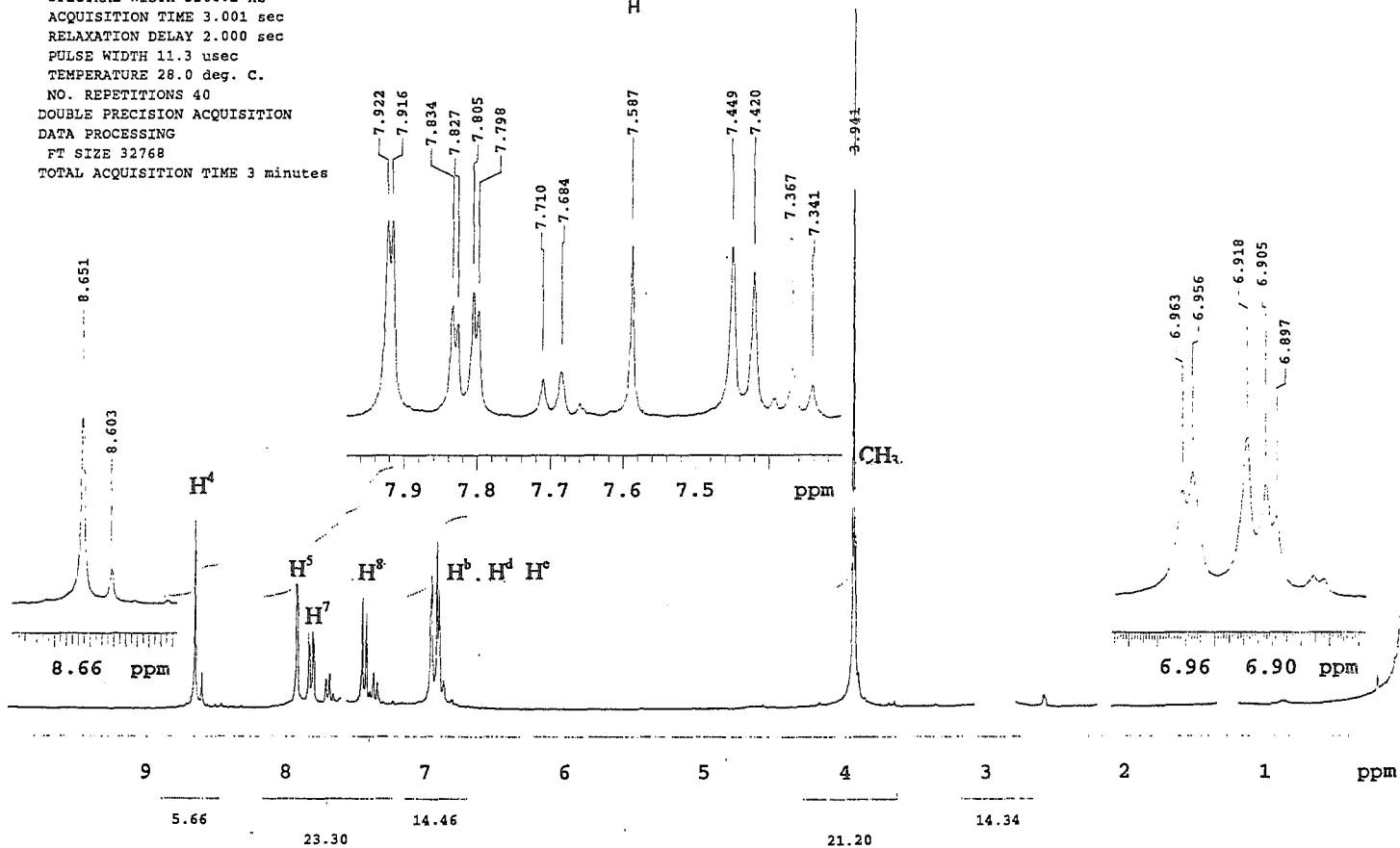
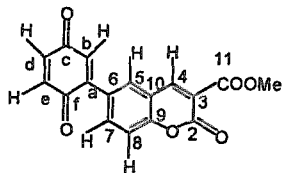
12.70

20.78

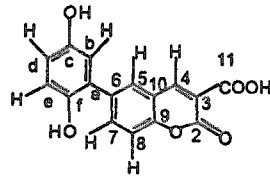
5.21

¹H-RMN-10

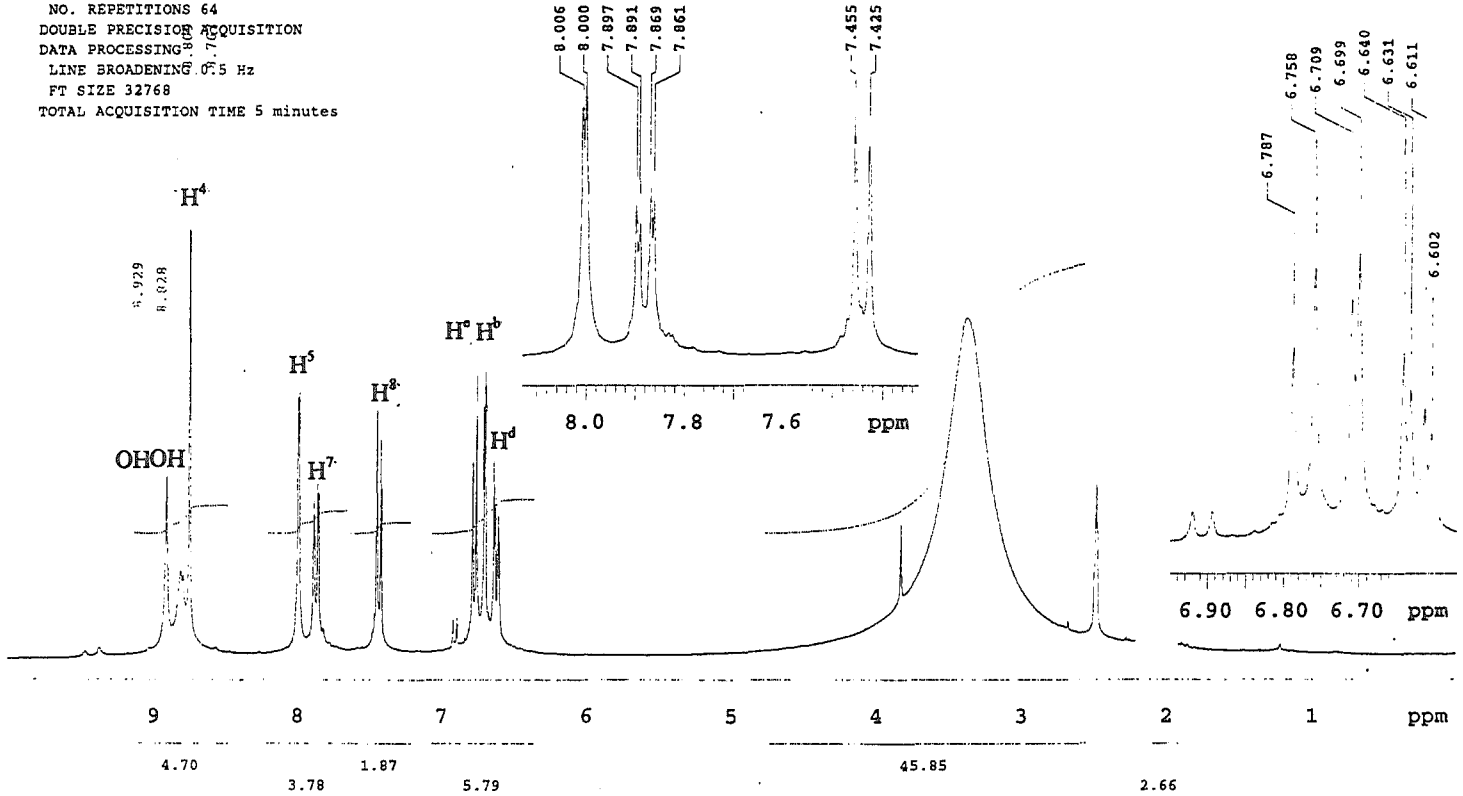
quinona (cdcl3+dmsol) Dr.S.Fomine RG
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.948 MHz
 SPECTRAL WIDTH 3508.2 Hz
 ACQUISITION TIME 3.001 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 11.3 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 40
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 FT SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 3 minutes



¹H-RMN-11

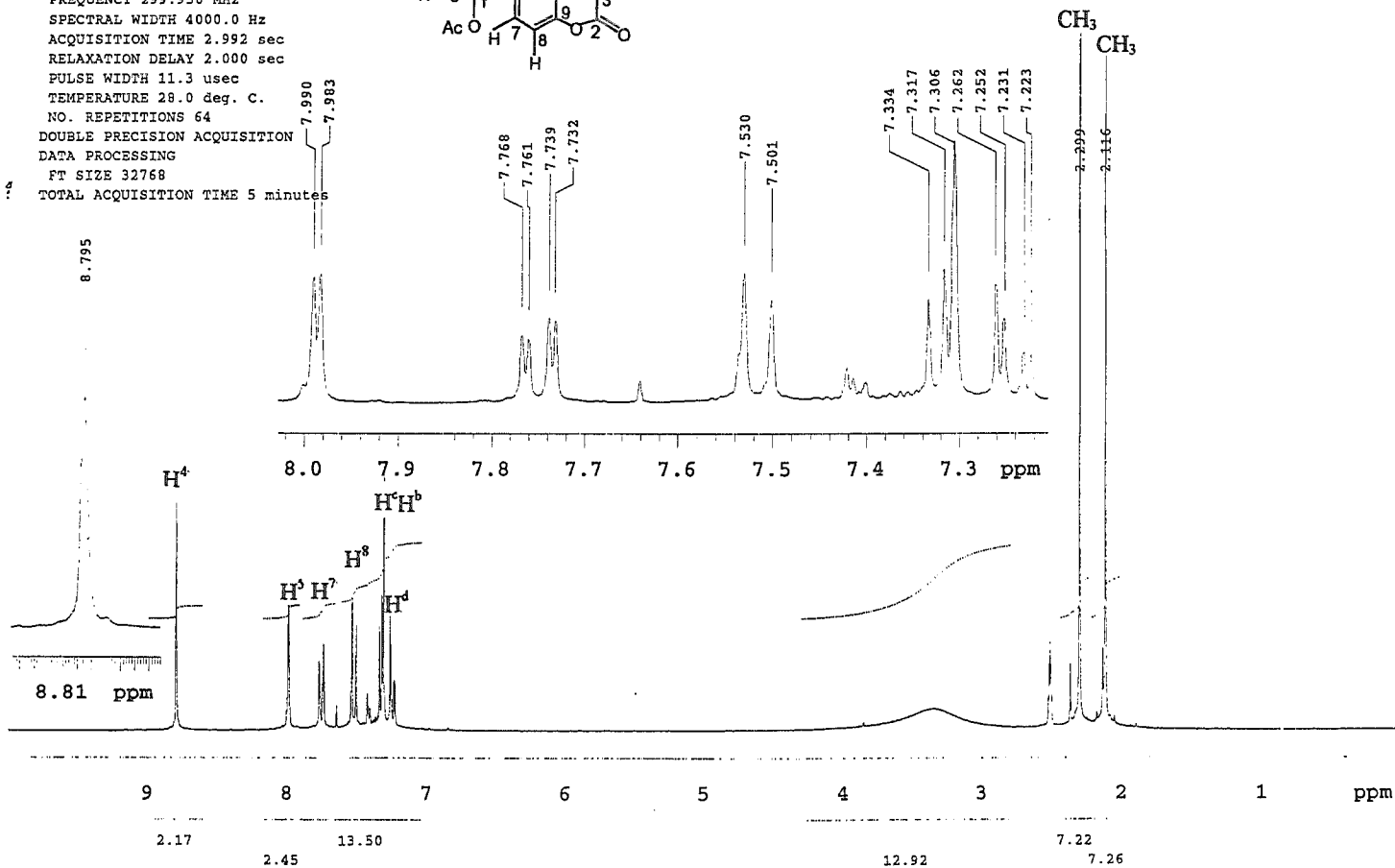
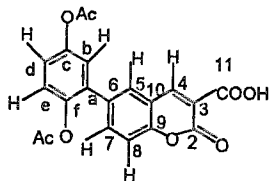


Hidroquinona-2 Dr.S.Fomine RG
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.950 MHz
 SPECTRAL WIDTH 4539.3 Hz
 ACQUISITION TIME 2.989 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 11.3 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 64
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING 7
 LINE BROADENING 0.5 Hz
 FT SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



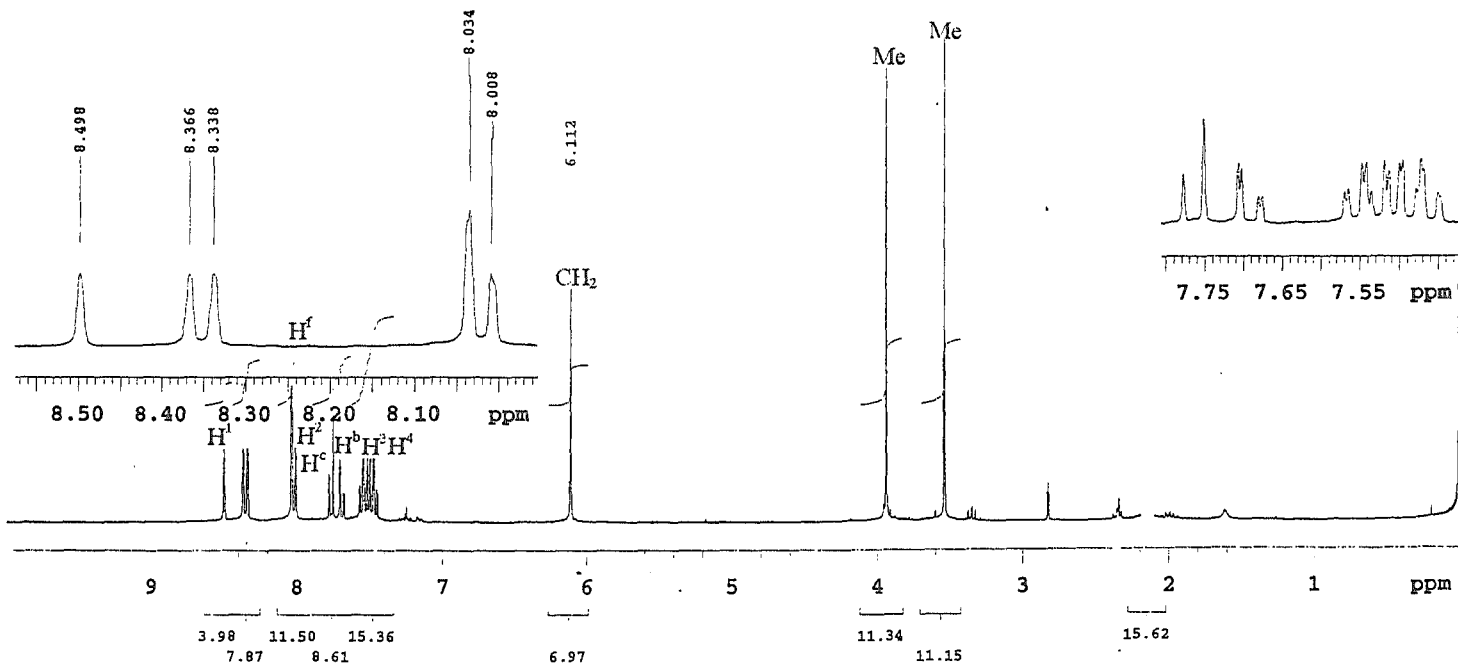
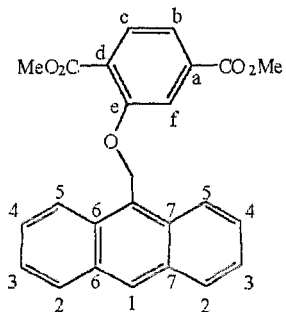
¹H-RMN-12

CUM-Ac Dr.S.Fomine RG
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.950 MHz
 SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
 ACQUISITION TIME 2.992 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 11.3 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 64
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 FT SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



¹H-RMN-13

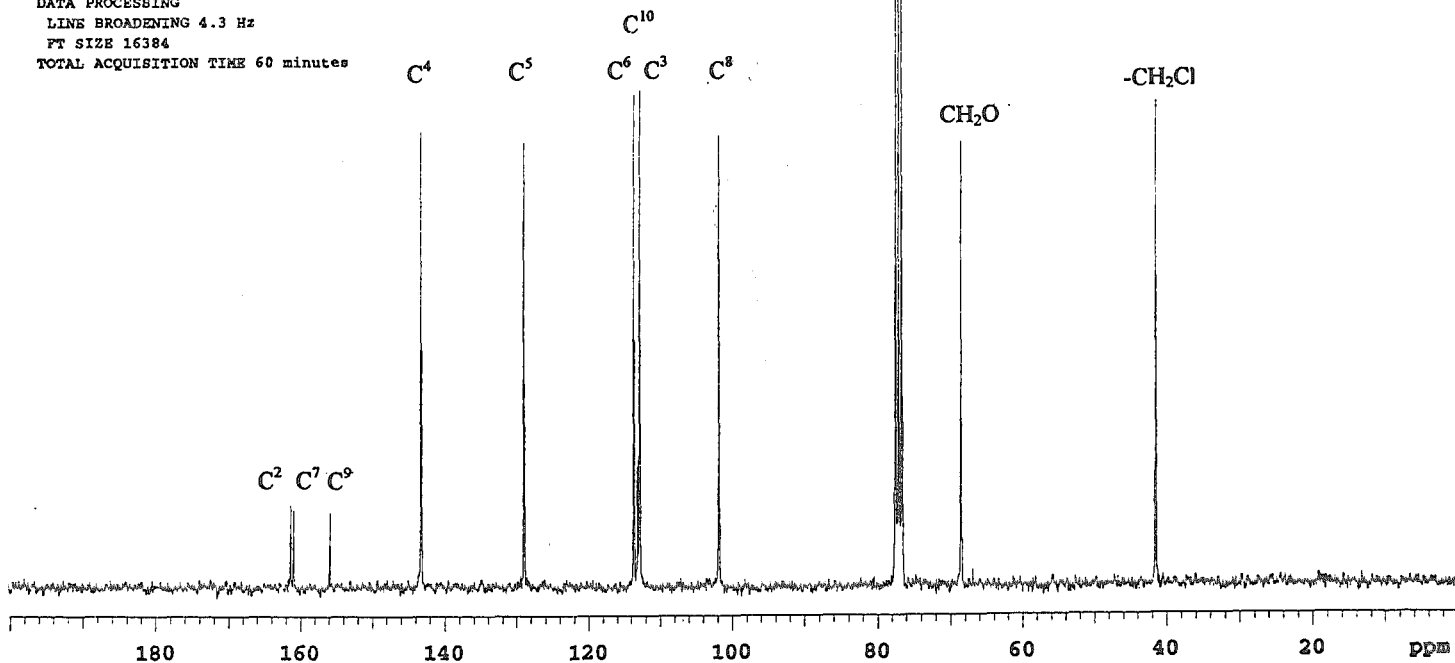
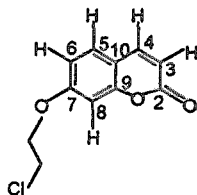
erd-5 Dr.S.Fcmine RG
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.949 MHz
 SPECTRAL WIDTH 4400.0 Hz
 ACQUISITION TIME 2.996 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 11.3 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 64
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 FT SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



¹H-RMN-15

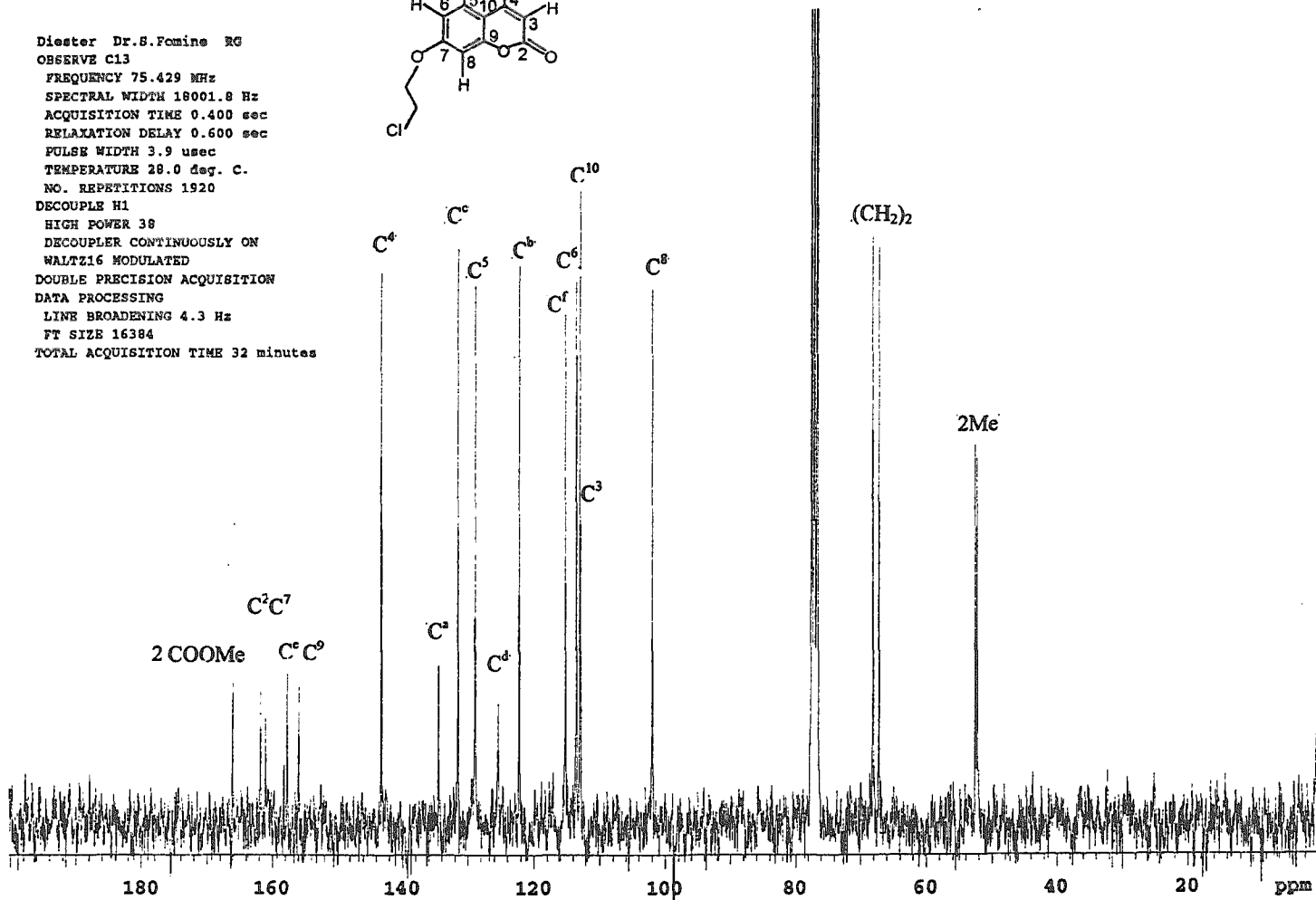
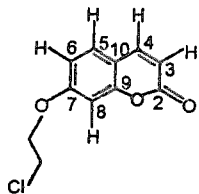
Apéndice A4
Espectros ^{13}C -RMN

Clorado Dr.S.Famine RG
 OBSERVE C13
 FREQUENCY 75.429 MHz
 SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz
 ACQUISITION TIME 0.400 sec
 RELAXATION DELAY 0.600 sec
 PULSE WIDTH 3.9 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 3648
 DECOUPLE H1
 HIGH POWER 38
 DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
 WALTZ16 MODULATED
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 LINE BROADENING 4.3 Hz
 FT SIZE 16384
 TOTAL ACQUISITION TIME 60 minutes



¹³C-RMN-5

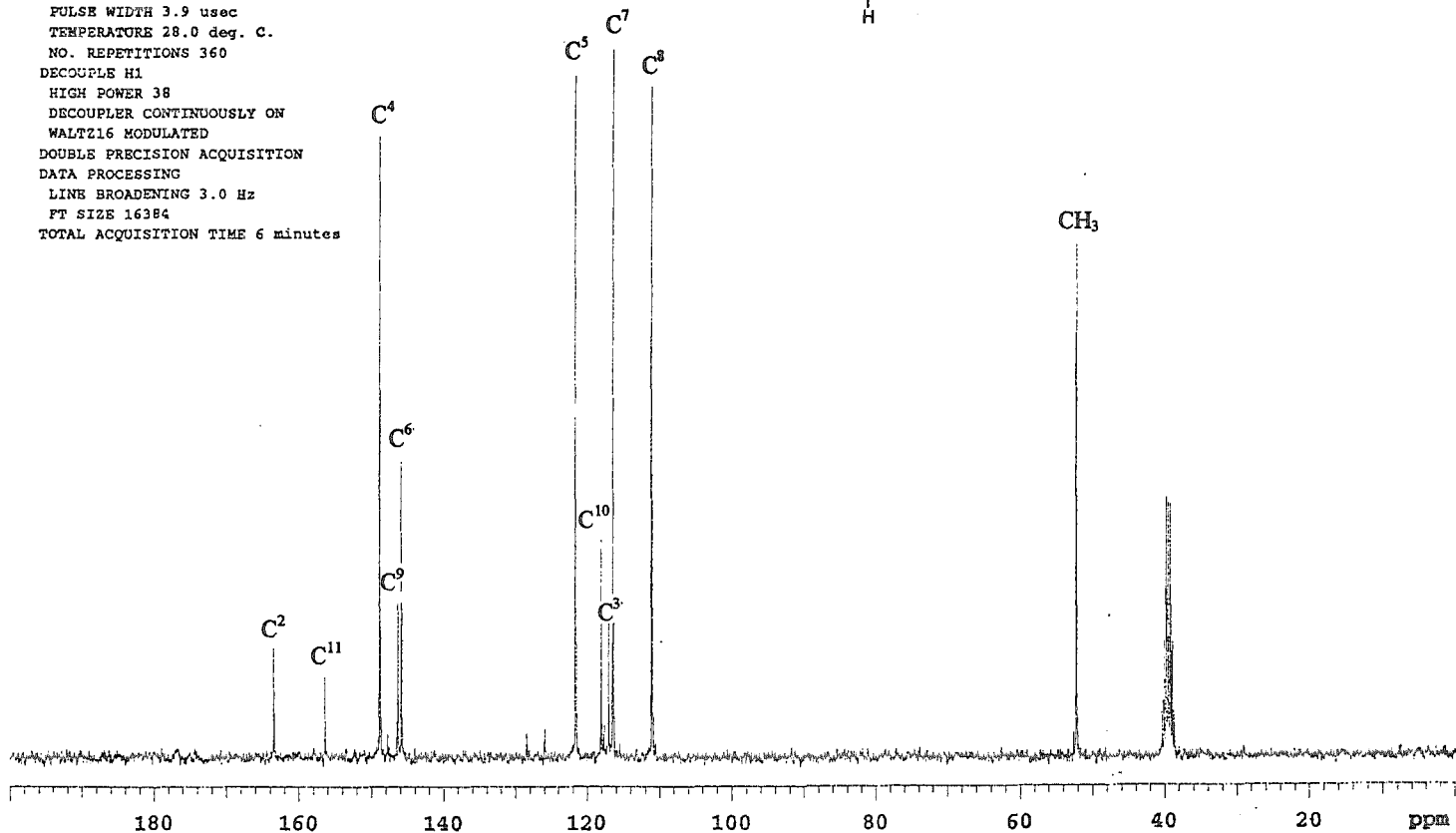
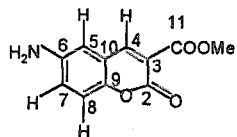
Diester Dr.S.Fomine RG
 OBSERVE C13
 FREQUENCY 75.429 MHz
 SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz
 ACQUISITION TIME 0.400 sec
 RELAXATION DELAY 0.600 sec
 PULSE WIDTH 3.9 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 1920
 DECOUPLE H1
 HIGH POWER 38
 DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
 WALTZ16 MODULATED
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 LINE BROADENING 4.3 Hz
 FT SIZE 16384
 TOTAL ACQUISITION TIME 32 minutes



Monomero Dr. S. Fomine RG
OBSERVE C13

FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz
ACQUISITION TIME 0.400 sec
RELAXATION DELAY 0.600 sec
PULSE WIDTH 3.9 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPETITIONS 360

DECOUPLE H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.0 Hz
PT SIZE 16384
TOTAL ACQUISITION TIME 6 minutes



¹³C-RMN-10

quinona(cdcl3+dssco) Dr.S.Fomine RG

OBSERVE C13

FREQUENCY 75.429 MHz

SPECTRAL WIDTH 16501.7 Hz

ACQUISITION TIME 0.399 sec

RELAXATION DELAY 0.600 sec

PULSE WIDTH 3.9 usec

TEMPERATURE 29.0 deg. C.

NO. REPETITIONS 960

DECOUPLE H1

HIGH POWER 38

DECOUPLER CONTINUOUSLY ON

WALTZ16 MODULATED

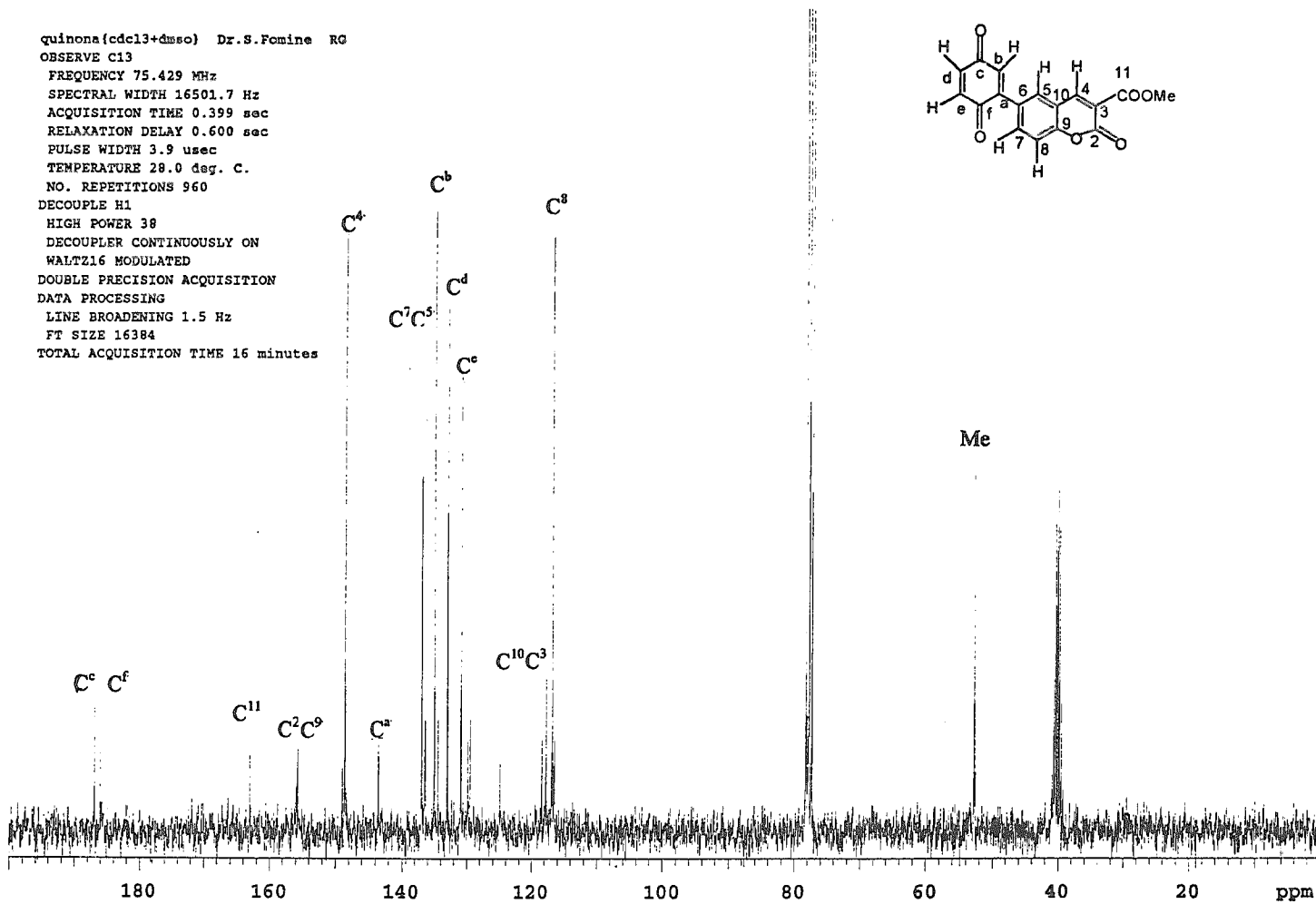
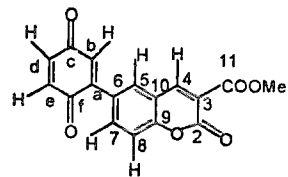
DOUBLE PRECISION ACQUISITION

DATA PROCESSING

LINE BROADENING 1.5 Hz

FT SIZE 16384

TOTAL ACQUISITION TIME 16 minutes



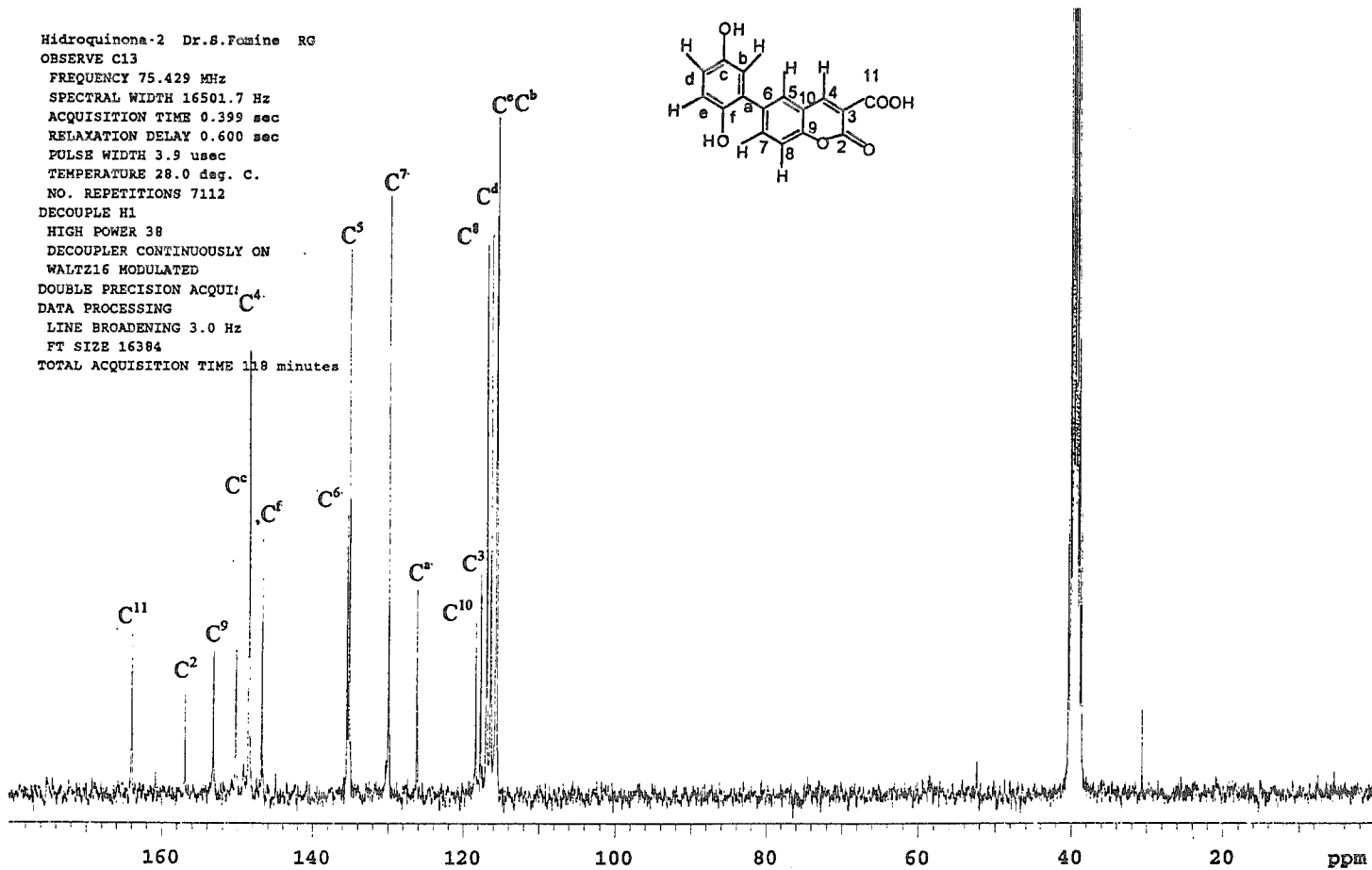
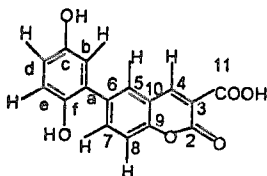
Hidroquinona-2 Dr.S.Fomine RG
OBSERVE C13

FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 16501.7 Hz
ACQUISITION TIME 0.399 sec
RELAXATION DELAY 0.600 sec
PULSE WIDTH 3.9 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPETITIONS 7112

DECOUPLE H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED

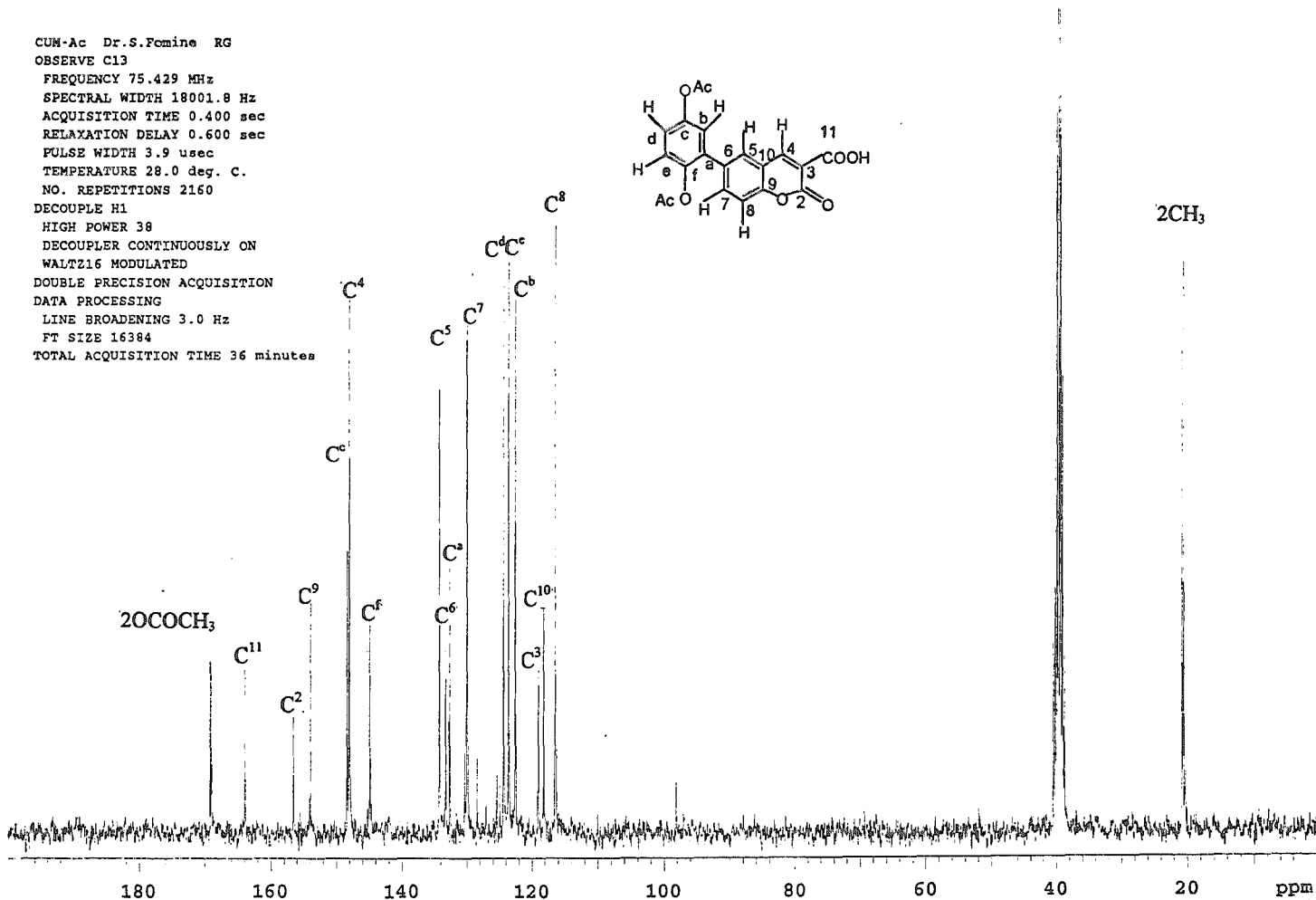
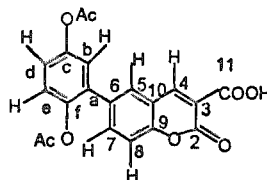
DOUBLE PRECISION ACQUI C⁴.
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.0 Hz
FT SIZE 16384

TOTAL ACQUISITION TIME 118 minutes



¹³C-RMN-12

CUM-Ac Dr.S.Fcmine RG
 OBSERVE C13
 FREQUENCY 75.429 MHz
 SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz
 ACQUISITION TIME 0.400 sec
 RELAXATION DELAY 0.600 sec
 PULSE WIDTH 3.9 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 2160
 DECOUPLE H1
 HIGH POWER 38
 DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
 WALTZ16 MODULATED
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 LINE BROADENING 3.0 Hz
 FT SIZE 16384
 TOTAL ACQUISITION TIME 36 minutes



¹³C-RMN-13

exn-5 Dr.S.Pomine RG
 OBSERVE C13
 FREQUENCY 75.429 MHz
 SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz
 ACQUISITION TIME 0.400 sec
 RELAXATION DELAY 0.600 sec
 PULSE WIDTH 3.9 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 14224
 DECOUPLE H1
 HIGH POWER 38
 DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
 WALTZ16 MODULATED
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 LINE BROADENING 3.0 Hz
 FT SIZE 16384
 TOTAL ACQUISITION TIME 4.0 hours

