

49
2el.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIAMIDAS
LUMINISCENTES A PARTIR DEL CLORURO DE
ACIDO 6- [3-(CLOROFORMIL) FENIL] ETINIL
CUMARIN-3-CARBOXILICO



T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
MARCO ANTONIO VERA RAMIREZ



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

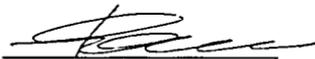
Jurado asignado

Presidente	Prof. Guillermina Salazar Vela
Vocal	Prof. José Manuel Mendez Stivalet
Secretario	Prof. Serguei Fomine
1er. Suplente	Prof. Fernando León Cedeño
2o. Suplente	Prof. Blas Flores Pérez

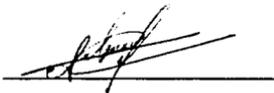
Sitio donde se desarrolló el tema:

**Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en
Materiales, UNAM**

Asesor: Dr. Serguei Fomine



Sustentante: Marco Antonio Vera Ramírez



A mi Madre:

María Guadalupe Ramírez

quien hizo posible la culminación de todo el esfuerzo invertido en el presente trabajo; por todo el apoyo que me ha brindado, por su ejemplo de lucha para seguir adelante, a pesar de las condiciones adversas; por el valor con que afrontó y con el que me enseñó a afrontar la vida.

Por todo ello, con todo mi respeto y mi admiración, le dedico el presente trabajo.

A mis amigos:

Itzcóatl Álvarez M., José Antonio Bautista M., Graciela Canseco M., Roberto Castro, Rafael De León C., J. Jorge Delgado, Naiví Donjuan L., T. Jesús Espinosa F., F. Javier Esquivel F., Ricardo Figueroa G., Enrique G. Jardón, Juan Gómez D., Dulce M. Juárez M., Eva Lejarazo G., F. Humberto León A., Miguel A. Martínez S., María de la Luz Medina G., Raquel Meneses E., Sofía H. Montalvo J., R. Hilda Navarro H., Mari Paz Orta V., Claudia R. Lugo, Rodrigo Ramírez H., Carlos Reyna T., Roberto C. Rodríguez P., Olga L. Santamaria R., Anabel Sierra R., Angélica Silvestre H., Ileana B. Téllez G., Enrique A. Tirado R., Fabián J. Urbina G., Edgar Vargas M., Katia V. Vázquez G., Viviana, David, Jorge, Perfecto, todos los del laboratorio de Polimeros del I.I.M y a todos aquellos que por desgracia se me escapan de la memoria.

Les agradezco a todos su apoyo, su confianza, su valiosa amistad, los momentos que hemos pasamos juntos (buenos y malos), sus consejos, el haberme escuchado.

Pero sobre todo quiero agradecerles el respeto con el que hemos llevado nuestra amistad, ese respeto que merecemos todos, a pesar de nuestras diferencias, y que ha hecho que nuestra convivencia sea mejor y sobre el cual cimentaremos una mejor amistad muy duradera.

Por todo, gracias.

AGRADECIMIENTOS

Una dedicatoria y agradecimiento muy especial a *Blanca Estela Mojica García* por hacerme la vida más llevadera, por los momentos que hemos pasados juntos, por tu valiosísima amistad, por tu respeto, por tu confianza, por tu cariño, por tu apoyo y por ayudarme en los momentos más difíciles de la vida. Estuviste a mi lado en el momento justo para devolverme la esperanza y para mantenerla viva durante estos años, por lo que aún sigo luchando.

Este pequeño trabajo te los dedico con todo mi cariño y todo mi aprecio.

Agradezco a los profesores:

Dr. Fernando Colmenares Landin
M. en C. Maria del Rosario Covarrubias Herrera
Dr. Federico del Rio Portilla
M en C. Fernando León Cedeño
Dr. Jorge Morgado Moreno
Dr. Asdrubal Almicar Paz Larralde
Dra. Luz Elena Vera Avila

Por sus enseñanzas, por su confianza , por el apoyo que siempre me han brindado, por sus las palabras de aliento, por enseñarme la disciplina del trabajo; por hacerme ver que sólo con el esfuerzo se pueden lograr los objetivos trazados en la vida.

Gracias por orientarme en el camino del conocimiento.

Agradezco al Dr. Serguei Fomine y a la Dra. Lioudmila Fomina su paciencia, su apoyo, sus consejos y su ayuda en la realización de este trabajo.

Agradezco al CONACyT el apoyo económico para la realización de este trabajo bajo el proyecto N 0087-PN

Así mismo agradezco a la Fundación UNAM y al Instituto de Investigaciones en Materiales el apoyo material para la elaboración de este proyecto de tesis.

	Capítulo	Página
Introducción		1
Generalidades		3
Cumarinas		4
Métodos de preparación		4
Reacciones de las cumarinas		9
Reacción de Heck		12
Mecanismo		13
Alcances y limitaciones		15
Condiciones generales de reacción		17
Polimeros		18
Polimerización por crecimiento por pasos		21
Polimerización interfacial		24
Luminiscencia		27
La luz y su interacción con la materia		27
Tipos de luminiscencia		32
Tipos de fluorescencia y de procesos de emisión		33
Espectro de excitación		34
Espectro de emisión		34
Eficiencia cuántica de la fluorescencia		35
Espectroscopia		37
Infrarrojo (IR)		37
Resonancia Magnética Nuclear de H-1 (¹ H-RMN)		40
Desplazamiento químico		44
Equivalencia química		48
Resonancia Magnética Nuclear de C-13 (¹³ C-RMN)		49
Parte experimental		51
Materias primas		52
Caracterización		52
Síntesis de 6-bromo-3-carboxietoxi cumarina		52

Síntesis de 3-etoxicarbonil-6-(3-metoxicarbonilfenil)etnil cumarina	54
Síntesis de 3-carboxi-6-(3-carboxifenil)etnil cumarina	55
Poliámidas 6a y 6b	55
Síntesis para la reacción modelo	56
Síntesis de 3-(n-butilaminocarbonil)-6-bromo cumarina	56
Reacción Modelo	57
Resultados y discusión	58
Síntesis de los monómeros y polímeros	59
Propiedades de los polímeros	66
Conclusiones	69
Bibliografía	71
Apéndice	76

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Las cumarinas y un numeroso grupo de compuestos heterociclicos se distinguen por sus propiedades fluorescentes. Se han utilizado ampliamente como colorantes para laser^{1,2}, debido a su alta fotoestabilidad y a su alta eficiencia cuántica fotoluminiscente. La modificación química de las cumarinas posibilita la variación de la longitud de onda de manera continua sobre todo el espectro del visible³.

Aunque se han publicado muchos artículos sobre la síntesis y la caracterización de las cumarinas, además de que se dispone de muchas revisiones⁴, se ha puesto poca atención en su incorporación en los polímeros y tan solo se han publicado dos artículos acerca de este tema: la copolimerización por radicales de las cumarinas con el estireno, estudiado por Yun⁵, y poliésteres que contienen dímeros de cumarina obtenido por fotopolimerización del 7,7'-cumarinilpolimetilén dicarbonato⁶. En estos casos, el doble enlace de la cumarina participa en el proceso, produciendo polímeros que contienen derivados de la 3,4-dihidrocumarina, la cual no posee propiedades ópticas interesantes, debido a la interrupción de la conjugación. Por otro lado, los materiales poliméricos que contienen las unidades emisoras incorporadas a la cadena poseen ventajas sobre sus análogos de bajo peso molecular, debido a la ausencia de separación de fases y a la posibilidad de preparación de capas finas de cualquier dimensión deseada, con una alta calidad óptica, mediante la técnica del vaciado (casting).

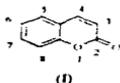
En el presente trabajo de tesis se desea obtener nuevas poliamidas con propiedades fotoluminiscentes a partir del nuevo monómero cloruro de ácido 6-[[3-(cloroformil)fenil]etnil]cumarin-3-carboxílico.

GENERALIDADES

GENERALIDADES

CUMARINAS^{3,7}

Las cumarinas, 2H-1-benzopirán-2-ona, $C_{10}H_8O_2$ (I), es una familia de compuestos heterocíclicos cuya estructura general es (I)



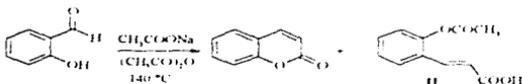
Métodos de preparación

Hasta finales de 1890, la cumarina fue obtenida comercialmente sólo de fuentes naturales mediante su extracción de las habas. A partir de entonces, se desarrollaron nuevos y mejores métodos sintéticos de preparación y de manufactura industrial partiendo principalmente de *o*-cresol, fenol y salicilaldehídos. Múltiples métodos pueden utilizarse para la obtención de cumarinas y derivados partiendo de diferentes materias primas.

De salicilaldehídos

Reacción de Perkin. Perkin primero sintetizó la cumarina en 1868 mediante la reacción de la sal de sodio del salicilaldehído con anhídrido acético y después encontró que la reacción puede llevarse a cabo con el salicilaldehído y acetato de sodio.

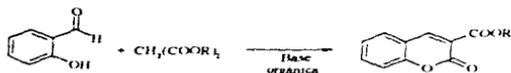
La reacción de Perkin⁸ ha sido exitosa con una gran variedad de salicilaldehídos, dando diversos rendimientos⁹ de la cumarina (I) y del ácido *o*-acetilcumarico (II)^{10,11}. Los mayores problemas de esta ruta sintética son la preparación del salicilaldehído adecuado, los bajos rendimientos de las reacciones y en algunos casos la formación de resinas.¹²



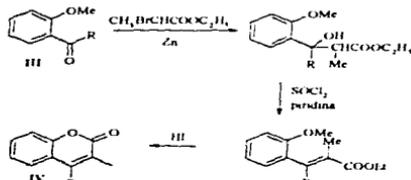
La condensación puede llevarse a cabo sólo en anhídrido acético que produce primero el triacetato de salicilideno, un calentamiento posterior con más anhídrido acético

produce la cumarina en buenos rendimientos.¹³ Los ácidos cumáricos, y en mayor grado, sus ésteres pueden convertirse, con luz ultravioleta e yodo¹⁴ o mediante luz solar en los *cis* isómeros o directamente en la cumarina

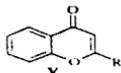
Reacción de Knoevenagel. Buenos rendimientos de cumarina-3 sustituidas pueden obtenerse por la reacción de Knoevenagel,¹⁵ que involucra la condensación de *o*-hidroxialdehídos como el salicilaldehído con ácido acetoacético, ácido malónico, ácido cianoacético y sus ésteres. Amoníaco o bases orgánicas como piridina, piperidina o aminas primarias o secundarias pueden ser utilizados como catalizadores. Este método ha sido ampliamente utilizado para la obtención de 5-hidroxicumarinas.¹⁶



De *o*-hidroxifenilcetonas. La reacción de Reformatsky con *o*-metoxifenilcetonas (III) da como producto de la reacción cumarinas 4-sustituidas y 3,4-disustituidas (IV)

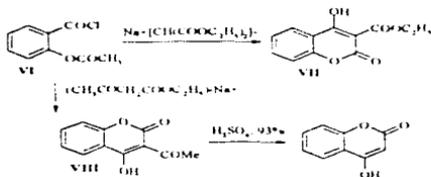


La reacción de Kostanecki-Robinson, que consiste en calentar una *o*-hidroxiarilcetona con un anhídrido de ácido y la sal de sodio del ácido, es un método muy impreciso de preparación de cumarinas ya que produce una mezcla de la cumarina (I) y de cromona (V).

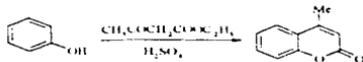


Una mezcla de anhídrido acético y fenilacetato de sodio puede mejorar los rendimientos en la obtención de ciertas 3-fenilcumarinas ¹⁷

De derivados del ácido salicílico Acilación de los derivados de sodio del etil acetoacetato, etil malonato o etil cianoacetato con cloruros de *o*-acetoxibenzoilo (VI) en éter producen 4-hidroxicumarinas-3-sustituidas (VII) (VIII) ¹⁸



De fenoles. La condensación de Pechmann ¹⁹ es uno de los métodos más importantes en la preparación de cumarinas ya que procede a partir de materia prima muy común y se obtienen buenos rendimientos de cumarina sustituida en el anillo de pirona

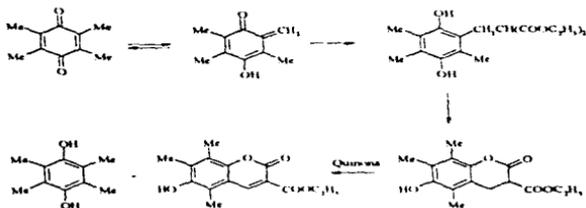


La facilidad de la reacción depende de los sustituyentes del fenol, del tipo de β -cetoéster y del agente condensante empleado

Fenol con ácido sulfúrico da sólo un 3% de rendimiento de 4-metilcumarina. Fenoles ²⁰ con grupos donadores de electrones en posición *meta* como son hidroxilos, metoxilos, aminos, alquilamino, dialquilamino y alquilo condensan más rápidamente;

halogenuros²¹ son mucho menos efectivos. Grupos similares en las posiciones *orto* y *para* confieren a los fenoles sustituidos aproximadamente la misma reactividad que al fenol sólo

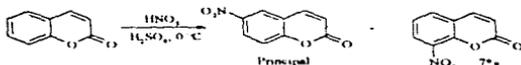
De quinonas. Cuando se tratan quinonas tetrasustituidas con enolatos metálicos de malonato de etilo sufren condensaciones de Michael, que involucran un pentadienol que da como producto una dihidroquinona. El producto generalmente se deshidrogena durante la reacción.²²



En quinonas asimétricas, la naturaleza y posición de los grupos sustituyentes ejerce un efecto notable en el curso y la facilidad de la reacción.²³

Cumarinas sustituidas

Nitrocumarinas. Generalmente se preparan por nitración directa de las cumarinas. La nitración de la cumarina da como producto principal la 6-nitrocumarina y un 7% de 8-nitrocumarina.²⁴



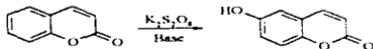
La facilidad de la nitración se incrementa con la introducción de grupos alquilo, especialmente en la posición 4. Para la obtención de mononitrocumarinas se debe emplear sólo la cantidad estequiométrica calculada.²⁵ La presencia de grupos hidroxilo en el

anillo aromático provoca que se comporte como fenol y sea más susceptible a la nitración,²⁶ la protección del hidroxilo puede cambiar la orientación de la nitración²⁷

Aminocumarinas La mayoría de estos compuestos se preparan mediante la reducción de las nitrocumarinas de la manera común por reducción con hierro y ácido clorhídrico²⁸ o ácido acético.²⁹ Las reacciones del grupo amino del anillo aromático sufren las reacciones típicas. Las sales de diazonio también tienen un comportamiento típico de los análogos aromáticos.³⁰

Ácidos cumarinsulfónicos La sulfonación de las cumarinas es el método típico de preparación de estos compuestos. Cuando se trata la cumarina con ácido sulfúrico fumante a 100 °C se obtiene el ácido 6-cumarinsulfónico. El ácido clorosulfónico da cloruro de 6-cumarinsulfonilo y el tratamiento de este con amoníaco o aminas da las respectivas sulfonamidas.³¹

Hidroxycumarinas Estos compuestos pueden prepararse por la diazotización de las aminas, pero no por fusión alcalina de los ácidos sulfónicos ya que este tratamiento puede romper el anillo heterocíclico. La introducción directa del grupo hidroxilo en la posición 6 puede hacerse con persulfato de potasio en medio básico.³²



La 3-hidroxycumarina se prepara mediante la hidrólisis de la 3-aminocumarina.³³ La 4-hidroxycumarina existe prácticamente toda en su forma enólica,³⁴ su estructura le da características ácidas y activa la posición 3, ya que la nitración, sulfonación, bromación y cloración atacan este punto.

Cetocumarinas. Cumarinas con grupos cetona en el anillo aromático pueden ser preparados directamente mediante una reacción de Friedel-Crafts sobre hidroxycumarinas o por una transposición de Fries.³⁵

Reacciones de las cumarinas

Las cumarinas en sus reacciones se comportan como lactonas insaturadas o como bencenos sustituidos y ligeramente menos reactivo ³⁶

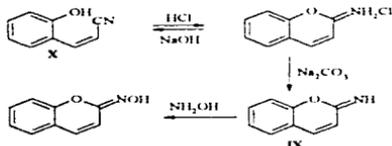
Halogenación La cumarina adiciona fácilmente bromo para formar el dibromo ³⁷ el cual pierde fácilmente ácido bromhídrico para formar la 3-bromocumarina. Cuando es tratada con bromo en disulfuro de carbono a 140 °C o en presencia de yodo a 170 °C, la cumarina da 3,6-dibromocumarina y 3,6,8-tribromocumarina, respectivamente ³⁸. Si se quiere monobromar el método más exitoso es mediante la utilización de N-bromosuccinimida.

La cloración de las cumarinas es muy parecida a la bromación de las mismas ³⁹. La yodación de las cumarinas no es directa y se obtienen por rutas sintéticas más complicadas ⁴⁰.

Reacciones de adición Las cumarinas pueden sufrir una gran variedad de reacciones de adición.

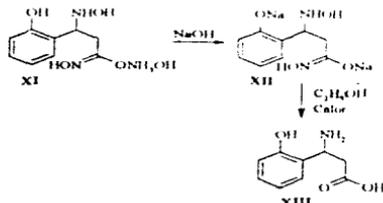
Así, las cumarinas pueden adicionar cianuro de potasio para dar 4-cianocumarina, cuya hidrólisis produce la 4-carboxidihidrocumarina ⁴¹.

El amoníaco no puede adicionarse a las cumarinas ni aún a altas presiones ni altas temperaturas ⁴². La iminocumarina (IX) puede obtenerse tratando *o*-hidroxicinamonitrilo (X) con ácido clorhídrico.



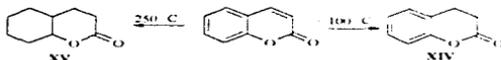
La hidroxilamina puede adicionarse a la cumarina para dar una gran variedad de productos, dependiendo de las condiciones. La simple adición en ausencia de álcalis da un producto que contiene 3 mol de hidroxilamina (XI) que en presencia de álcalis produce el

ácido hidroxámico (XII) Cuando este último se calienta en alcohol ocurre una reducción a ácido β -aminomelilótico (XIII) Las metilcumarinas no reaccionan suavemente, pero por lo general producen ácidos β -aminomelilóticos



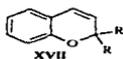
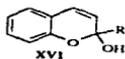
Las cumarinas pueden sufrir la reacción de adición de Michael y adicionar cianoacetamida, éster malónico y fenilacetato de etilo ^{42,43}. Los grupos nitro, metilo ⁴⁴ o bromo ⁴⁵ en la posición 6 retardan la velocidad de adición tanto como los grupos hidroxilo o metoxil en la posición 7. Grupos alquilo en las posiciones 3 y 4 inhiben la reacción de adición. Grupos acilo o con una gran densidad electrónica en la posición 3 incrementan la reactividad de la doble ligadura y la velocidad de la adición.

La reducción de las cumarinas produce una gran variedad de sustancias, dependiendo de las condiciones y de los reactivos empleados. Con níquel Raney a 100 °C se obtiene la dihidrocumarina (XIV), pero a 250 °C con níquel Raney se obtiene la octahidrocumarina (XV) ⁴⁶.



El paladio sobre carbono a temperatura y presión ambiente convierte a la cumarina en la dihidrocumarina (XIV) ⁴⁷. Las dihidrocumarinas obtenidas por reducción pueden ser reoxidadas a las cumarinas originales con cromo, cloro, oxígeno o azufre a 300 °C ⁴⁸.

Las cumarinas reaccionan con reactivos de Grignard y dependiendo de si se utiliza un equivalente se obtiene (XVI) o si se utilizan dos equivalentes de reactivo se puede obtener el producto dialquilado (XVII) ^{49,50}



REACCION DE HECK^{31,32}

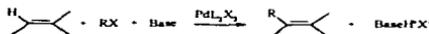
Introducción

El paladio posee dos estados de oxidación estables, 2⁺ y 0, y el fácil intercambio redox entre estos dos estados de oxidación son los responsables de la gran versatilidad de reacción que presentan los compuestos de paladio

Los compuestos de paladio (II) son electrofílicos y tienden a reaccionar con compuestos orgánicos ricos en electrones, particularmente olefinas y arenos. El compuesto de partida más común es el oligómero de cloruro de paladio (II) ([PdCl₂]_n), cuya estructura es fácilmente destruida por ligantes donadores de electrones, resultando el complejo monomérico estable PdCl₂L₂ que es muy soluble en disolventes orgánicos

Los complejos de paladio (0) son bases fuertes y fuertes nucleófilos, comúnmente usados para catalizar reacciones que involucran halogenuros orgánicos o acetatos. El complejo más utilizado de este tipo es Pd(PPh₃)₄, que es un sólido sensible al aire

La vinilación de halogenuros orgánicos catalizada por paladio provee un método muy conveniente para la formación de enlaces carbono-carbono en posiciones vinílicas sin substituir. Generalmente la reacción no requiere de condiciones anhidras o desoxigenadas, aunque es conveniente que se limite el acceso de oxígeno, cuando se utilizan arilfosfinas como catalizador. Esta transformación es muy valiosa ya que se lleva a cabo en un sólo paso, cosa que no es posible por otros medios. La reacción general es

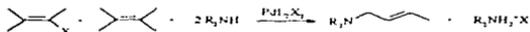


R = Arilo, heterociclo, bencilo o vinilo
 X = Bromuro, yoduro o (raramente) cloruro
 L = Ligante

El halogenuro orgánico se limita al empleo de arilos, heterociclos, bencilos o vinilos, como bromuro o yoduros. Haluros con hidrógenos beta fácilmente eliminables no pueden

ser utilizados, ya que tienden a formar solo olefinas mediante eliminación bajo las condiciones normales de reacción. La base necesaria puede ser una amina secundaria o terciaria, acetato de sodio o potasio, carbonato o bicarbonato.

Cuando se utilizan aminas nucleófilas secundarias como coreactantes ocurre una variación, con la mayoría de los halogenuros vinílicos, produciendo generalmente aminas alílicas terciarias como producto mayoritario.



El catalizador generalmente es acetato de paladio, aunque el cloruro de paladio, complejos preformados de trifenilfosfinapaladio, así como paladio sobre carbono, pueden ser utilizados. Un reactivo, producto o el disolvente puede servir como ligante L en las reacciones que involucran yoduros orgánicos, pero generalmente triarilfosfina o una amina secundaria puede servir cuando se utilizan bromuros orgánicos. La reacción que generalmente se lleva a cabo entre 50 y 160 °C procede homogéneamente en disolventes como acetonitrilo, dimetilformamida, hexametilfosforamida, N-metilpirrolidona y metanol. El procedimiento es aplicable a una amplia gama de reactivos y los rendimientos generalmente son buenos.

Se conocen muchas variaciones de la reacción en las que los halogenuros orgánicos son reemplazados por otros reactivos como compuestos organometálicos, sales de diazonio o hidrocarburos aromáticos.

Mecanismo

El mecanismo de la reacción no está del todo claro, pero se puede hacer una aproximación bastante precisa basados en los productos obtenidos y en una gran cantidad de información disponible de estudios relacionados con reacciones de organopaladio.

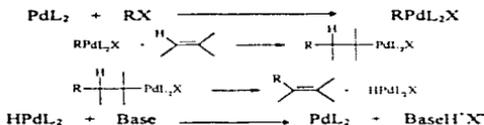
Reacciones estequiométricas con compuestos organopaladio indican que hay involucrada una sustitución vinílica.^{33,34} Si se introducen complejos o sales de paladio (II) como catalizadores, entonces éste debe ser reducido, bajo las condiciones de reacción,

presumiblemente por la oxidación de algo de la olefina presente ³³ Los complejos formados de paladio (0) o el metal finamente dividido reacciona con el halogenuro orgánico para formar un intermediario de halogenuro organopaladio. Esta especie generalmente está solvatada o coordinada por un ligante donador de pares electrónicos. Entonces el complejo organopaladio se une al doble enlace de la olefina, se cree que el aducto resultante sufre una eliminación de halogenuro de hidruropaladio si se encuentra en beta al átomo de paladio un átomo de hidrógeno enlazado a un carbono sp³. La reacción es catalizada por el paladio en presencia de una base, debido a que el halogenuro de hidruropaladio se disocia reversiblemente y la base desplaza el equilibrio hacia la especie paladio (0). Este último compuesto reacciona nuevamente con el halogenuro y el ciclo comienza nuevamente.

Formación del catalizador



Ciclo catalítico:



Al parecer la dirección de la adición de la especie organopaladio a dobles enlaces sustituidos asimétricamente está controlada por factores estéricos. El grupo orgánico se comporta como una parte del complejo de paladio y se orienta hacia el átomo de carbono menos sustituido del doble enlace ³⁴ Si grupos electroattractores se encuentran unidos a uno de los átomos de carbono del doble enlace, la adición generalmente ocurre sobre el otro átomo de carbono. La presencia de grupos electrodonadores provocan la formación de mezclas de productos con predilección por el isomero estéricamente favorecido.

La reacción puede complicarse si es que existe más de un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono en posición beta al grupo paladio y tiene hibridación sp^3 . Puede resultar en la mezcla de isómeros geométricos o puede cambiar la posición del doble enlace.

La adición del halógeno de organopaladio ocurre de una manera *syn* y de igual forma la eliminación del halógeno de hidropaladio ocurre *syn*. La estereoespecificidad de la reacción depende de las condiciones de la reacción. A bajas temperaturas se logra una gran estereo y regioespecificidad.³⁶

Migraciones del doble enlace ocurren con mayor facilidad en las reacciones con alcoholes alílicos que con cualquier otra olefina.

Alcances y limitaciones

Halógeno orgánico.

La mayor limitación en el halógeno orgánico es la presencia de átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono (sp^3) en posición beta. Los alquilpaladio formados de éstos halógenos sufren eliminaciones de hidropaladio más rápidamente que la adición de la olefina y sólo se obtienen productos de eliminación. Anillos, muchos heterociclos, bencenos y halógenos vinílicos reaccionan normalmente.

Otra limitación concierne al halógeno usado. Yoduros y bromuros en muchos casos reaccionan de un modo comparable, aunque los yoduros reaccionan ligeramente más rápido. Los cloruros generalmente no reaccionan, aunque existen excepciones cuando se utiliza paladio (0) sobre carbón como catalizador y como base carbonato de sodio, aunque los rendimientos son bajos por este método.³⁷

Una gran variedad de sustituyentes pueden estar presentes en el halógeno orgánico.³⁸ El único sustituyente capaz de detener la reacción en compuestos aromáticos es el grupo carboxilo en posición *orto*, aunque el *orto*-metilester reacciona normalmente.³⁹ Bajos rendimientos de producto se obtienen cuando se utilizan bromuros aromáticos con

substituyentes fuertemente electrodonadores Halogenuros orgánicos completamente impedidos pueden ser utilizados, pero las reacciones son muy lentas

Olefina.

El factor más importante que limita la reactividad de la olefina es el tamaño y la cantidad de substituyentes sobre los átomos de carbono del doble enlace. Velocidades de reacción y rendimientos disminuyen conforme se incrementa el número y tamaño de los substituyentes sobre el doble enlace. Por ejemplo, el etileno es la olefina más reactiva,⁶⁰ algunos etilenos monosustituidos reaccionan muy bien, algunos etilenos disustituidos dan buenos rendimientos aunque a muy bajas velocidades de reacción y de los etilenos trisustituidos se obtienen rendimientos muy pobres.

Dimerización de el halogenuro se observa con frecuencia como reacción lateral. Se pueden obtener mezclas de productos de etilenos sustituidos asimétricamente. La presencia de substituyentes electroattractores sobre uno de los carbonos del doble enlace, dirige selectivamente la entrada del grupo orgánico hacia el otro átomo de carbono del doble enlace, sin embargo, grupos electrodonadores provocan la adición a cualesquiera de los dos átomos de carbono y la relación en la adición a cada átomo de carbono en estas condiciones está influenciada por factores estéricos tanto en la olefina como en el halogenuro. El grupo orgánico del complejo organopaladio ataca preferentemente al átomo de carbono menos sustituido del doble enlace. La adición de grupos orgánicos a dienos conjugados ocurre exclusivamente sobre el átomo de carbono terminal menos sustituido del sistema conjugado.^{61,62} En general, dienos conjugados y compuestos carbonílicos α,β -insaturados son más reactivos que los monoenos estéricamente equivalentes.

Habrà formación de isómeros cuando exista la posibilidad de eliminación de diferentes átomos de hidrógeno en posición beta. Si existe la posibilidad de formación de producto tanto *cis* como *trans*, el producto de la reacción estará termodinámicamente controlado.

Condiciones generales de reaccion

La gran mayoría de las sustituciones vinílicas se llevan a cabo a 100 °C, aproximadamente. La base utilizada con mayor frecuencia es la trietilamina en un ligero exceso de la equivalencia con el halogenuro orgánico. Para lograr solo la monosustitución de la olefina, generalmente se utiliza un ligero exceso con respecto al halogenuro orgánico, debido a que la velocidad de la segunda sustitución es mucho menor que la primera y por ello no se necesita un gran exceso. El catalizador depende del halogenuro utilizado: los yoduros orgánicos necesitan únicamente acetato de paladio, los bromuros necesitan acetato de paladio con dos o más equivalentes de trifetilfosfina o una amina secundaria sin impedimentos, los cloruros generalmente reaccionan únicamente con paladio sobre carbono (excepto del cloruro de bencilo que reacciona con acetato de paladio). El catalizador se utiliza en una proporción de aproximadamente uno por ciento (mol a mol) con respecto al halogenuro orgánico. El acetato de paladio es la sal más utilizada comúnmente, debido a su alta solubilidad en disolventes orgánicos. Usualmente se utiliza un exceso de amina, así como de acetonitrilo, metanol, dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona o hexametilfosforamida (HMPA) como ligantes. El acetonitrilo es el más utilizado si no se adiciona trietilfosfina y así como con muchos yoduros. Cuando se utilizan otras bases diferentes a las aminas es necesario utilizar ciertos disolventes para solvatarlas. Por ejemplo, cuando se utiliza carbonato o bicarbonato de sodio generalmente se adiciona DMF³ o cuando es acetato de sodio se adiciona un poco de metanol.

La reacción puede llevarse a cabo en matraces abiertos, aunque si se utilizan trietilfosfinas es preferible llevarlas a cabo en atmósfera de argón o nitrógeno para evitar la oxidación de la fosfina. Al parecer la reacción de sustitución vinílica es completamente insensible a las impurezas de los reactivos, así que no se necesitan reactivos de alta pureza. Pequeñas cantidades de agua no interfieren con la reacción. Los productos se recuperan usualmente por adición de agua y filtrando los residuos sólidos insolubles o por adición de éter y agua extrayendo el producto en la fase orgánica. El producto debe ser lavado con agua acidulada para remover el exceso de amina.

POLIMEROS^{04.03.00}

Introducción

La palabra polímero (del griego *poli* - muchos y *meros* - parte) es utilizada para designar a aquellas moléculas construidas a través de unir repetitivamente monómeros (del griego *mono* - uno, una) mediante enlaces covalentes. Estas unidades repetitivas pueden estar conectadas con una gran variedad de estructuras. La más simple tiene lugar por la unión entre los propios monómeros en un arreglo lineal, como si fuese una cadena. Existen muchos polímeros de este tipo, uno de ellos es el polietileno:

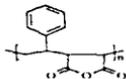


La unidad terminal en estas moléculas puede ser muy diferente de las unidades internas y sólo cumple la función de satisfacer las valencias del átomo de carbono. La fórmula del polietileno (como la de muchos otros polímeros) puede escribirse como un número n de unidades repetitivas $[-\text{CH}_2\text{-CH}_2-]_n$, donde n representa la cantidad de monómeros presentes en el polímero y generalmente se le conoce como *grado de polimerización (GP)*.

Otra alternativa para los polímeros es la ramificación. Las moléculas de polímeros ramificados poseen cadenas laterales a la cadena principal, que parten de puntos centrales distribuidos a lo largo de todo el polímero. Las ramificaciones pueden ser largas o cortas. Cuando se mezclan diferentes polímeros ramificados, estos pueden sufrir un entrecruzamiento, es decir, que se unan cadenas de un polímero con cadenas del otro.

El término polímero puede aplicarse a moléculas construidas a partir de una sola unidad estructural o a partir de diferentes unidades, en cuyo caso se designa como copolímero. Dada las diferentes características de las unidades estructurales los copolímeros pueden ser lineales o ramificados. Puede existir una regularidad en la repetición de las unidades estructurales, alternándose y en este caso se denomina copolímero alternante. Si no existe una regularidad en la frecuencia de los monómeros se designa como copolímero aleatorio.

Un ejemplo de copolimero alternante es el que forman el estireno con el anhídrido maleico:



En 1929 Carothers⁶⁷ propuso una clasificación para los polímeros. *polímeros de condensación* y *polímeros de adición*. Por polímeros de condensación definió a aquellos polímeros que en el proceso de formación los monómeros pierden pequeñas moléculas (por ejemplo agua, HCl) como subproducto de la reacción. Definió a los polímeros de adición como aquellos que en su proceso de manufactura no sufren la pérdida de ninguna molécula como subproducto, a diferencia de los polímeros de condensación, los polímeros de adición tienen la misma composición que los monómeros de los que se parte. Así, de acuerdo con las definiciones anteriores, polímeros de condensación son las poliamidas:



y un polímero de adición sería el poliestireno



Note que la definición ignora la pérdida de los dobles enlaces. La definición de Carothers falla al tratar de aplicarse a todos los polímeros de condensación, ya que algunos se forman sin la pérdida de subproductos. Por ejemplo, los poliuretanos se fabrican a partir de glicol y un diisocianato:



Flory propuso una mejor definición.⁶⁸ Esta se basa en el mecanismo de reacción involucrado en la formación de los dos tipos de polímeros. En la primer categoría (que

incluye a todos los polímeros de condensación) se agrupan todas las macromoléculas cuya reacción de formación ocurre en *pasos discretos*, y por ello los llama *polímeros de crecimiento por pasos*, su polimerización requiere de largos periodos de tiempo. En la segunda categoría coloca a todos los polímeros que se forman mediante *reacciones de propagación en cadena*, y los nombra como *polímeros de crecimiento en cadena*, como era de esperar, su reacción depende de la existencia de centros activos en el final de la cadena en crecimiento. El crecimiento de la cadena por propagación de estos centros activos requiere de la inclusión de nuevos monómeros a estos centros, estas inclusiones se efectúan muy rápidamente y el crecimiento en cadena toma muy pocos segundos.

Así, las principales características de las reacciones de polimerización de crecimiento por pasos son:

1. El monómero es consumido rápidamente al comienzo de la reacción, pero el incremento del peso molecular es lento.
2. El crecimiento de la cadena polimérica tiene lugar por reacción entre monómeros, oligómeros y polímeros.
3. No existe una reacción de finalización y los grupos terminales de los polímeros permanecen reactivos durante todo el proceso.
4. Existe un sólo mecanismo de reacción durante todas las fases de la polimerización.

Las principales características de las reacciones de polimerización de crecimiento en cadena son:

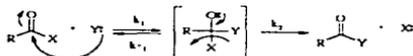
1. El crecimiento en cadena tiene lugar por repetidas adiciones de los monómeros a las cadenas en crecimiento en los centros activos.
2. El comienzo de la polimerización necesita de un *iniciador* y existe un rápido aumento en el peso molecular del polímero.
3. Existen al menos dos mecanismos distintos durante la formación del polímero, éstos son el de iniciación y el de crecimiento.
4. En muchos casos el paso de terminación tiene un mecanismo completamente distinto.

Cuando existe una polimerización cuya propagación es en las tres dimensiones, después de cierto punto de crecimiento hay un cambio de un líquido viscoso a un gel elástico (gelación) y a este punto se conoce como punto de gelación

Polimerización por crecimiento por pasos

La polimerización por crecimiento por pasos es una reacción en la que cada cadena de polímero crece a una velocidad muy lenta, comparándolo con la velocidad de crecimiento en la polimerización por crecimiento en cadena y, generalmente, las reacciones de iniciación, crecimiento y terminación se consideran idénticas tanto en sus velocidades como en su mecanismo

Las reacciones de adición - eliminación sobre el grupo carbonilo han sido las más ampliamente utilizadas para este tipo de polimerización. Dentro de este tipo de reacciones se encuentran la esterificación, amidación y la formación de anhídridos a partir de ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, anhídridos y halogenuros de ácido. El mecanismo general para todas las reacciones de adición - eliminación se esquematizan por



donde X puede ser OH, OR', NH₂, NHR', OCOR o Cl; Y puede ser R'O', R'OH, R'NH₂ o R'COO'.

De acuerdo con el mecanismo aceptado para esta reacción el nucleófilo se adiciona sobre el átomo de carbono, que se considera electropositivo por la polarización del doble enlace carbono - oxígeno, para formar el estado meta estable representado entre corchetes. En este intermediario un par de electrones del doble enlace se localiza sobre el átomo de oxígeno. Este intermediario sufre una de las siguientes tres reacciones rápidas posibles:

1. Eliminación del nucleófilo Y, reformando el reactivo original RCOX
2. Eliminación del sustituyente X para formar el producto RCOY

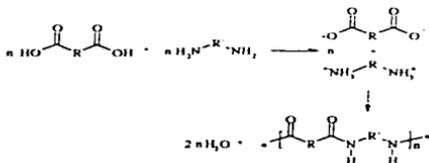
3. Muy raramente, la adición de un protón para formar el compuesto tipo ortoéster $RC(OH)XY$.

El camino que sigue la reacción depende de muchos factores como la naturaleza de X y Y, la estructura de R, de las condiciones de la reacción, etc. La competencia entre la eliminación de X o Y en el intermediario metaestable puede determinar la velocidad global de la reacción, pero en muchos casos el paso determinante de la reacción es la formación del intermediario dada por la constante de velocidad k_1 .

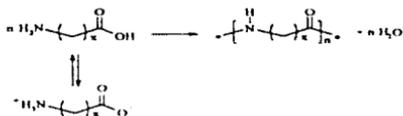
Poliámidas.

Los procedimientos generales de síntesis mediante la polimerización por crecimiento por pasos de poliámidas son los siguientes ^{69,70}

1. La amidación directa de la sal de un diácido con una diamina, preferentemente por la formación de una sal de diamonio ⁷¹ En general, la amidación procede a la misma velocidad que la esterificación, aunque el equilibrio de la reacción de amidación es mucho más favorable para la formación del polímero



2. Amidación directa de un aminoácido que contiene cinco o más átomos de carbono entre los dos grupos funcionales. ⁷²

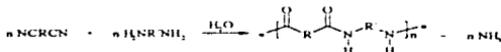


Adicionalmente a éstos dos métodos, existen algunas otras reacciones menos importantes, pero que han tenido algunas aplicaciones en la polimerización ⁷⁰

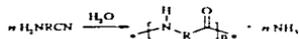
3. Amidación de un diéster con una diamina ⁷¹ Esta reacción es particularmente útil con ésteres de fenilo ya que el fenol formado actúa como disolvente para la poliamida, reduciendo la viscosidad de la mezcla de reacción fundida y con ello facilitando la formación de polímeros de mayor peso molecular



4. Amidación de dinitrilos con diaminas o con compuestos que tienen grupos funcionales capaces de formar carbocationes



La amidación con diaminas debe llevarse a cabo en presencia de agua, bajo condiciones que permitan la hidrólisis del grupo nitrilo *in situ* al ácido carboxílico correspondiente. Esta reacción puede ser aplicada en la polimerización de aminonitrilos



La amidación con grupos funcionales formadores de carbocationes, llamada reacción de Ritter, también se efectúa en presencia de agua, pero bajo condiciones más suaves. Esta reacción es especialmente útil cuando se preparan poliamidas en las que el átomo de nitrógeno está unido a un átomo de carbono terciario. La reacción es particularmente

efectiva cuando se tiene un alcohol secundario o terciario catalizado por un ácido fuerte, como ácido sulfúrico. Otros grupos funcionales capaces de promover la formación del carbocatión son las olefinas, halogenuros de alquilo terciarios y aldehídos



5. Amidación de un cloruro de diácido con una diamina mediante la reacción de Schotten-Baumann^{73,74} La aplicación de esta reacción es más valiosa en la policondensación interfacial



Polimerización interfacial

Muchos de los polímeros que son producidos usualmente a altas temperaturas pueden ser preparados fácilmente y a temperatura ambiente mediante la reacción de Schotten-Baumann

Las velocidades de estas reacciones son más grandes (en varios órdenes de magnitud) que las de los correspondientes diácidos o diésteres. El intervalo de temperatura usualmente empleado es de 0 - 50 °C. La polimerización de los reactivos se lleva a cabo en la interfase entre dos líquidos inmiscibles, cada cual contiene uno de los reactivos. La polimerización se efectúa poniendo en contacto una disolución acuosa de la amina con una disolución del cloruro de ácido en un disolvente orgánico adecuado. Los reactivos se difunden y sufren la polimerización en la interfase de los dos líquidos. El polímero precipita y, si tiene la suficiente resistencia mecánica, puede ser removido continuamente en forma de una película o un filamento. Los polímeros mecánicamente débiles que no pueden ser removidos impiden el transporte de los reactivos a la superficie disminuyendo la velocidad

de reacción con el tiempo, en estos casos se agita vigorosamente la disolución, formando gotas muy finas en las que se va obteniendo el polímero, pero en este caso solo se obtienen polímeros de bajos pesos moleculares. La velocidad de polimerización generalmente está controlada por la velocidad de difusión, ya que la difusión hacia la superficie es menor que la velocidad de reacción de los dos grupos funcionales.

La polimerización interfacial es mecanísticamente diferente a la polimerización por pasos típica, ya que los monómeros difunden a la interfase donde solo pueden reaccionar con el extremo final de la cadena polimérica. La velocidad de reacción de los monómeros de cloruro de diácido y diamina, es tan alta que las moléculas solo reaccionan con la cadena de polímero en crecimiento, impidiendo el crecimiento de nuevas cadenas. Es por esto que la polimerización interfacial tiene una mayor tendencia hacia la producción de polímeros de altos pesos moleculares. Además, debido a que este tipo de polimerización está controlado por la velocidad de difusión no se requiere iniciar con cantidades estequiométricas de los monómeros en las dos fases, ya que la estequiometría se da automáticamente en la interfase donde procede la reacción, y por la misma razón no se requiere de monómeros de alta pureza, sólo se debe evitar la presencia de impurezas monofuncionales que puedan causar la terminación de la cadena.

Existen varios parámetros muy importantes que deberán ser controlados cuidadosamente para garantizar una polimerización exitosa.

- 1) Deberá estar presente una base inorgánica en la fase acuosa para neutralizar el ácido clorhídrico que se desprende de la reacción como subproducto, si no se neutraliza el ácido liberado éste convertirá a la amina en una sal de amonio incapaz de reaccionar, disminuyendo la velocidad de polimerización o eventualmente deteniendo la reacción.
- 2) La elección de un disolvente orgánico que sea inmiscible con la fase acuosa. Esto es importante, ya que una alta miscibilidad del agua en la fase orgánica puede causar la hidrólisis del cloruro de ácido tanto en el monómero como en la cadena en crecimiento del polímero, disminuyendo no sólo la velocidad de reacción del polímero sino también el peso molecular del mismo.

- 3) En la elección del disolvente orgánico también deberá tomarse en cuenta que éste es el que controla el crecimiento del polímero (y en consecuencia su peso molecular), ya que el crecimiento de la cadena se efectúa precisamente en esta fase. Por esto, deberá elegirse un disolvente que posea un coeficiente de partición favorable de la amina y evite la difusión del cloruro de ácido hacia la fase acuosa (donde se hidrolizaría, terminando la reacción)
- 4) Insolubilidad del polímero. Es aconsejable la utilización de un disolvente que precipite al polímero, con el fin de obtener polímeros de alto peso molecular. La solubilidad del polímero en el disolvente orgánico impediría el crecimiento de la cadena polimérica, produciendo polímeros de bajos pesos moleculares.
- 5) Velocidad de polimerización. Las bajas velocidades de polimerización son el mayor problema de la polimerización interfacial ya que permiten la difusión del cloruro de ácido hacia la fase acuosa, donde se hidroliza. Por esto, esta técnica resulta inadecuada en la preparación de poliésteres a partir de dioles (su constante de velocidad es relativamente lenta $k \sim 10^{-3}$ l/mol s), en cambio la velocidad de reacción de cloruros de diácidos con diaminas es lo suficientemente rápida para evitar la hidrólisis del cloruro de ácido (constante de velocidad relativamente rápida $k \sim 10^4 - 10^5$ l/mol s).

La técnica interfacial tiene muchas ventajas: no se necesita adicionar cantidades estequiométricas para obtener polímeros de alto peso molecular ni para obtener altas velocidades de reacción. Las bajas temperaturas de reacción permiten obtener polímeros que pueden ser inestables a las altas temperaturas de reacción requeridas por otras técnicas. Es ampliamente utilizada en la obtención de diferentes polímeros como las poliamidas, algunos poliésteres, poliuretanos, polisulfonamidas y policarbonatos. Sin embargo, la técnica comercialmente no es muy utilizada debido a las grandes desventajas del método: altos costos de los cloruros de ácido y las cantidades de disolvente que deben usarse y deben ser recuperados. Actualmente su empleo se limita a la síntesis de algunos policarbonatos (2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano⁷¹), polisulfuros alifáticos y poliamidas alifáticas (nylon 6/6).

LUMINISCENCIA⁷⁶

Introducción

La luminiscencia es una de las primeras y mejor establecidas técnicas analíticas, siendo observada por primera vez por Monardes en 1565 en un extracto de *Ligurium nephiticum*. Sir David Brewster notó una emisión roja de la clorofila en 1833 y Sir G. G. Stokes describe los procesos de absorción y emisión en 1852. Stokes nombro al fenómeno fluorescencia por el mineral *espató de flúor* (del latín *spax* - roca y *fluo* que fluye) el cual exhibe una fluorescencia azul.

La fosforescencia es anterior, observándose aproximadamente en 1500, y se llamó así por el nombre derivado del griego que quiere decir *que produce luz*. De hecho el elemento *fósforo* fue nombrado así en 1669 por que se observó que emitía luz.

La luz y su interacción con la materia

La luz es una forma de la radiación electromagnética, cuya propagación es considerada como un fenómeno ondulatorio. La luz es caracterizada por su longitud de onda λ y por su frecuencia ν que se hallan interrelacionadas por la ecuación

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

c es la velocidad de la luz, $\approx 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec

Cuando la luz choca con la materia, pueden suceder dos cosas: que ésta atraviese la materia sin que tenga lugar absorción, o que ésta pueda ser absorbida total o parcialmente. En éste último caso la energía es transferida a la materia durante el proceso de absorción.

La absorción de energía debe de ocurrir en unidades enteras, llamadas quantum. La relación energía - quantum esta expresada en la siguiente ecuación

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

E es la energía

h es la constante de Planck = $6.62 \cdot 10^{-27}$ erg s

Note que la energía (E) es inversamente proporcional a la longitud de onda (λ)

Cada molécula posee una serie de niveles energeticos estrechamente separados y puede ir de un nivel de poca energía a un nivel de alta energía mediante la absorción de un paquete discreto de energía (un quantum) en forma de luz, cuya energía sea exactamente igual a la diferencia de los dos niveles energeticos (figura 1). Solo unas pocas moléculas son capaces de llegar a los mayores niveles excitados y por lo tanto de exhibir luminiscencia. Entre los principales estados electronicos se encuentran una serie de estados vibracionales de la molécula. En la figura 1 se ilustran los niveles de energía potencial para una molécula diatómica, se indican los diferentes estados vibracionales. El estado basal se representa por S_0 , el primer estado electrónico excitado del singulete por S_1 y el primer estado excitado para el triplete por T_1 . Las diferencias entre los estados singulete y triplete radica en el espín del electrón. Todos los electrones poseen un espín (s) igual a $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. Usualmente se utiliza la designación con flechas para denotar el espín ($\uparrow \downarrow$).

Una molécula poliatómica generalmente posee en su estado basal S_0 un número par de electrones con espines apareados. En ella existen electrones con $s = +\frac{1}{2}$ y $s = -\frac{1}{2}$. Multiplicidad es un término usado para expresar el momento angular de los orbitales de un estado dado y se encuentra relacionado al espín por la siguiente ecuación

$$M = 2S + 1$$

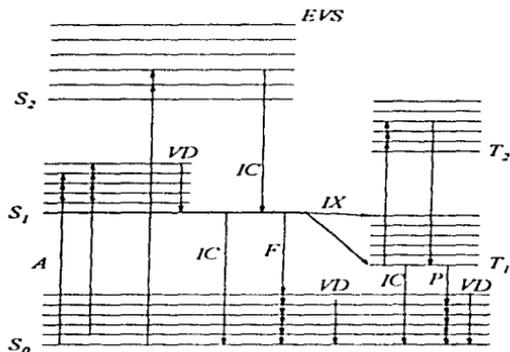


Figura 1. Diagrama esquemático de los niveles energéticos en una molécula.

Estados electrónicos

S_0	Estado basal del singlete
S_1	Primer estado excitado del singlete
S_2	Segundo estado excitado del singlete
T_1	Primer estado excitado del triplete
T_2	Segundo estado excitado del triplete
<i>EV</i> S	Estados vibracionales excitados

Transiciones

<i>A</i>	Absorción hacia los estados excitados
<i>VD</i>	Desactivación vibracional
<i>IC</i>	Conversión interna
<i>F</i>	Fluorescencia
<i>IX</i>	Cruce de intersistemas
<i>P</i>	Fosforescencia

Tiempo de vida (s)

	10^{15}
	10^{13} a 10^{11}
	10^{13} a 10^{11}
	10^{-8}
	10^{-8} a 10^{-7}
	10^{-4} a minutos

Entonces, cuando todos los electrones están apareados, $S = 0$ ($+\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$), y la multiplicidad es igual a 1, este es el llamado estado electrónico de singulete. Cuando se invierte el espín de un solo electrón, entonces en la molécula hay dos electrones desapareados y $S = 1$ ($+\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$) y la multiplicidad es igual a 3 ($2 \cdot 1 + 1$) y a este estado electrónico se le llama triplete.

Región	Longitud de onda (nm)	E (kcal/mol)	Color	Complementario
Ultravioleta				
Lejano	200	143.0		
Cercano	250	114.5		
	300	95.4		
	350	82.0		
Visible	380	75.5	Violeta	Amarillo - verde
	400	71.5	Violeta	Amarillo - verde
	450	63.8	Azul	Amarillo
	500	57.3	Azul - verde	Rojo
	550	52.1	Verde	Purpura
	600	47.7	Naranja	Verde - azul
	650	44.1	Rojo	Azul - verde
	700	40.9	Rojo	Azul - verde
	750	38.2	Rojo	Azul - verde
Infrarrojo				
Cercano	780	36.7		
	800	35.8		

Tabla 1. Relación entre longitud de onda, energía y color

La relación entre longitud de onda, energía y color se muestra en la tabla 1. Los fotones en las regiones del espectro electromagnético entre ultravioleta y visible poseen energías entre 35 y 145 kcal/mol y son capaces de promover las transiciones electrónicas

Fotones más energéticos causan la descomposición de las moléculas, en lugar de las transiciones deseadas. Fotones menos energéticos sólo tienen la energía necesaria para causar transiciones vibracionales o rotacionales. Las transiciones vibracionales de menor energía generalmente se superponen a las transiciones electrónicas y se observan como estructura fina.

Cuando un cuanto de luz choca contra una molécula, este se absorbe en un tiempo de aproximadamente 10^{-15} s, y tiene lugar una transición hacia el estado electrónico de alta energía (fig. 1). La absorción de la radiación es muy específica, y sólo es absorbida una energía particular por cada molécula. El electrón se eleva hacia los estados excitados del singulete, S_1 , S_2 ; esta transición del estado basal al estado de singulete es la responsable de los espectros de absorción observados para las moléculas en las regiones ultravioleta - visible. La transición generalmente se origina del menor nivel vibracional del estado basal.

Durante el tiempo que pasa la molécula en el estado excitado, 10^{-8} s, parte del exceso de energía es disipado rápidamente, alcanzando el menor estado vibracional del estado excitado del singulete. Si todo el exceso de energía no es disipado por colisiones con otras moléculas, el electrón retorna al estado basal con emisión de un fotón, este fenómeno es llamado fluorescencia. Debido a que algo de la energía es perdida momentos antes de que ocurra la emisión, la energía emitida durante la fluorescencia es de menor longitud de onda que la energía que fue absorbida.

El fenómeno de la fosforescencia involucra una cruce de intersistemas, o transición del estado de singulete al estado de triplete. El estado de triplete es el resultado del cambio de espín de un electrón. La transición del estado basal al estado de triplete es una transición altamente improbable (generalmente llamada transición prohibida). La conversión interna del estado singulete al estado triplete (inversión del espín electrónico) es más probable ya que la energía del menor estado vibracional del triplete es menor que la energía del menor estado vibracional del singulete ($E_{T_1} < E_{S_1}$). Las moléculas que se encuentran en el estado triplete pueden regresar directamente al estado basal, ya que el retorno por el estado

singulete sólo sería posible si se captara energía del entorno (esto ocurre a veces y es llamada retardo de la fluorescencia) Tiempos de transición observados en la fosforescencia se encuentran entre los 10^{-4} y 10 s Esta es la característica más destacada de la fosforescencia la emisión continúa aún después de haber removido la fuente de excitación Debido a la relativa larga existencia del estado triplete, las moléculas en este estado son mucho más susceptibles a los procesos de desactivación por radiación y sólo las moléculas que se encuentran disueltas en un medio muy rígido pueden fosforescer

Tipos de luminiscencia

Los diferentes tipos de luminiscencia pueden ser clasificados de acuerdo a la energía proporcionada para excitar a la molécula luminiscente

Cuando las moléculas son excitadas por la interacción de los fotones de la radiación electromagnética se llamada *foto*luminiscencia Si la liberación de la energía electromagnética se efectúa de manera inmediata o del estado singulete, el proceso es llamado *fluorescencia*, mientras que la *fosforescencia* es la liberación retardada de la energía o que proviene del estado triplete Algunas moléculas exhiben una *fluorescencia retardada* que se puede adjudicar incorrectamente a la fosforescencia, ello como resultado de dos cruces de intersistemas, primero del singulete al triplete y luego del triplete al singulete

Si la excitación proviene de la energía de una reacción química, el proceso se llama *quimio*luminiscencia, la *bioluminiscencia* es la emisión de luz por los organismos

La *triboluminiscencia* (del griego *tribo* - *friccionar*) es producida como la liberación de energía cuando ciertos cristales, como los del azúcar, se rompen La energía almacenada durante la formación de los cristales es liberada durante su ruptura

Otros tipos de luminiscencia son *catodo*luminiscencia liberación de energía por exposición a los rayos catódicos, la *termo*luminiscencia ocurre cuando ciertos materiales en

altos niveles energéticos vibracionales emiten luz al ser expuestos a calentamiento. *electroluminiscencia* es la emisión de luz que se produce mediante el paso de corrientes eléctricas a través de los materiales

Tipos de fluorescencia y de procesos de emisión

La fluorescencia observada normalmente en solución se llama *fluorescencia de Stokes*; ésta es una emisión de fotones, pero de menor energía, que tienen una mayor longitud de onda (menor frecuencia) que los fotones absorbidos

Si se adiciona energía térmica al estado excitado o los compuestos poseen niveles energéticos densamente poblados, puede ocurrir una emisión de fotones a menores longitudes de onda (mayor energía, menor frecuencia) que la absorbida, ésta es llamada *fluorescencia de anti-Stokes* y frecuentemente se presenta en gases a bajas presiones y altas temperaturas

Fluorescencia de resonancia es la emisión de fotones que poseen la misma energía que la de los fotones absorbidos. Este tipo de fluorescencia nunca se observa en solución debido a las interacciones con el disolvente, pero generalmente ocurre en los gases y cristales (esta es la base de la técnica de fluorescencia atómica)

Si un electrón es excitado por la absorción de energía de un foton hacia niveles vibracionales mayores, sin que exista transición electrónica, la energía es conservada en su totalidad y se emite un foton de la misma energía (en un plazo de 10^{-15} s) regresando el electrón a su estado original. En este caso la luz emitida posee la misma longitud de onda que la absorbida, ya que el proceso se efectúa sin pérdida de energía y a la luz emitida se le llama dispersión de Rayleigh.

Espectro de excitación

Cualquier molécula fluorescente tiene dos espectros característicos: el espectro de excitación (la eficiencia relativa de las diferentes longitudes de onda de la radiación de excitación para causar la fluorescencia) y el espectro de emisión (la intensidad relativa de la radiación emitida a diferentes longitudes de onda)

La forma del espectro de excitación puede ser idéntico al espectro de absorción de la molécula e independiente de la longitud de onda a la que la fluorescencia es medida. El examen del espectro de excitación indica la posición de las longitudes de onda que permiten la fluorescencia. Se debe destacar que el estado excitado de una molécula difiere del estado basal en sus propiedades químicas y físicas. El estado excitado posee diferente geometría, con diferentes distancias interatómicas y diferentes momentos dipolares, enormes cambios en la acidez pueden resultar de llevar a la molécula al estado excitado. Ya que los cambios en el pH o en la disociación pueden afectar la fluorescencia de un compuesto, es importante controlar este factor durante la medición de la luminiscencia.

Otro hecho que afecta son los cambios en la estructura química resultado de la fotoexcitación. La molécula de 9,10-dihidroxiantraceno pierde un protón cuando se excita al singlete; el ion resultante es fácilmente oxidado al aldehído. Los cambios químicos pueden interferir con las medidas fluorométricas.

Espectro de emisión

El espectro de emisión, o de fluorescencia, de un compuesto es el resultado de la emisión de la radiación absorbida por la molécula. La eficiencia cuántica y la forma del espectro de emisión son independientes de la longitud de onda de la radiación de excitación. Si la radiación de excitación es de una longitud de onda que difiere de la del pico de absorción, una menor energía será absorbida y, por lo tanto, emitida.

Cada banda de absorción hacia el primer estado electrónico tendrá una banda de emisión correspondiente. Estas dos bandas, o espectros, serán imágenes en el espejo, aproximadamente. De hecho este principio de imagen en el espejo es útil para distinguir si una banda de absorción es otra banda vibracional en el primer estado excitado o se trata de un nivel electrónico mayor.

Cualquier porción del espectro, donde ocurra la absorción, puede producir fluorescencia, ya que, al menos, la emisión tiene lugar del menor estado vibracional del primer estado excitado singulete, independientemente del nivel vibracional o del estado al que la molécula fue originalmente excitado. El máximo de fluorescencia estará a la misma longitud de onda, independientemente de la empleada en la excitación, sin embargo, la intensidad de la fluorescencia variará con la intensidad relativa de la absorción.

Una constante física, que es característica de las moléculas luminiscentes, es la diferencia entre las longitudes de onda de los máximos de excitación y de emisión. Esta constante llamada desplazamiento de Stokes (DS) indica la energía disipada durante el tiempo de vida del estado excitado previo al retorno al estado basal.

$$DS = 10^7 \left(\frac{1}{\lambda_{em}} - \frac{1}{\lambda_{ex}} \right)$$

donde λ_{ex} y λ_{em} son los máximos de excitación y emisión, y se representan en nanómetros (nm).

Eficiencia cuántica de la fluorescencia

Cada molécula posee una propiedad característica que se describe como rendimiento cuántico o eficiencia cuántica (Φ). Esta es la proporción de la energía total emitida por quantum de energía absorbida.

$$\Phi = \frac{\text{cantidad de cuanta emitida}}{\text{cantidad de cuanta absorbida}} = \text{rendimiento cuantico}$$

A altos valores de Φ , corresponde una gran fluorescencia del compuesto. Una molécula no fluorescente es aquella cuya eficiencia cuantica es cero o tan cercana a cero que su fluorescencia no es medible. Toda la energía absorbida por estas moléculas es perdida rápidamente por desactivación colisional.

El valor de Φ se puede determinar por comparación de la fluorescencia de una solución diluida (F_1) de una sustancia cuya eficiencia es conocida. Se mide la fluorescencia de la sustancia a determinar y se calcula con la siguiente relación:

$$\Phi_{\text{pna}} = \Phi_{\text{std}} \frac{F_{\text{pna}} q_{\text{std}} A_{\text{std}}}{F_{\text{std}} q_{\text{pna}} A_{\text{pna}}}$$

donde F es la fluorescencia relativa, determinada mediante la integración del área bajo el espectro de fluorescencia corregido, q es la emisión relativa de fotones de la fuente a la longitud de onda de excitación y A es la absorbancia.

La eficiencia cuántica de muchos compuestos es dependiente de la longitud de onda usada en la excitación. Se ha propuesto la existencia de estados de singulete simultáneos para explicar⁷⁷ estos desplazamientos. Como era de esperarse la eficiencia cuántica es dependiente de la temperatura.

ESPECTROSCOPIA⁷⁸

Introducción

Generalmente, después de una síntesis orgánica laboriosa, uno sólo puede aislar pequeñas cantidades de compuesto puro y el siguiente reto es la identificación y elucidación de las estructuras de esta nueva sustancia obtenida. Las técnicas espectroscópicas poseen dos características muy importantes: son rápidas y requieren de pequeñas cantidades de muestra. Actualmente ya no es tan apremiante el tiempo ni la cantidad que se necesita, como lo era en las manipulaciones clásicas que implicaban pruebas como fusión alcalina, puntos de ebullición o fusión, índice de refracción, pruebas de solubilidad, pruebas de grupos funcionales, preparación de derivados, determinación de peso molecular, etc.

Con el uso de las técnicas espectroscópicas se ahorra mucho tiempo además de que es más fácil y precisa la elucidación de las nuevas estructuras orgánicas.

Infrarrojo (IR)^{79,80,81,82}

La radiación infrarroja abarca la parte del espectro electromagnético entre las regiones del visible y de las microondas. De gran uso práctico en la química orgánica es la porción de 4000 cm^{-1} a 660 cm^{-1} .

Aunque un espectro de IR es característico de una molécula en particular, también es cierto que ciertos grupos de átomos dan lugar a bandas características de estos grupos. Ello permite a los químicos obtener información estructural valiosa por la inspección de un espectro.

Teoría

La radiación infrarroja con frecuencias menores que 100 cm^{-1} son absorbidas y convertidas en energía rotacional por las moléculas orgánicas, esta absorción está cuantizada y el espectro aparece como líneas estrechas. Radiación infrarroja en el intervalo de $10000 - 100\text{ cm}^{-1}$ es absorbida y convertida en energía vibracional, esta absorción de energía también está cuantizada, pero el espectro vibracional aparece como bandas debido a que un sólo

cambio en la energía vibracional esta acompañado de muchos cambios en la energía rotacional. Son éstas bandas rotacionales - vibracionales que suceden entre los 4000 cm^{-1} y 650 cm^{-1} las que nos interesan. La frecuencia de las absorciones depende de las masas relativas de los átomos, de las constantes de fuerza de los enlaces y de la geometría de los átomos.

La posición de las bandas en el espectro de IR se pueden presentar en número de onda o longitud de onda, pero es más común la representación en número de onda (cm^{-1}) por que es directamente proporcional a la energía de la vibración.

Hay que notar que al número de onda generalmente se le llama "frecuencia" y en rigor, esto no es correcto, ya que número de onda ($\tilde{\nu}$) es $1/\lambda$ y frecuencia (ν) es c/λ .

Las intensidades de las bandas se expresan como transmitancia (T) o absorbancia (A). La transmitancia es la relación de la energía transmitida y la energía incidente. La absorbancia el logaritmo, base 10, del recíproco de la transmitancia. $A = \log_{10} 1/T$.

Existen dos tipos de vibraciones moleculares: las de estiramiento (stretching) y las de flexión (bending). Las vibraciones de estiramiento son movimientos rítmicos a lo largo del eje de enlace, en el que las distancias interatómicas se incrementan y disminuyen. Una vibración de flexión consiste en un cambio en el ángulo de enlace entre átomos o grupos con respecto a las otras partes de la molécula. La vibración de torsión y de balanceo involucran cambios en los ángulos de enlace referidos a unas coordenadas arbitrarias.

Sólo aquellas vibraciones que resultan en un cambio periódico del momento dipolar de la molécula son observadas en el infrarrojo. El campo eléctrico alterante, producto del cambio de la distribución de carga que acompaña a la vibración, acopla la vibración molecular con el campo eléctrico oscilante de la radiación electromagnética.

Las moléculas tienen tantos grados de libertad como átomos. Cada átomo individual tiene 3 grados de libertad correspondientes a las coordenadas cartesianas necesarias para describir su posición relativa a otros átomos de la molécula. Una

molécula de n átomos posee $3n$ grados de libertad. Para moléculas no-lineales 3 grados de libertad describen la rotación y otros 3 describen la translación, los restantes $3n-6$ grados de libertad son vibracionales o vibraciones fundamentales. Moléculas lineales tienen $3n-5$ grados de libertad, por que sólo se requieren de 2 grados para describir la rotación. Vibraciones fundamentales no involucran cambio en el centro de gravedad de la molécula.

Las tres vibraciones fundamentales para una molécula triatómica no lineal (como el agua) se representan por:



Muy pocas veces se observan las vibraciones fundamentales teóricas (frecuencias de absorción) debido a que los sobretonos (múltiplos de una frecuencia dada) y combinación de tonos (adición de dos vibraciones) incrementan las bandas, mientras que por las siguientes razones se reducen el número de bandas observadas:

- 1) Frecuencias fundamentales caen fuera de la región observada ($4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$)
- 2) Algunas vibraciones fundamentales son muy débiles para ser observadas.
- 3) Vibraciones fundamentales tan cercanas que coalescen
- 4) La aparición de bandas degeneradas para varias absorciones de la misma frecuencia en moléculas altamente simétricas.
- 5) La desaparición de ciertas vibraciones fundamentales debido a la pérdida de variación del dipolo.

La asignación de las frecuencias de estiramiento pueden ser aproximadas mediante la aplicación de la ley de Hooke. Para aplicarla, 2 átomos y su enlace son tratados como un oscilador armónico simple compuesto por dos masas y un resorte. La siguiente ecuación proporciona la relación entre la frecuencia de oscilación, las masas atómicas y la constante de fuerza del enlace:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{f}{M_x M_y} \right)$$

$\bar{\nu}$ es la frecuencia de vibración (cm^{-1}),

c es la velocidad de la luz (cm/s)

f es la constante de fuerza del enlace (dinas/cm)

M_x y M_y son las masas de los átomos x e y , respectivamente

El valor de f es 5×10^3 dinas/cm, aproximadamente, para un enlace C-C sencillo, y es 2 o 3 veces éste valor para enlaces dobles (C=C) y triples (C≡C), respectivamente. Los cálculos no son precisos debido a los efectos que surgen del ambiente que rodea a los enlaces y que son ignorados

Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ^{81,84,85,86}

Introducción

La espectroscopia de *resonancia magnética nuclear (RMN)* es básicamente otra forma de absorción, que bajo las condiciones adecuadas, la muestra puede tomar la energía de la radiación electromagnética de la región de las radiofrecuencias y la absorción es función de ciertos núcleos en la molécula.

Teoría

Todos los núcleos poseen una carga. En muchos núcleos esta carga gira (espín) sobre el eje nuclear y la circulación de la carga nuclear genera un dipolo magnético sobre el eje (figura 1). El momento angular debido a la rotación de la carga se representa por I , este número se representa por los valores 0, 1/2, 1, 3/2, ... ($I = 0$ indica que no hay espín). La magnitud intrínseca del dipolo generado se expresa en términos del momento magnético nuclear, μ .



Figura 1. El giro de la carga en el protón provoca un dipolo magnético

Cada protón y neutrón tiene su propio espín, e I resulta ser la suma de todos los espines. Si la suma de los protones y neutrones es par, I es cero o entero (0, 1, 2, ...); si la suma es impar, I es fraccionario (1/2, 3/2, 5/2, ...); si tanto los protones como neutrones se encuentran en una cantidad par, I es cero. ^{12}C y ^{16}O caen en esta última categoría y no poseen señal en RMN.

Muchos núcleos tienen un número de espín igual a $I = 1/2$ (^1H , ^{19}F , ^{13}C y ^{31}P) y ello les confiere una distribución esférica (uniforme) de la carga. Núcleos con I mayor o igual a 1 no poseen esta distribución uniforme.

En términos de mecánica cuántica, el número I determina el número de orientaciones que asume el núcleo en presencia de un campo magnético externo de acuerdo con la fórmula $2I + 1$. Los núcleos que nos interesan ($I = 1/2$) están distribuidos en 2 niveles energéticos, con un ligero exceso de población en el menor estado energético (figura 2).

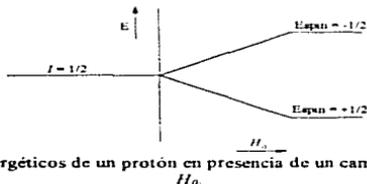


Figura 2. Niveles energéticos de un protón en presencia de un campo magnético externo,

H_0 .

El protón puede pasar del nivel de menor energía al de mayor energía mediante la absorción de un cuanto de energía $h\nu$ (h es la constante de Planck; ν es la frecuencia de la radiación electromagnética) dentro de un campo magnético de una fuerza H_0 . La ecuación

fundamental de RMN que correlaciona la frecuencia con la fuerza del campo electromagnético es

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

Para los protones, se necesita una frecuencia de 60 megahertz (MHz) en un campo magnético de 14092 gauss, o una frecuencia de 300 MHz en un campo de 70460 gauss. y se llama constante giromagnética y es una relación nuclear fundamental, la ecuación que relaciona la constante giromagnética con el momento magnético μ y el número de espín I

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI}$$

Ahora el problema es la introducción de la energía de radiofrecuencia en el protón alineado con el campo electromagnético y cómo medir la energía que éstos absorben para llegar al estado de alta energía. Esto puede ser mejor explicado mediante la visualización del giro del protón dentro de un campo magnético externo en términos de mecánica clásica. el eje magnético del protón precesara alrededor del eje del campo magnético impuesto, de la misma manera en la que precesaria un giroscopio bajo la influencia de la gravedad (figura 3). La velocidad angular de precesión (frecuencia de Larmor ω_0) es igual al producto de la constante giromagnética y de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 .

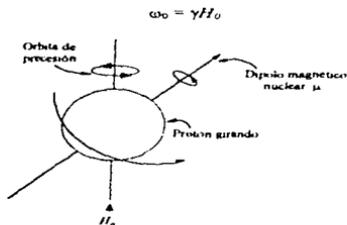


Figura 3. Precesión del protón en un campo magnético H_0 .

De la ecuación fundamental de la RMN

$$\gamma H_0 = 2\pi\nu$$

substituyendo

$$\omega_0 = 2\pi\nu$$

Ahora debemos de arreglar la geometría para un experimento de RMN. Colocaremos a los protones dentro de un campo magnético potente y uniforme, además consideraremos a los protones alineados con el campo y que precesan sobre el eje del campo magnético H_0 .

Debido a desórdenes térmicos, en realidad solo una pequeña fracción de la población total de los protones se encuentra alineado adecuadamente, pero esta fracción es suficiente. La energía electromagnética de la región de las radiofrecuencias es aplicada de tal manera que la componente magnética H_1 sea perpendicular al campo magnético. Esto debe realizarse con una bobina cuyo eje sea perpendicular al eje del campo magnético principal H_0 . Como la bobina generará un campo magnético oscilante H_1 a lo largo de la dirección de su eje, como se muestra en la figura 4, el campo magnético oscilante puede dividirse en dos componentes rotando en direcciones opuestas. Una de estas componentes rota en la misma dirección de la órbita en precesión del dipolo magnético nuclear (el protón), la componente opuesta de H_1 es ignorada.

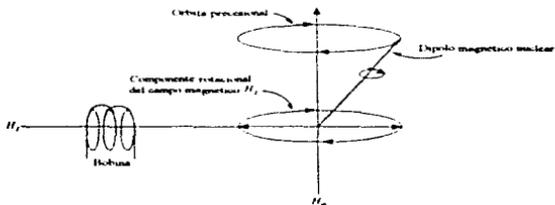


Figura 4. La bobina genera una componente rotativa del campo magnético H_1 .

Si H_0 se mantiene constante y se varía la frecuencia del oscilador, la velocidad angular de la componente rotativa del campo magnético H_1 variará hasta igualarse a la (estará en resonancia con) velocidad angular ω_0 del proton en precesion. En este punto, se absorberá la máxima energía, y el núcleo en precesion comenzará a inclinarse (desalineándose de H_1) hacia el plano horizontal en la figura 4. La componente magnética generada de esta forma puede ser detectada. Alternativamente, la frecuencia del oscilador puede mantenerse constante y H_0 fluctuará en un intervalo reducido.

Ahora que se ha descrito brevemente la manera de excitar al proton, se explicará el mecanismo mediante el cual el núcleo regresa al estado basal. Sin este mecanismo, la pequeña población de núcleos se llevara del estado basal al estado de máxima energía y no podría ser absorbida más energía. Afortunadamente, este mecanismo permite que los núcleos que se encuentran en el estado de máxima energía regresen al estado basal. El mecanismo es llamado proceso de relajación longitudinal e involucra la transferencia de energía de los núcleos en el estado excitado hacia la estructura molecular. Su eficiencia se describe en términos de vida media, T_1 , para la transferencia y un proceso de relajación eficiente involucra tiempos cortos para T_1 . El ancho del pico es inversamente proporcional al tiempo de vida del estado excitado. En líquidos puros, soluciones y gases, se obtienen picos con anchuras útiles. En sólidos, el mecanismo no es efectivo, T_1 es muy grande, y en ausencia de otros efectos, un sólido cristalino dará picos extremadamente anchos. Otro efecto, llamado relajación espín - espín o transversal, se define en términos del tiempo T_2 e involucra la transferencia de energía de un núcleo en el estado de alta energía a otro núcleo, aquí no hay pérdida neta de energía, pero la propagación de energía a otros núcleos unidos da como resultado un ensanchamiento de los picos.

Desplazamiento químico

Puede obtenerse un sólo pico de la interacción de un sólo proton con la energía de la radiofrecuencia dentro de un campo magnético muy fuerte, de acuerdo con la ecuación básica de la RMN, en la que γ , la constante giromagnética, es una propiedad intrínseca del núcleo. El área del pico es proporcional al número de protones que están presentes

Afortunadamente, esto no es tan simple. El núcleo está "protegido" por la nube electrónica cuya densidad varía con el entorno de la molécula. Esta variación da lugar a diferentes posiciones en la absorción.

Los electrones bajo la influencia del campo magnético circulan y pueden generar su propio campo magnético que se opone al campo magnético aplicado (figura 6). Este efecto se debe al diamagnetismo mostrado por todas las moléculas orgánicas.

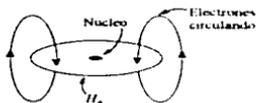


Figura 6 Protección diamagnética del núcleo debido a los electrones en circulación.

El grado de protección depende de la densidad de electrones circulantes, y como una aproximación, el grado de protección, de un protón unido a un átomo de carbono, dependerá del efecto inductivo de los grupos adyacentes al átomo de carbono. Las diferencias en las posiciones de absorción de los protones se llama *desplazamiento químico* para un protón en particular.

Protones en diferentes ambientes químicos tienen diferentes desplazamientos químicos, protones en el "mismo" ambiente químico tienen los mismos desplazamientos (obviamente no son exactamente los mismos valores, pero se tienen intervalos bien establecidos para ambientes químicos muy similares). El compuesto de referencia más común es el tetrametilsilano (TMS) $(CH_3)_4Si$, debido a que es químicamente inerte, magnéticamente es isotópico, muy volátil (p.e. a 27 °C) y soluble en la gran mayoría de disolventes orgánicos; da un sólo pico de absorción muy angosto y absorbe a campos más altos que la mayoría de los protones orgánicos.

En la figura 7 observamos la escala de un espectro de $RMN-^1H$ y el 0 se encuentra en el extremo derecho; el campo magnético se incrementa hacia la derecha. Cuando el desplazamiento químico se da en Hz (designado por ν) se debe de especificar la frecuencia

utilizada. Comúnmente se expresa en unidades adimensionales δ (independientemente del campo aplicado), dividiendo ν por la frecuencia aplicada (ν_{ap}) y multiplicando por 10^6 . Desplazamientos a campos mayores que el TMS son muy raros

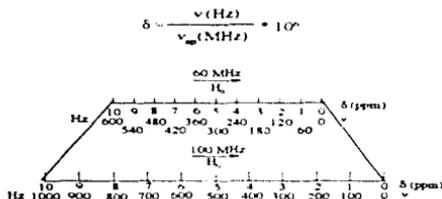


Figura 7. Escala de un espectro de RMN-¹H a 60 MHz y 100 MHz.

Acoplamiento espín-espín

Cuando se ha obtenido una serie de picos de absorción que representan protones en diferentes ambientes químicos, cada área del pico de absorción es proporcional al número de protones que representa. Ahora se examinará el fenómeno de acoplamiento espín-espín. Este puede ser descrito como el acoplamiento indirecto del espín del protón a través de los electrones de enlace. Brevemente, esto ocurre debido a que los electrones del enlace tienen la misma tendencia a acoplar su espín con el de los protones adyacentes; el espín de los electrones influenciados afectará el espín de otros electrones de enlace que también influirán en el espín del siguiente protón. Normalmente los acoplamientos más allá de 3 enlaces no son importantes a menos que se trate de sistemas con enlaces deslocalizados como anillos aromáticos o sistemas insaturados.

Suponga dos protones adyacentes en diferentes ambientes químicos ($R_1R_2CH^1-CH^2R_3R_4$; R_1, R_2, R_3 y $R_4 \neq H$). Cada protón tendrá una absorción característica, y las absorciones estarán separadas en el espectro; el espín de cada electrón estará ligeramente afectado por las dos orientaciones del otro protón a través de los electrones que intervienen en el enlace y cada absorción aparecerá como un *doblete* (figura 8). Las diferencias en la

frecuencia entre los componentes de los pico del doblete es proporcional a la efectividad del acoplamiento y se denota por la constante de acoplamiento, J , que es independiente del campo magnético aplicado H_0 .

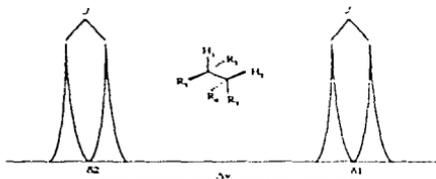


Figura 8. Acoplamiento espín-espín entre dos protones en diferentes ambientes químicos

Ahora consideremos el caso de un compuesto del tipo $R_1R_2CH^1-CH_2^2-CR_3R_4R_5$ (figura 9) Como en el caso anterior tenemos 2 señales de absorción separadas, pero ahora la relación de las señales es de 1 : 2. Los protones H^2 se acoplan con H^1 de la misma manera que en el caso anterior y se observa un doblete simétrico. El protón H^1 se acopla con los dos protones de H^2 , pero éstos desdoblán la señal en un triplete, debido a que existen 3 combinaciones diferentes para los espines de los dos protones H^2 (figura 10) Como hay 2 combinaciones equivalentes para los espines (pares 2 y 3) que no producen un campo opuesto o alineado al campo aplicado, producen una señal de intensidad relativa 2 en el centro del multiplete. Los pares 1 y 4, opuestos entre sí, producen picos de igual intensidad relativa (1) y separados la misma distancia del centro del multiplete (J) a mayor y menor campo.

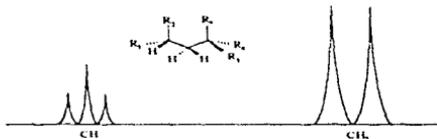


Figura 9. Acoplamiento espín-espín entre CH y CH_2 con ambientes químicos diferentes.

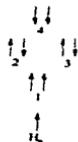


Figura 10. Niveles energéticos para 3 estados de espín del grupo CH_2 .

Ahora podemos apreciar las tres características principales de un espectro de RMN- ^1H : desplazamientos químicos, intensidades de los picos y acoplamiento espín-espín. Con los desplazamientos químicos podemos saber el ambiente químico (y por lo tanto el tipo de grupos vecinos), con las intensidades de los picos (mejor aún, con el área de los picos) podemos saber el número de protones representados en ese pico y con los acoplamientos el número de protones adyacentes, lo cual nos permite correlacionar (con la J) las partes de la molécula que están unidas entre sí.

Equivalencia química⁸⁷

Si un núcleo es intercambiable por una operación de simetría o por un proceso rápido, entonces se dice que es químicamente equivalente; esto es, tiene desplazamientos químicos equivalentes; tiene exactamente el mismo desplazamiento químico bajo cualquier condición aquiral. Los núcleos son intercambiables si las estructuras son indistinguibles antes o después de cualquier operación de simetría. Un proceso rápido es aquel que ocurre en aproximadamente 10^{-3} s. Las operaciones de simetría son: rotación alrededor de un eje de simetría; inversión por un centro de simetría; reflexión en un plano de simetría y operaciones compuestas de las anteriores.

Protones que son intercambiables a través de un eje de simetría son *homotópicos* esto es, son químicamente equivalentes en cualquier ambiente (disolvente o reactivo) sea quiral o aquiral. Protones que son intercambiables por cualquier otra operación de simetría son llamados *enantiotópicos* y sólo son químicamente equivalentes en ambientes aquirales. Protones geminales no intercambiables son *diastereotópicos* y no son químicamente equivalentes en ningún ambiente. Protones no intercambiables sobre átomos de carbono diferentes son *heterotópicos* y no son equivalentes en ningún ambiente. Sin embargo, protones enantiotópicos en ambientes quirales, diastereotópicos o heterotópicos fortuitamente pueden absorber en la misma posición.

RMN-¹³C

La observación directa del esqueleto de carbono es disponible sólo desde principio de la década del 70. El núcleo de ¹²C no es magnéticamente activo (su número de espín, *I*, es cero); sin embargo el núcleo de ¹³C, como el núcleo de ¹H, tiene un número *I* de ½, por lo que los principios teóricos en los que se basa la RMN-¹H, gobiernan a la RMN-¹³C. Sin embargo, la abundancia natural del ¹³C es sólo del 1.1 % y la sensibilidad es aproximadamente 1.6 % respecto al ¹H, por lo que la sensibilidad del ¹³C comparado con la del ¹H es de aproximadamente 1/5700.

Los equipos tradicionales de onda continua son lentos y la muestra requiere de grandes cantidades de tiempo para obtener un espectro; la capacidad de la instrumentación que cuenta con transformada de Fourier acorta los tiempos de adquisición de los espectros y es por ello que a partir de los 70 que comienza la revolución de la RMN-¹³C, comparable a la que experimentó la RMN-¹H en los 50.

En los equipos con transformada de Fourier un pulso potente (muy corto, algunos microsegundos) excita a todos los núcleos de ^{13}C simultáneamente. Como la frecuencia del pulso está ligeramente fuera de resonancia para la mayoría de los núcleos, cada núcleo muestra un libre decaimiento de la inducción (FID, por sus siglas en inglés), que es una onda senoidal con decaimiento exponencial, con una frecuencia igual a la diferencia entre la frecuencia aplicada y la frecuencia de resonancia de cada núcleo.

El decaimiento de la inducción muestra, para un compuesto con más de un núcleo de ^{13}C , la sobreposición de ondas senoidales, resultando en un interferograma. Este interferograma se transforma en una computadora en el espectro de resonancia típico. Como en resonancia de protón, se utiliza TMS como referencia. La asignación de los picos específicos en el espectro de ^{13}C se hace por correlación a los desplazamientos químicos de material de referencia y mediante relaciones empíricas del desplazamiento químico con la estructura.

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

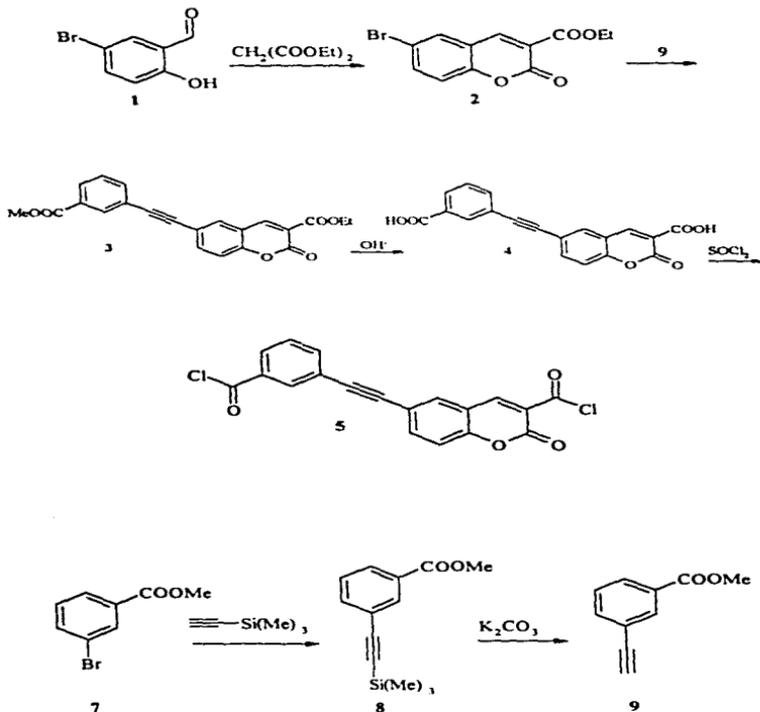
Materias primas

El 1,2-diclorobenceno fue purificado por destilación simple antes de su uso, el 1,4-diaminobutano y 1,8-diaminooctano se destilaron a presión reducida. Los demás reactivos se usaron tal como se recibieron (Aldrich). El 3-etilbenzoato de metilo se preparó de acuerdo a la técnica reportada en la literatura¹⁸. La ruta sintética de los monómeros se muestra en el esquema 1 y la de los polímeros se muestra en el esquema 2.

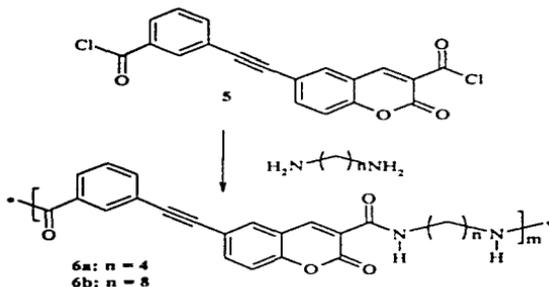
Caracterización

- La calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA) se obtuvieron a una velocidad de calentamiento de 10 y 5 °C min⁻¹, respectivamente, bajo corriente de nitrógeno y utilizando un equipo du Pont 2100.
- Los espectros de FT-IR fueron tomados utilizando un espectrómetro Nicolet 510p.
- Los espectros de UV-visible fueron tomados utilizando un espectrómetro Shimadzu UV-260, utilizando las disoluciones de RMN.
- Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se tomaron utilizando un espectrómetro Varian a 300 MHz y 75.5 MHz, respectivamente, utilizando como disolventes DMSO-*d*₆ o CDCl₃ con TMS como estándar interno.
- Los espectros de emisión y excitación se midieron utilizando un fluorímetro Perkin-Elmer 630-10S utilizando las disoluciones de RMN y con longitudes de onda de excitación de 398 y 389 nm, y longitudes de onda de emisión de 464 y 493 nm para los polímeros **6b** y **18**, respectivamente.

Síntesis de 6-bromo-3-carboxietoxi cumarina (2). Se preparó poniendo a reflujo una disolución etanólica de aldehído 5-bromosalicílico y éster malónico en presencia de piperazina durante 3 h, obteniéndose un rendimiento del 67 % ¹H-RMN (CDCl₃) 8.43 (s, 1H, (H^a)), 7.80-7.70 (m, 2H, (H^b, H^c)), 7.28-7.22 (m, 1H, (H^d)), 4.44 (c, 2H, *J* = 6.6 Hz, (CH₂)), 1.42 (t, 3H, *J* = 6.6 Hz, (CH₃)). *T*_m = 166 °C (Lit¹⁹ 168 °C).

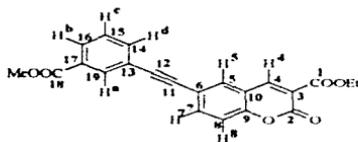


Esquema 1. Síntesis del monómero.



Esquema 2 Síntesis de los polímeros

Síntesis de 3-etoicarbonyl-6-(3-metoxicarbonylfenil)etininl cumarina (3) A una solución del compuesto 2 (10 g, 33.7 mmol) y del compuesto 9 (5.4 g, 33.7 mmol) en una mezcla de trietilamina (50 ml) y piridina (150 ml) se le agregan 0.7 g de trifetilfosfina (TPP), 0.4 g de yoduro de cobre (I) (CuI) y 0.5 g de complejo de paladio ($\text{PdCl}_2(\text{TPP})_2$) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se deja a reflujo durante 24 h en atmósfera de nitrógeno, se enfría, se filtra el precipitado formado, se lava con agua, se seca y se recrystaliza dos veces de etanol, se obtienen 3.5 g (27 %) del compuesto 3. $T_m = 143 - 144^\circ\text{C}$, IR (cm^{-1}) 3065 (CH, arom), 2980, 2950 (CH, alif), 2215 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1755, 1722 ($\text{C}=\text{O}$, ester). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) 8.49 (s, 1H, (H^a)), 8.22-8.20 (m, 1H, (H^b)), 8.05-8.00 (m, 1H, (H^c)), 7.80-7.73 (m, 2H, (H^d, H^e)), 7.72-7.76 (m, 1H, (H^f)), 7.50-7.41 (m, 1H, (H^g)), 7.36-7.30 (m, 1H, (H^h)), 4.46 (c, 2H, $J = 7.14$ Hz, (-CH₂-)), 4.37 (s, 3H, (-OCH₃)), 1.42 (t, 3H, $J = 7.14$, (-CH₃)), $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) 166.2 (C¹⁸), 162.8 (C¹), 156.1 (C²), 154.7 (C⁵), 147.7 (C⁴), 137.1, 135.7, 132.8, 132.4, 130.6, 129.7, 128.7 (C⁶, C⁷, C¹⁴, C¹⁵, C¹⁶, C¹⁷, C¹⁹), 123.0, 120.0, 119.1, 118.0 (C¹⁰, C⁹, C⁸, C¹¹), 117.2 (C³), 89.5, 87.9 (C¹¹, C¹²), 62.2 (O-CH₂-), 52.4 (O-CH₃), 14.2 (CH₃).

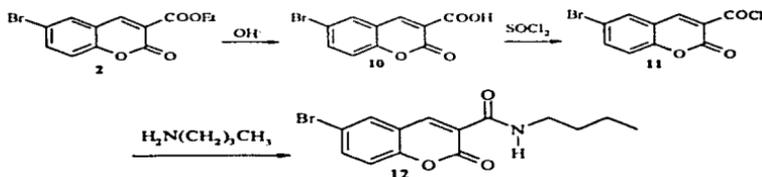


Síntesis de 3-carboxi-6-(3-carboxifenil)etnil cumarina (4) El diéster **3** se hidroliza al diácido **4** calentando 3.1 g (8.25 mmol) de **3** en 150 ml de una mezcla etanol agua 1:1 con NaOH al 10 % a 60 °C durante 24 h. El etanol se evapora a presión reducida, la mezcla de reacción se acidifica y el precipitado amarillo se filtra, se lava con agua y se seca en vacío. Rendimiento 94 %. $T_m > 300$ °C. IR (cm^{-1}) 3400 (OH, libre), 3120, 3080, 3060, 3040 (CH, arom), 2207 (C=C), 1745, 1725 (C=O), 1620 (C=C, arom)

Poliamidas 6a y 6b 2.543 g (7.614 mmol) del diácido **4** se convierten en el cloruro del diácido **5** mediante el reflujo con una mezcla de 250 ml de benceno, 15 ml de SOCl_2 y unas gotas de dimetilformamida (DMF) hasta que la solución se clarificó (4 h). El exceso de disolvente se removió a vacío a temperatura ambiente y el compuesto **5** obtenido se secó a presión reducida hasta peso constante (2 h). El cloruro del diácido **5** se disolvió en 75 ml de *o*-diclorobenceno a 45 °C. La mitad (37.5 ml) se adiciona a una solución de 0.6712 g (7.614 mmol) de 1,4-diaminobutano disuelto en 20 ml de agua destilada. La mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 10 minutos, el polímero se precipita, se filtra, se lava con agua y con metanol y se seca en vacío a temperatura ambiente. Los otros 37.5 ml del compuesto **5** en solución de *o*-diclorobenceno se hacen reaccionar de la misma manera con 1.098 g (7.614 mmol) de 1,8-diaminooctano disueltos en 20 ml de agua destilada. El polímero se filtra, se lava con agua y con metanol y se seca en vacío a temperatura ambiente. Los rendimientos fueron del 88 y 93 % de los polímeros **6a** y **6b**, respectivamente.

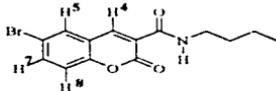
Síntesis para la reacción modelo

La síntesis modelo se muestra en el esquema 3



Esquema 3 Síntesis modelo

Síntesis de 3-(*n*-butilaminocarbonyl)-6-bromo-cumarina (12). El compuesto 10 se preparó mediante la hidrólisis del compuesto 2 en una solución de NaOH al 10 % a 40 °C durante 24 h ($T_m = 200$ °C, Lit⁹⁹ $T_m = 200$ °C), a continuación, 10 se hace reaccionar con un exceso de SOCl₂ en CHCl₃ a reflujo durante 6 h. El exceso de disolvente fue removido mediante presión reducida, obteniendo 11, el cual no se recristaliza. A 11 se le agrega el doble de la cantidad estequiométrica de *n*-butilamina disuelta en *p*-dioxano, se agita durante 10 minutos y se vierte en agua. El precipitado formado se filtra y se hace cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria SiO₂ y como fase móvil benceno. El rendimiento global es del 34 %. $T_m = 192$ °C. IR (cm⁻¹) 3344 (NH), 3051 (CH, arom.), 2955-2868 (CH, alif.), 1713 (C=O, lactona), 1660 (C=O, amida). ¹H-RMN (DMSO-*d*₆) 8.80 (s, 1H, (H⁴)), 8.70-8.50 (m, 1H, (NH)), 8.30-8.20 (m, 1H (H⁵)), 7.95-7.80 (m, 1H, (H⁷)), 7.52-7.40 (m, 1H, (H⁸)), 3.55-3.45 (m, 2H, (HN-CH₂)), 1.60-1.40 (m, 2H, (HN-CH₂-CH₂)), 1.40-1.25 (m, 2H, (CH₂-CH₃)), 0.95 (t, 3H, (-CH₃)).



Reacción modelo

- 1) A una solución de la cumarina **2** (10 g, 37 mmol) o **12** (10 g, 10 mmol) en 20 ml de dioxano, se le adicionan 0.88 g (12.0 mmol) de *n*-butilamina, a 40 °C y se agita hasta que se haya consumido la materia prima (se monitorea periódicamente la reacción mediante cromatografía de capa fina). La reacción de **2** se completó a las 4 h y la de **12** a las 24 h. La mezcla de reacción se vertió sobre HCl diluido, se filtra el precipitado que se forma, se pasa a través de una columna cromatográfica eluyendo con benceno y se analiza.
- 2) La reacción se lleva a cabo como en el método anterior, pero en lugar de agregarlo en HCl diluido se evapora el disolvente a vacío y el residuo también se pasa a través de la columna cromatográfica.

RESULTADOS Y DISCUSION

RESULTADOS Y DISCUSION

Síntesis de los monómeros y polímeros

Las poliamidas **6a** y **6b** fueron preparadas a partir del cloruro de diácido **5** y de diaminas alifáticas mediante polimerización (condensación) interfacial (esquema 1 de la parte experimental). La reacción debió de llevarse a cabo entre 40 y 45 °C debido a la baja solubilidad del compuesto **5**. El compuesto más importante en la síntesis del monómero es la cumarina que tiene los diésteres **3**. Este fue obtenido mediante la reacción de Heck del 3-etinilbenzoato de metilo (**9**) y la 6-bromo-3-carboxetil cumarina (**2**), la cual se preparó mediante una condensación de Knoevenagel del aldehído 5-bromosalicílico (**1**) y el éster malónico. La reacción de Heck procede en condiciones muy suaves cuando grupos electroattractores activan el átomo del halógeno, sin embargo, el átomo de bromo está altamente desactivado por el oxígeno del grupo donador éter del anillo pirónico del compuesto **2**, obstaculizando la reacción. A pesar de ello, con grandes cantidades de catalizador y tiempos muy prolongados de reacción, el compuesto **3** se obtuvo con un rendimiento del 30 %. Este diéster se purificó cuidadosamente mediante dos recristalizaciones en etanol y se hidrolizó al diácido **4** (con un gran rendimiento) el cual se transforma en el monómero **5** mediante un tratamiento con SOCl₂. El monómero **5** se utilizó directamente en la preparación de los polímeros sin aislamiento ni purificación. Los monómeros fueron lo suficientemente puros para producir polímeros de peso molecular moderado. Los datos espectroscópicos confirman la estructura general de los polímeros, la figura 1 presenta como ejemplo los espectros de FT-IR y ¹H-RMN del polímero **6b**. Las bandas de absorción del espectro de FT-IR a 3348, 2932-2858, 1726 y 1653 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de estiramiento del NH de la amida, estiramientos de CH del octametileno, estiramientos de C=O del ciclo de pirona y estiramiento de C=O del carbonilo de la amida, respectivamente, y la muy débil absorción en 2215 cm⁻¹ se debe a estiramientos del grupo -C≡C-. En el espectro de ¹H-RMN los protones de la cadena alifática aparecen en 3.05, 1.30 y 1.05 ppm. El protón de la cumarina (H⁴) y de NH de la amida aparecen en 8.59

y 8.4-8.2 ppm, respectivamente. El resto de los protones aparecen en el intervalo de 8.0-7.1 ppm.

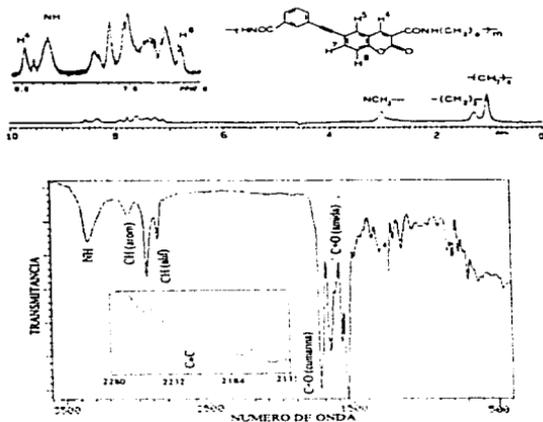


Figura 1. Espectros de $^1\text{H-RMN}$ y FT-IR del polimero 6b.

Los polimeros fueron solubles en disolventes apróticos polares como N-metilpirrolidona (NMP) y dimetilsulfóxido (DMSO). Al dejarlos reposar mucho tiempo se precipitan lentamente los polimeros. Se obtuvieron películas transparentes y duras mediante vaciado (casting) a 80 °C de la solución en NMP.

En el caso de la síntesis de las poliamidas por polimerización interfacial está informado que el exceso de amina afecta muy poco el peso molecular de los polimeros⁹¹. Sin

embargo cuando se utilizó un exceso de 4 veces la cantidad estequiométrica de 1,8-diaminooctano en la preparación del **6b** y la reacción se deja en reposo durante toda la noche sin aislarlo, el polímero que se obtiene fue diferente a **6b**. Este polímero era amarillo y mostraba luminiscencia verde, mientras que el polímero **6b** era blanco y mostraba luminiscencia azul. El nuevo polímero era más soluble en disolventes polares apróticos y no precipitaba al dejarlo reposar. La figura 2 muestra los espectros FT-IR y ¹H-RMN del polímero (**18**) obtenido a partir del monómero **5** con un exceso (4 veces más) de 1,8-diaminooctano. La banda de absorción del alargamiento del C=O de la pirona a 1725 cm⁻¹ desapareció completamente y aparece una nueva banda muy intensa en 1639 cm⁻¹. En el espectro de ¹H-RMN la señal debida al protón H⁴ en 8.59 ppm también desaparece, lo cual implica la destrucción del anillo de pirona.

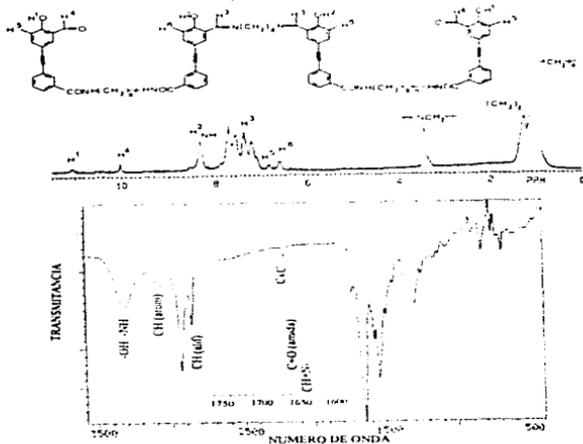
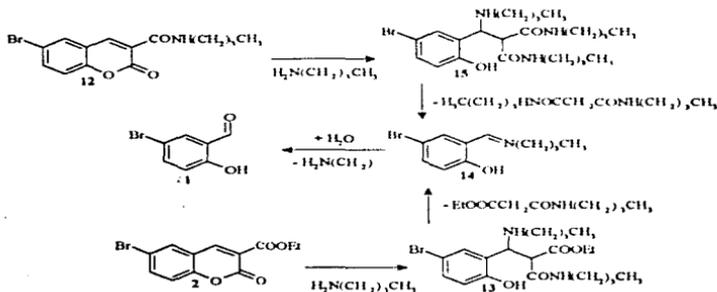


Figura 2. Espectros ¹H-RMN y FT-IR del polímero **18**

Para investigar la reacción entre los polímeros que contienen cumarina y el exceso de amina, se estudia la reacción modelo de las cumarinas 2 y 12 con la butilamina (parte experimental). En ambos casos sólo se aísla el aldehído 6-bromosalicílico 1 (esquema 1). Es de notar que la cumarina 2 fue mucho más reactiva que la 12.

Se propone el siguiente mecanismo para esta reacción (esquema 4). La reacción comienza con una adición de Michael de la butilamina a la doble ligadura activada de la cumarina 2 o 12 con la escisión simultánea del anillo de la pirona dando los aductos 13 o 15. Estos aductos pierden derivados del ácido malónico dando el azometino 14, el que se hidroliza al aldehído 5-bromosalicílico durante el tratamiento de la mezcla de reacción. Para comprobar este mecanismo, las reacciones entre las cumarinas 2 y 12 y butilamina se llevaron a cabo con la protección de la mezcla de reacción (método 2 de la reacción modelo) del agua. En el último caso, se aísla un aceite amarillo en lugar del aldehído 5-bromosalicílico sólido. Los espectros ^1H y ^{13}C RMN de este compuesto se presentan en la figura 3. Los espectros corresponden a la estructura del azometino 14.



Esquema 4.

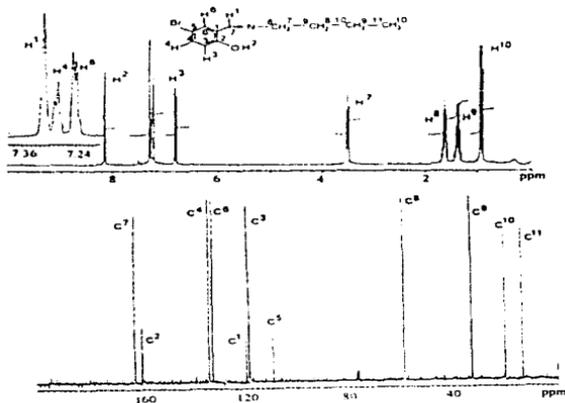
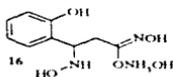


Figura 3. Espectros ^1H y ^{13}C RMN del compuesto 14

El espectro de ^{13}C -RMN muestra 6 señales que corresponden con los 6 átomos de carbono del anillo benzenico en la región de 60-14 ppm debidas a los cuatro átomos de carbono del grupo *n*-butilo. El átomo de carbono del azometino aparece a 163 ppm. En el espectro de ^1H -RMN los dos singuletes en 8.13 y 7.31 ppm se deben a los protones de los grupos OH y CH=N-, respectivamente. La estructura del anillo benzenico 1,2,5-trisustituido se confirma mediante la multiplicidad de las señales de los protones aromáticos. El protón H^1 aparece como un doblete a 6.79 ppm con una constante de acoplamiento (J) igual 8.7 Hz, debido a la interacción con H^4 . El

protón H^a aparece como un doblete doble a 7.26 ppm con una $J = 2.4$ Hz, debido a una interacción con H^b en meta y $J = 8.7$ Hz que corresponde al acoplamiento con H^c en orto. El protón H^b da un doblete a 7.24 ppm parcialmente traslapado con el multiplete de H^a con $J = 2.4$ debido a interacción con este último. El grupo *n*-butilo aparece como dos tripletes uno a 3.51 con $J = 6.9$ debido a $=N-CH_2-$ y el otro a 0.917 ppm con $J = 7.5$ Hz debido a $-CH_3$, y dos multipletes en 1.67-1.56 y 1.42-1.30 ppm que corresponden a los dos grupos metilenos internos del azometino 14. El espectro de FT-IR muestra bandas intensas de absorciones características a 1636 y 2959-2872 cm^{-1} debido a estiramientos de $HC=N-$ y CH del azometino y del grupo *n*-butilo, respectivamente.

El amoniaco no se adiciona a las cumarinas ni siquiera a altas presiones y temperaturas.⁹² Sin embargo, las cumarinas reaccionan con nucleófilos fuertes como la hidroxilamina para producir el aducto 16.⁹³

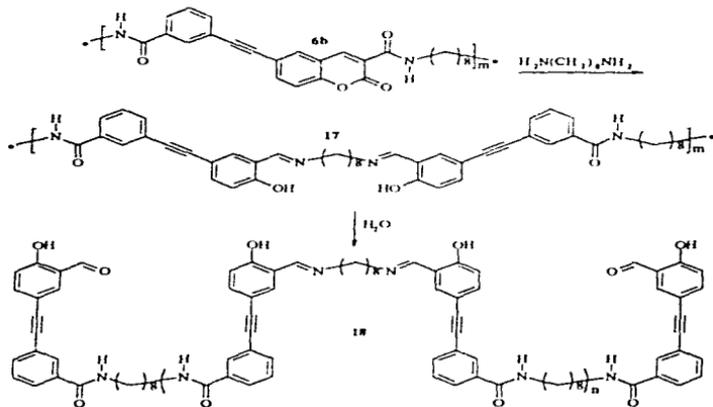


Es evidente que la fuerte activación en el doble enlace de la cumarina que produce un grupo atractor de electrones en la posición 3, facilita la adición de Michael de la amina primaria, con la consecuente eliminación de derivados del ácido malónico. Esto se confirma por el hecho de que la cumarina 2 que contiene el grupo etoxicarbonil en la posición 3 reacciona más fácilmente que la cumarina 12 poseedora del grupo butilaminocarbonil, debido a las fuertes propiedadesceptoras de electrones del primero. Además, la 3,6-dinitrocumarina reacciona con solución acuosa de NaOH produciendo el aldehído 5-nitrosalicílico como producto final.⁹⁴ Es obvio que, como en las cumarinas 2 y 12, el grupo nitro (fuerte electroatractor) en la posición 3 también facilita la adición de Michael del H_2O

al doble enlace de la cumarina, que es catalizada por la presencia del OH^- como paso inicial, produciendo el 5-nitro-2-hidroxibenzaldehído como producto final, después de la pérdida de ácido nítrico

Con los datos de la reacción modelo anterior en mente, la transformación química del polímero **6b** en presencia de un exceso de 1,8-diaminooctano puede presentarse como sigue (esquema 4) una vez que se ha formado el polímero **6b**, éste comienza a reaccionar con el 1,8-diaminooctano para formar el polímero **17**. Esta reacción no conlleva a la degradación de la cadena polimérica, como se puede apreciar en el esquema 5

Sin embargo, la hidrólisis del enlace azometino por el agua de la mezcla de reacción es la que propicia la degradación de la cadena, obteniéndose el polímero **18**, que tiene grupos terminales de aldehído salicílico. Pese a ello, la hidrólisis no es muy pronunciada, debido a la baja solubilidad del polímero en el agua. La estructura del polímero **18** se confirma de los espectros de $^1\text{H-RMN}$ y de FT-IR (figura 2). Las señales del OH fenólico, del protón aldehídico y protón aromático *orto* al OH del aldehído salicílico terminal se pueden ver claramente a 11.10, 10.05 y 6.88 ppm como dos singuletes y un doblete, respectivamente. El protón del OH fenólico de la porción del azometino se traslapa con el protón de NHCO que aparece a 8.35 ppm y un doblete del protón aromático *orto* al grupo OH de las unidades repetitivas situadas a 6.65 ppm. La señal del protón azometino ($-\text{CH}-\text{N}-$) se traslapa con los protones aromáticos que aparecen a 7.35 ppm de manera similar al compuesto de la reacción modelo **14**. En el espectro FT-IR del polímero **18** (figura 2) el alargamiento $-\text{C}=\text{NH}$ aparece a 1639 cm^{-1} , muy próximo al del compuesto **14** (1635 cm^{-1}). El hombro en 1655 cm^{-1} en el espectro del polímero **18** se debe a los estiramientos del $\text{C}=\text{O}$ de la amida. Los alargamientos de los triples enlaces internos aparecen a 2210 cm^{-1} .



Esquema 5.

Propiedades de los polímeros

La figura 4 muestra el espectro de absorción UV-visible de la solución para RMN de los polímeros 6b, 18 y el compuesto de la reacción modelo 14 (el espectro del polímero 6a es similar al del 6b y no se muestra). El espectro de 6b no muestra absorción en la región más allá de 400 nm. El espectro del polímero 18 se parece al del compuesto de la reacción modelo 14 (transición $n \rightarrow \pi^*$) proporcionando una prueba indirecta de la estructura del polímero 18.

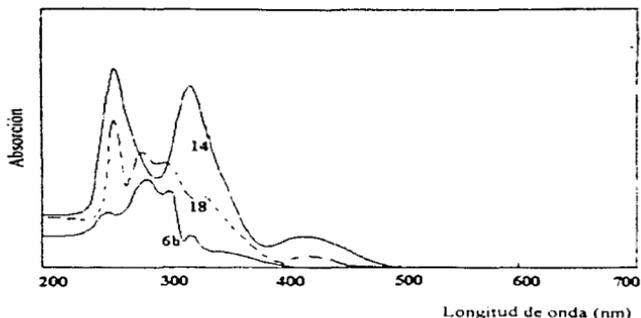


Figura 4. Espectros de absorción UV-visible de las soluciones de NMP de los polímeros **6b**, **18** y del compuesto de la reacción modelo **14**.

Todos los polímeros mostraron fotoluminiscencia en solución y en película. La figura 5 muestra los espectros de emisión y excitación de las soluciones de NMP de los polímeros **6b** y **18** (los espectros de **6a** son idénticos a los de **6b**). Como se puede ver de la figura, los polímeros **6b** y **18** presentan una sola banda de emisión a 398 y 389 nm, respectivamente. En ambos casos existe una gran diferencia entre los máximos de absorción y de emisión, probablemente debido a una fuerte absorción de la luz incidente en el máximo de absorción. El polímero **18** muestra una banda de emisión con un corrimiento hacia el rojo de 29 nm con respecto a **6b**, debido al corrimiento del máximo de absorción. Llama la atención el hecho de que la intensidad de la emisión observada del polímero **6b** es aproximadamente un orden de magnitud más grande que la del polímero **18**.

Los polimeros son termoestables, no hay mucha diferencia entre la termoestabilidad de **6a**, **6b** y **18**. Los tres polimeros muestran una pérdida del 10 % en peso a 425, 433 y 428 °C en atmósfera de nitrógeno, respectivamente. Probablemente se deba al entrecruzamiento térmico de los polimeros mediante los triples enlaces que propicia la formación de redes. Esto se confirma mediante los datos de DSC y el espectro de FT-IR. Las curvas de DSC de todos los polimeros muestran un pico exotérmico alrededor de 280-300 °C. Posterior a este tratamiento térmico los polimeros no son solubles y la banda a 2210 cm^{-1} desaparece en los espectros de FT-IR.

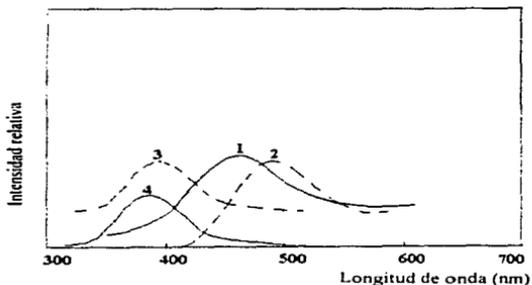


Figura 5. Espectros de emisión de los polimeros **6b** (1) y **18** (2) ($\lambda_{\text{em}} = 398$ y 389 nm, respectivamente) y espectros de excitación de **6b** (3) y **18** (4) ($\lambda_{\text{ex}} = 464$ y 493 nm, respectivamente) tomados en la solución de NMP.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Se preparó y caracterizó un nuevo monómero cloruro del ácido 6-((3-(clorocarbonil)fenil)etil)etil cumarin-3-carboxílico
- Se prepararon y caracterizaron dos nuevas poliamidas lineales con el monómero sintetizado mediante la técnica de polimerización interfacial
- Los polímeros fueron solubles en disolventes polares apróticos como N-metilpirrolidona (NMP) y en dimetilsulfóxido (DMSO)
- Se obtuvieron películas duras y transparentes de los polímeros mediante la técnica de casting, a partir de las soluciones en NMP
- En presencia de exceso de amina los polímeros sufren transformaciones químicas a temperatura ambiente produciendo poliazometinos, como se confirmó mediante la reacción modelo
- Las poliamidas con base de cumarina mostraron una luminiscencia intensa, con un máximo a 464 nm en solución y una pérdida del 10 % en peso arriba de 400 °C.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

- 1) Drexhage, *Dye Lasers*, Mir, Moscú, 1976
- 2) Maeda, *Laser Dyes*, OHM, Tokio, 1984
- 3) Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Vol 2, John Wiley & Sons, New York, 1951.
- 4) Katritzky and C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol 3, Part 2B, Pergamon Press, U.K. 1984
- 5) Yun, *J. Polym. Res.*, 1, 295 (1994)
- 6) Yun, *J. Polym. Res.*, 1, 285 (1994)
- 7) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, EE.UU, 1993, vol. 7. p 647.
- 8) Johnson, *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 1942, vol 1, p 210.
- 9) Spath, *Ber.*, 70A, 83 (1937)
- 10) Tiemann and Herzfeld, *Ber.*, 10, 283 (1877)
- 11) Dey and Kutti, *Proc. Natl. Inst. Sci. India*, 6, 641 (1940)
- 12) Chuit and Bolsing, *Bull. Soc. Chim. France*, [3] 35, 76 (1906)
- 13) Reyca'ler, *Bull. Soc. Chim. France*, [3] 17, 515 (1897)
- 14) Stoermer, *Ber.*, 44, 637 (1911)
- 15) Knoevenagel, *Ber.*, 37, 4461 (1904)
- 16) Shah and Shah, *J. Chem. Soc.*, 1938, 1832, 1939, 132
- 17) Heilbron, Hey and Lythgoe, *J. Chem. Soc.*, 1936, 295
- 18) Anschutz, *Ann.*, 367, 169 (1909)
- 19) Pechmann and Duisberg, *Ber.*, 16, 2119 (1883)
- 20) Desai and Ekhlas, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 8A, 567 (1938)
- 21) Clayton, *J. Chem. Soc.*, 93, 2016 (1908)
- 22) Smith and Wiley, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 887, (1946).
- 23) Smith, Arnold and Nichols, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2131 (1943).
- 24) Dey and Krishnamurthi, *J. Indian Chem. Soc.*, 4, 197 (1927).
- 25) Clayton, *J. Chem. Soc.*, 97, 1388, (1910)
- 26) Parekh and Shah, *J. Indian Chem. Soc.*, 19, 335 (1942).

- 27) Francis, *Ber.*, **39**, 3803 (1906)
- 28) Morgan and Micklethwait, *J. Chem. Soc.*, **85**, 1230 (1904)
- 29) Frapolli and Chiozza, *Ann.*, **95**, 252 (1855)
- 30) Dey and Dalal, *J. Chem. Soc.*, **123**, 3384 (1923)
- 31) Rubstov and Fedosova, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **14**, 848, (1944)
- 32) Bergallini and Monti, *Gazz. Chim. Ital.*, **45**, I, 90 (1915)
- 33) Erlenmeyer and Stadlin, *Ann.*, **337**, 283 (1904)
- 34) Huebner and Link, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 99 (1945)
- 35) Limaye, *Ber.*, **65**, 375 (1932)
- 36) Thakor and Sah, *J. Univ. Bombay, Sect. A*, **16**, 38 (1947)
- 37) Perkin, *Ann.*, **157**, 115 (1871)
- 38) Simonis and Wenzel, *Ber.*, **33**, 421 (1900)
- 39) Perkin, *J. Chem. Soc.*, **23**, 368 (1870)
- 40) Seidel, *J. Prakt. Chem.*, [2] **59**, 122 (1899)
- 41) Bredt and Kallen, *Ann.*, **293**, 366 (1896)
- 42) Seshadri, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 166
- 43) Connor and McClelland, *J. Org. Chem.*, **3**, 570 (1939)
- 44) Seshadri and Venkateswarlu, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **15A**, 424 (1942).
- 45) Sastry and Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **16A**, 29 (1942)
- 46) De Benneville and Connor, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 283, 3067 (1940).
- 47) Spath and Pesta, *Ber.*, **66**, 754, (1933)
- 48) Meyer, Beer and Lasch, *Monatsh.*, **34**, 1665, (1913)
- 49) Shriner and Sharp, *J. Org. Chem.*, **4**, 575 (1939)
- 50) Smith and Ruoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 145 (1940)
- 51) Schlosser, M, *Organometallics in Synthesis*, John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 1994, p 383
- 52) Heck, Richard F, *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 1942, Vol. 16, p 345.
- 53) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5518 (1968).
- 54) H. A. Dieck and R. F Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1133 (1974).

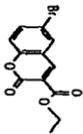
- 55) R. F. Heck and J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, **37**, 2320 (1972)
- 56) M. Julia, M. Duteil, C. Grard and E. Kuntz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 2791
- 57) C. B. Ziegler, Jr. and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **43**, 2941 (1978)
- 58) B. A. Patel, C. B. Ziegler, N. A. Cortese, J. E. Plevyak, T. C. Zebosvitz, M. Terpko and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **42**, 3903, (1977)
- 59) J. E. Plevyak and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **43**, 2454 (1978)
- 60) H. A. Dieck and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **40**, 1083 (1975)
- 61) B. A. Patel, L. Kao, N. A. Cortese, J. V. Minkiewicz and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **44**, 918 (1979)
- 62) A. J. Chalk and S. A. Magennis, *J. Org. Chem.*, **41**, 1206 (1976)
- 63) T. Mizoroki, K. Mori and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 581 (1971)
- 64) A. Ravve, *Principles of Polymer Chemistry*, Plenum Press, New York, 1995.
- 65) Robert W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience, New York.
- 66) George Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, 1991
- 67) H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548 (1929), *Chem. Rev.*, **8**, 353 (1931)
- 68) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1951
- 69) R. J. W. Reynolds, *Fibers from Synthetic Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1953
- 70) D. G. Bannerman and E. E. Magat, *Polymer Processes*, Interscience, New York, 1956
- 71) Coffman, Berchet, Peterson Spanagel, *J. Polymer. Sci.*, **2**, 306 (1947)
- 72) R. Aelion, *Ann. Chim.*, **35** (1948)
- 73) P. W. Morgan and S. I. Kwolek, *J. Chem. Ed.*, **36**, 182 (1959)
- 74) V. E. Shashoua and W. M. Eareckson, *J. Polymer Sci.*, **40**, 343 (1959)
- 75) Freitag, Grigo, Muller, Nouvertne, *Polycarbonates*, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley-Interscience, New York, 1986, Vol. 11
- 76) Guilbault, *Practical Fluorescence. Theory, Methods and Techniques*, Marcel Dekker, New York, 1973
- 77) R. F. Chen, *Anal. Biochem.*, **19**, 374 (1967)
- 78) M. Silverstein, G. C. Bassier, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1981, 4th Ed

- 79) R. T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, Allyn and Bacon, Boston, 1972
- 80) Nakanishi, Koji, Solomon, *Infrared Absorption Spectroscopy-practical*, Holden-Day, San Francisco, 1977
- 81) J. R. Dyer, *Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice-Hall, New Jersey, 1965
- 82) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand, New York, 1945
- 83) R. J. Abraham and P. Loftus, *Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Heyden, London, 1978.
- 84) A. Ault and G. O. Dudek, *NMR, An Introduction to Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry*, Holden-Day, San Francisco, 1976
- 85) N. F. Chamberlaine, *The Practice of NMR Spectroscopy with Spectra-Structure Correlation for ^1H* , Plenum Press, New York, 1974
- 86) W. Bruigel, *Handbook of NMR Spectral Parameters*, Heyden, Philadelphia, 1979.
- 87) J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959
- 88) W. B. Austin, N. Billow, W. J. Kelleghan and K. S. Lau, *J. Org. Chem.*, **46**, 2280 (1981)
- 89) R. Clinton and S. Laskovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3602 (1949)
- 90) C. K. Pandya and R. B. K. Pandya, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **18A**, 164 (1943)
- 91) W. R. Sorenson and T. W. Campbell, *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, Interscience Publisher, New York, 1961.
- 92) K. Gnem, *Ber.*, **14**, 242 (1881)
- 93) M. Posner, *Ber.*, **46**, 3816 (1913)
- 94) W. Clayton, *J. Chem. Soc.*, **97**, 1388 (1910)

APPENDICE

TRANSMITANCIA

NUMERO DE ONDA



CH (arom)

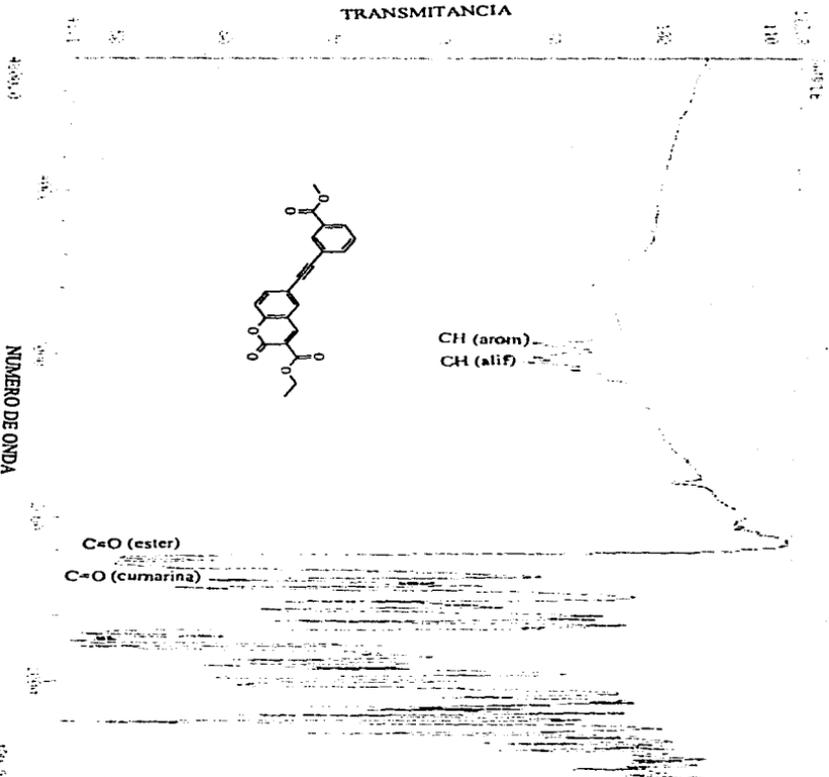
CH (alif)

C=O (ester)

C=O (cumarina)



TRANSMITANCIA



C=O (ester)

C=O (cumarina)

CH (arom)

CH (alif)

NUMERO DE ONDA

4000.0

3000.0

2000.0

1000.0

400.0

100

200

300

400

500

600

700

800

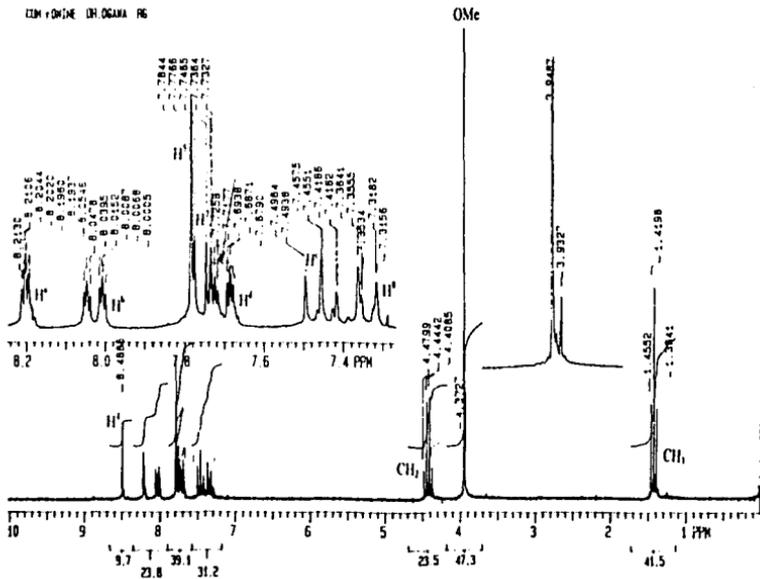
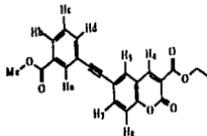
900

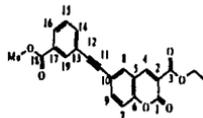
1000

2000

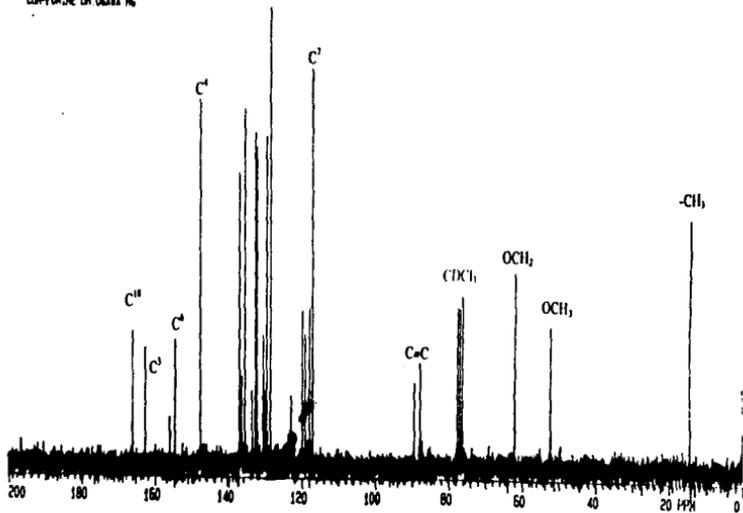
3000

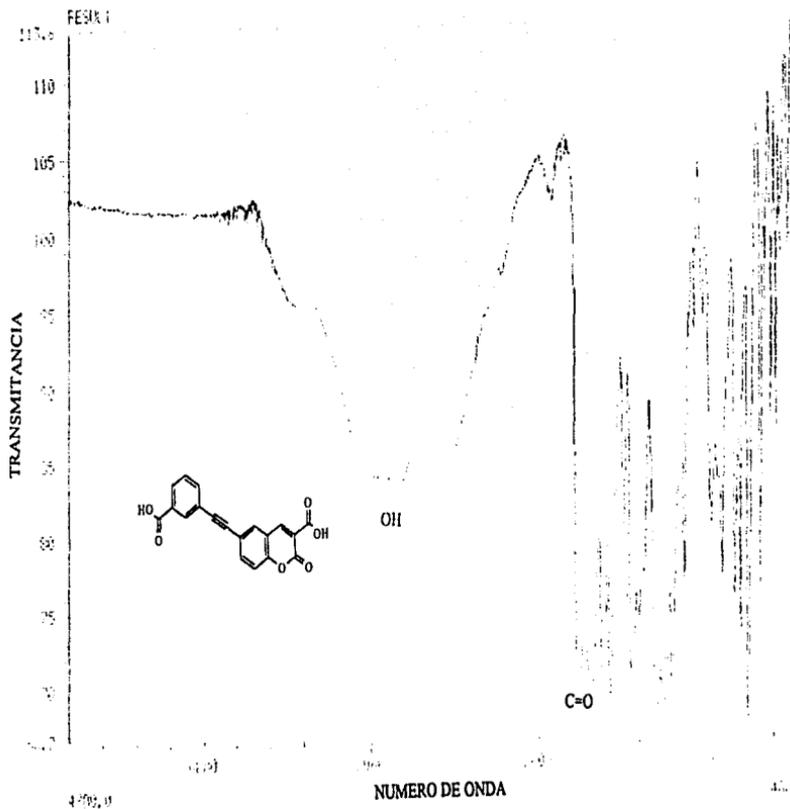
4000

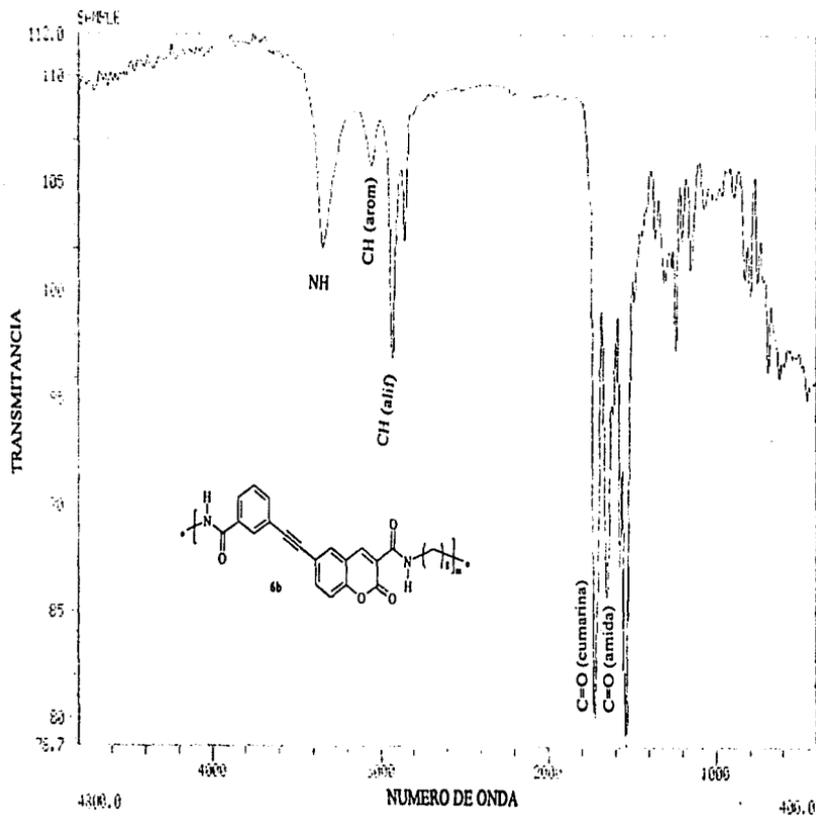


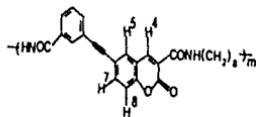
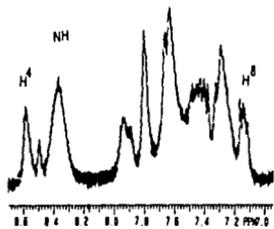


DM-FD-DE DR 051118









Sample: F-1 SERGUEI

Size: 3.6390 mg

Method: G. BURILLO

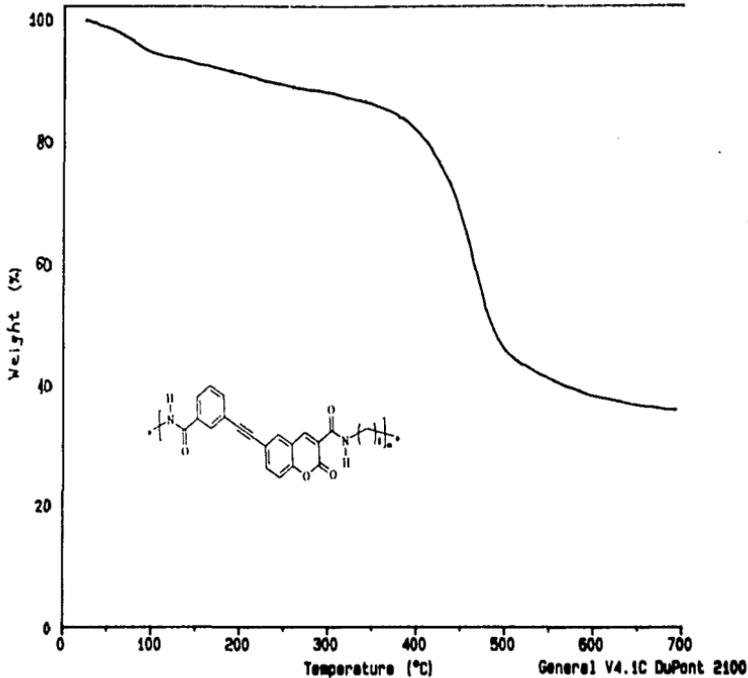
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN (2)

TGA

File: C: TGAF1.098

Operator: M.A. CANSECO

Run Date: 3-May-96 17:08



Sample: MUESTRA F-1

Size: 2.8000 mg

Method: O.MANERO

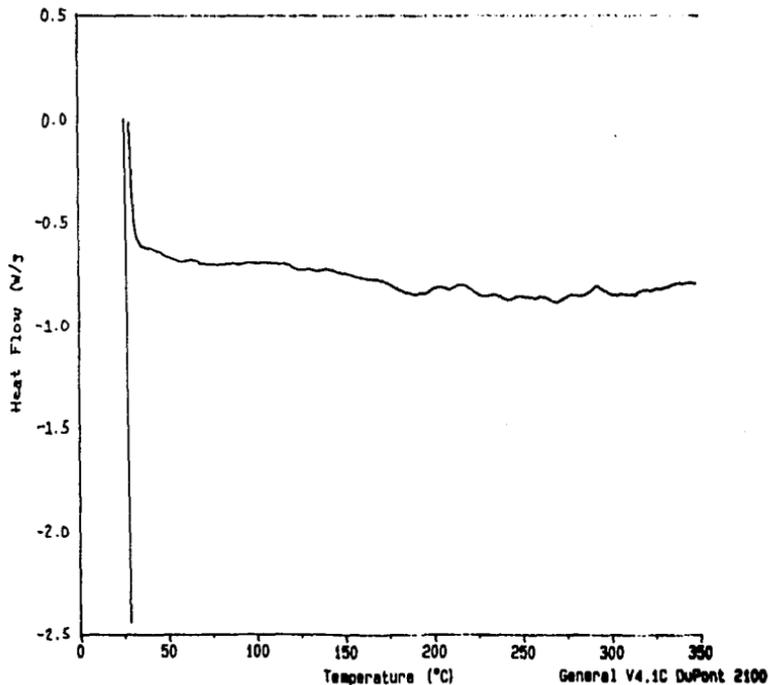
Comment: ATM N2 VEL DE CAL 10°C/ MIN. (2)

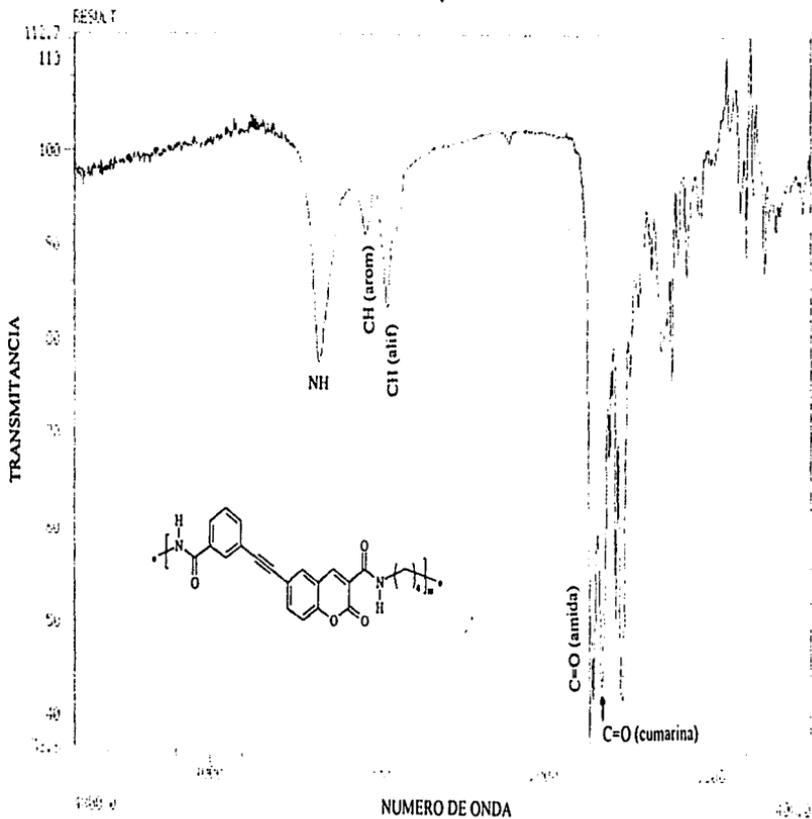
DSC

File: C:SERF10SC.216

Operator: M.A. CANSECO,

Run Date: 3-May-96 18:23





Sample: 3 SERGUEI 6-MAYO-96

Size: 7.2760 mg

Method: G. BURILLO

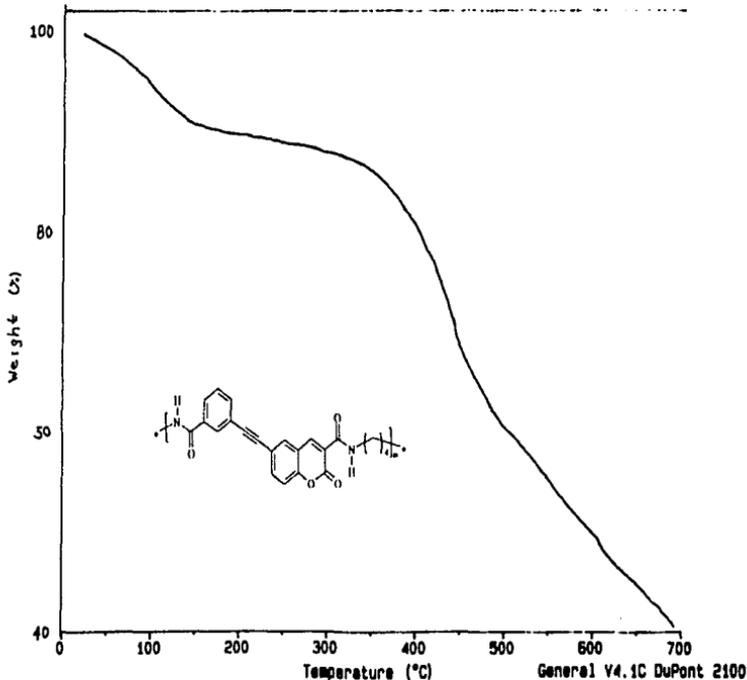
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN (2)

TGA

File: C: TGAF1.101

Operator: M.A. CANSECO

Run Date: 6-May-96 09:11



Sample: MUESTRA 3 SERGUEI 6-MAYO-96.

Size: 2.8000 mg

Method: O.MANERO

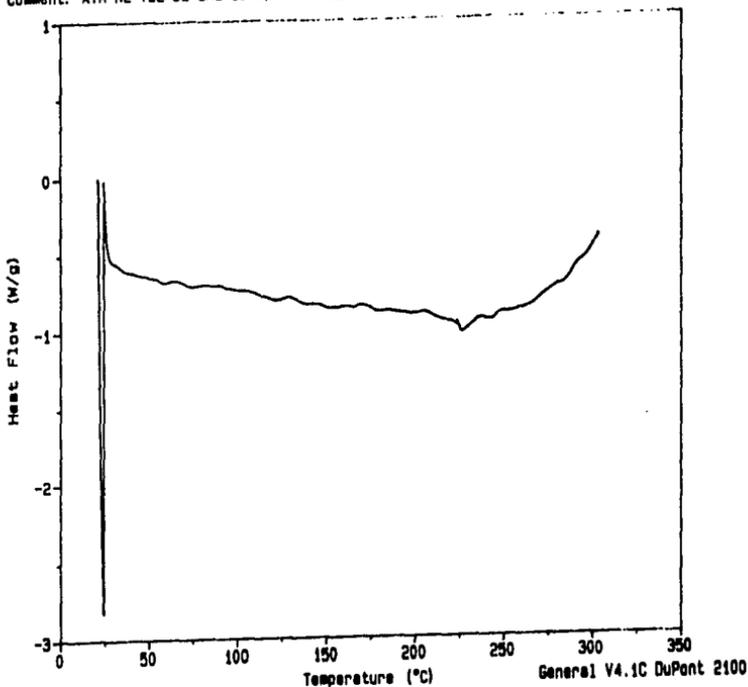
Comment: ATM N2 VEL DE CAL 10°C/ MIN. (2)

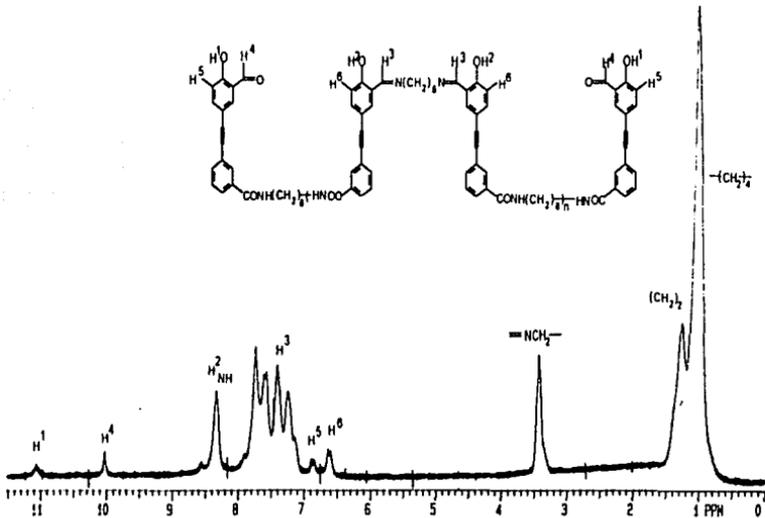
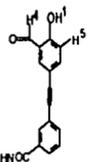
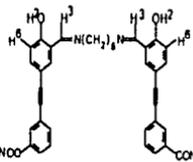
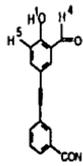
DSC

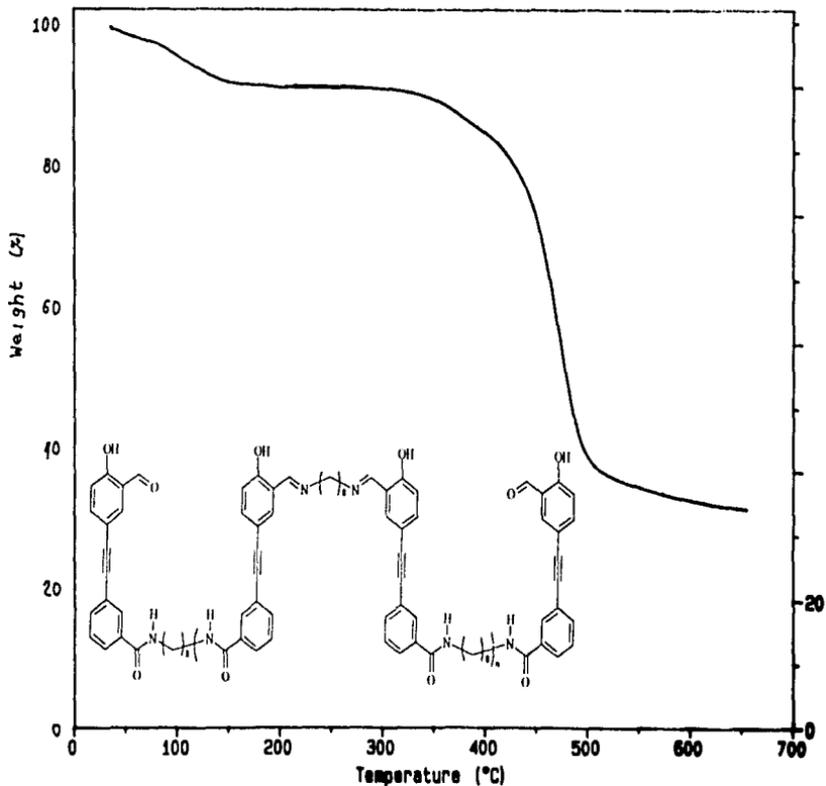
File: C:SERFDSC.218

Operator: M.A. CANSECO.

Run Date: 6-May-96 09:31







Sample: MUESTRA F-2

Size: 3.1000 mg

Method: O.MANERO

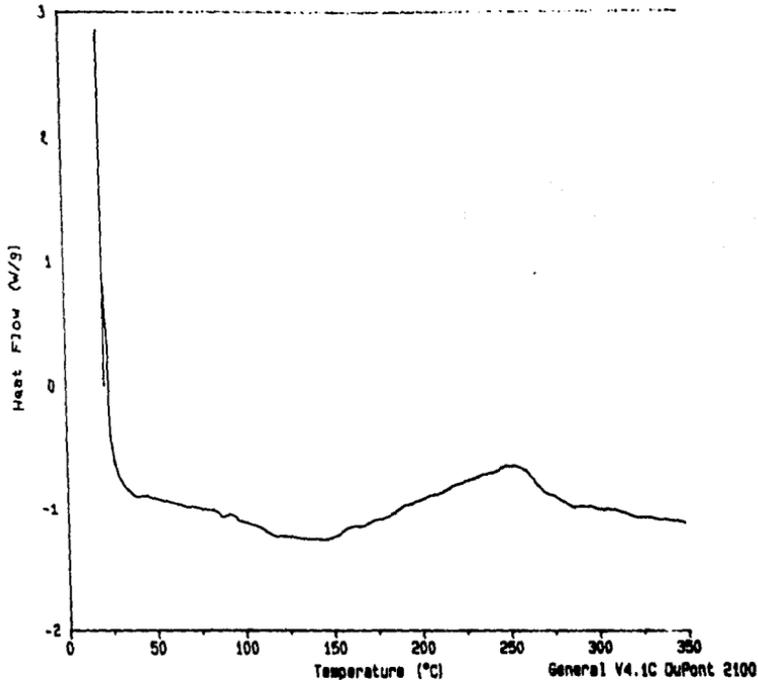
Comment: ATM N2 VEL DE CAL 10°C/ MIN. (2)

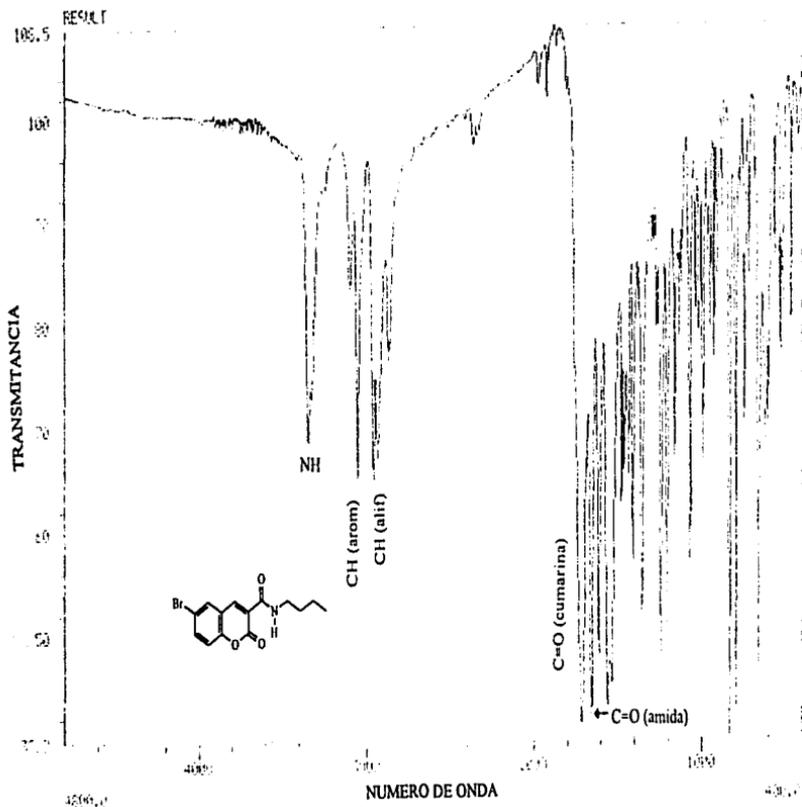
DSC

File: C:SERF10SC.217

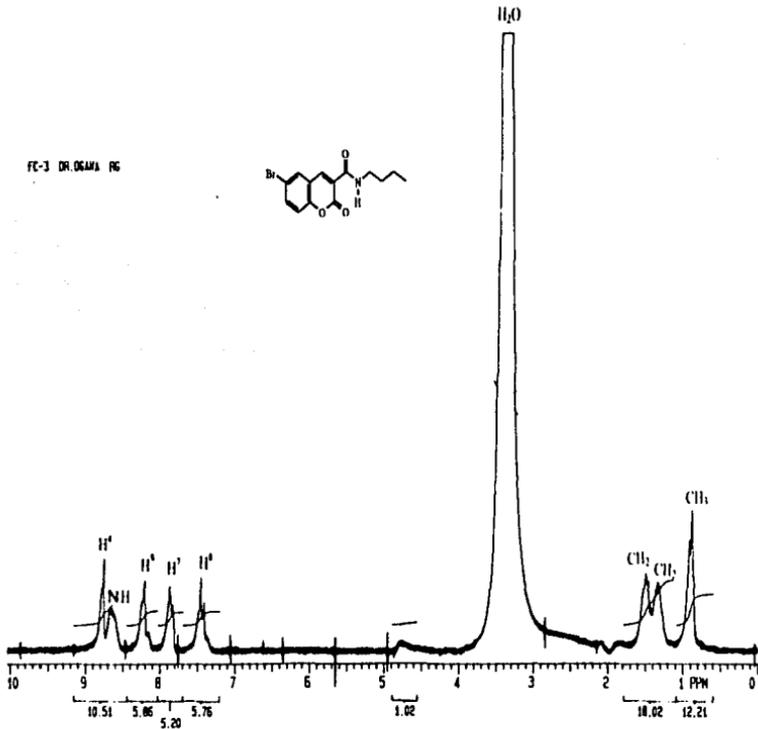
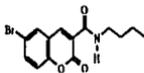
Operator: M.A. CANSECO.

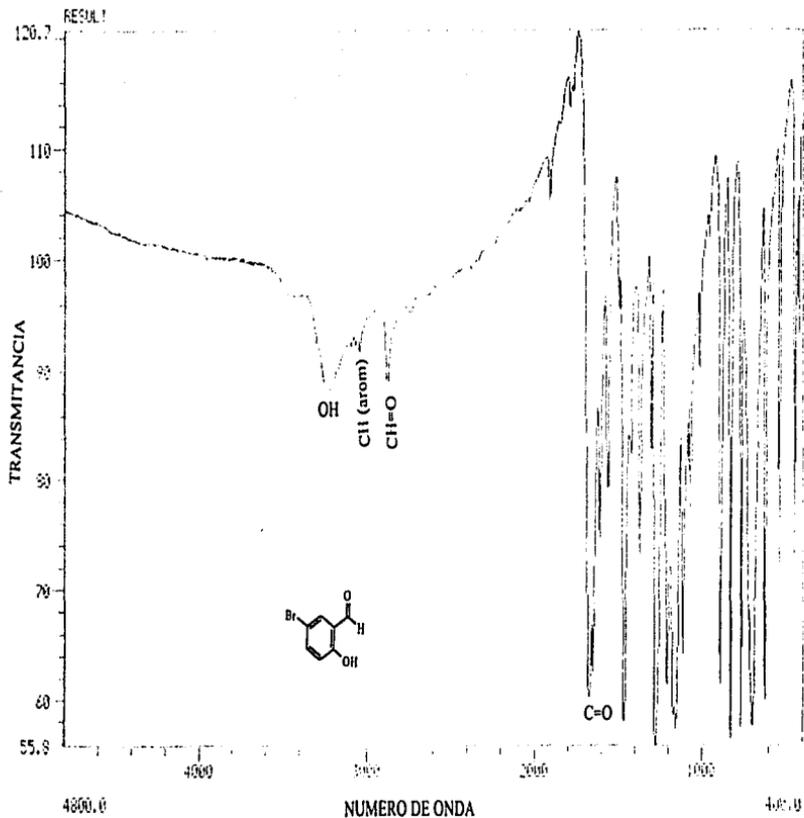
Run Date: 3-May-96 19:19



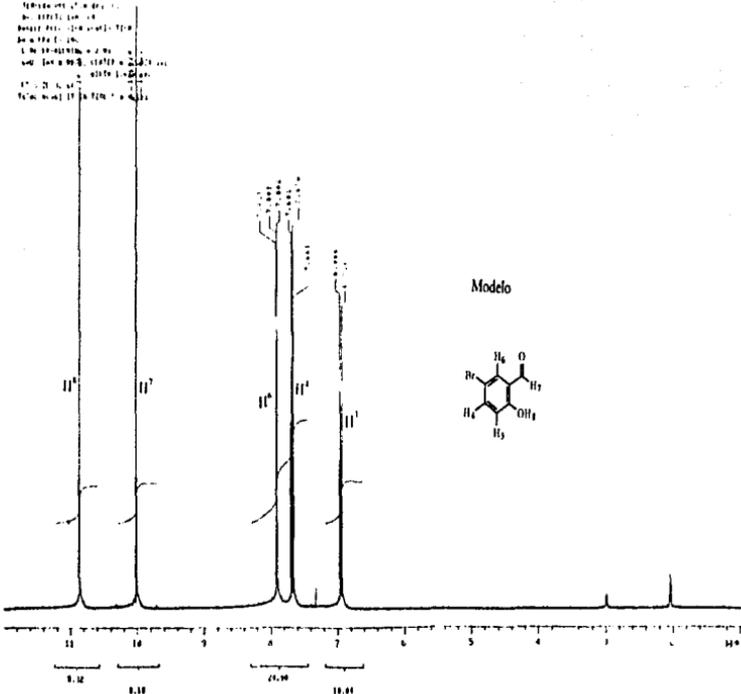


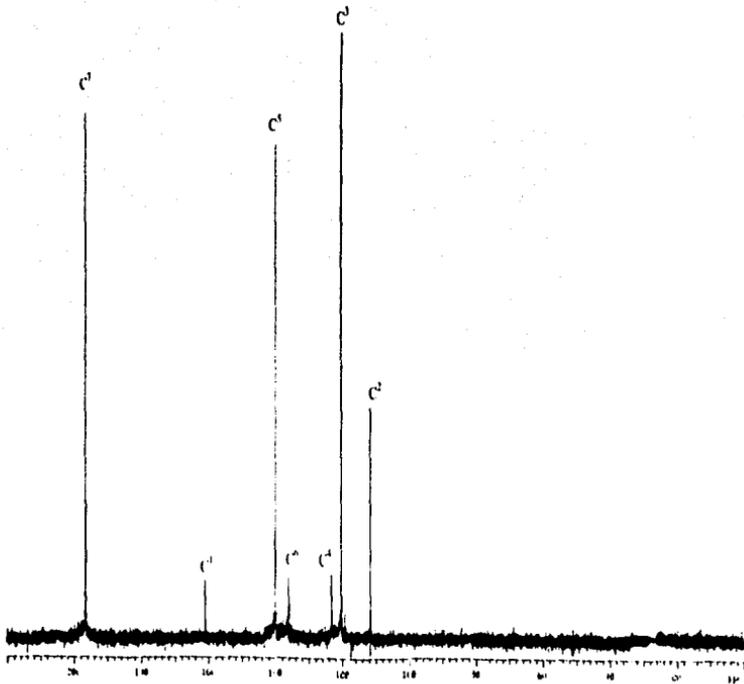
FC-3 DR. 06.04.76 PG

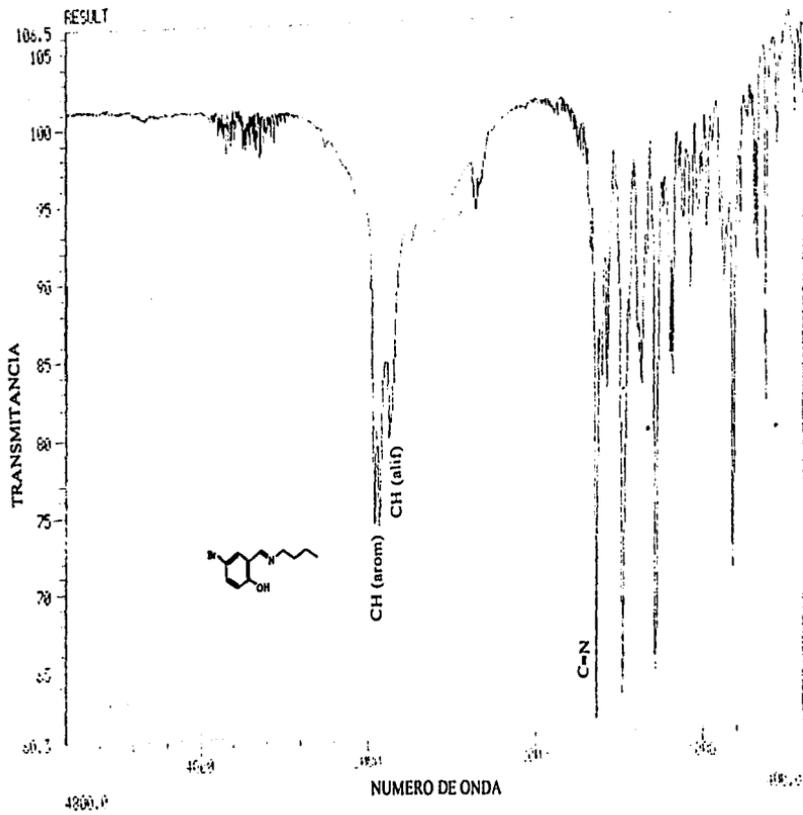




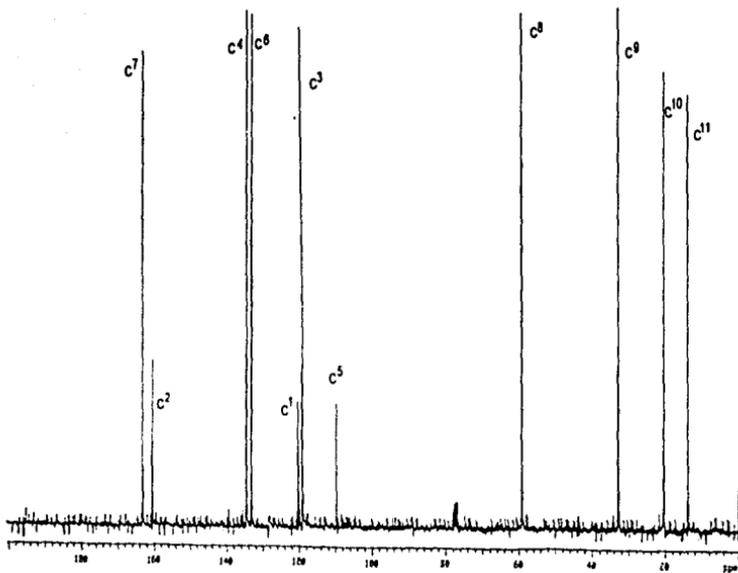
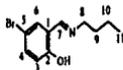
1. 100% TMS
 2. 100% TMS
 3. 100% TMS
 4. 100% TMS
 5. 100% TMS
 6. 100% TMS
 7. 100% TMS
 8. 100% TMS
 9. 100% TMS
 10. 100% TMS
 11. 100% TMS
 12. 100% TMS
 13. 100% TMS
 14. 100% TMS
 15. 100% TMS
 16. 100% TMS
 17. 100% TMS
 18. 100% TMS
 19. 100% TMS
 20. 100% TMS
 21. 100% TMS
 22. 100% TMS
 23. 100% TMS
 24. 100% TMS
 25. 100% TMS
 26. 100% TMS
 27. 100% TMS
 28. 100% TMS
 29. 100% TMS
 30. 100% TMS
 31. 100% TMS
 32. 100% TMS
 33. 100% TMS
 34. 100% TMS
 35. 100% TMS
 36. 100% TMS
 37. 100% TMS
 38. 100% TMS
 39. 100% TMS
 40. 100% TMS
 41. 100% TMS
 42. 100% TMS
 43. 100% TMS
 44. 100% TMS
 45. 100% TMS
 46. 100% TMS
 47. 100% TMS
 48. 100% TMS
 49. 100% TMS
 50. 100% TMS
 51. 100% TMS
 52. 100% TMS
 53. 100% TMS
 54. 100% TMS
 55. 100% TMS
 56. 100% TMS
 57. 100% TMS
 58. 100% TMS
 59. 100% TMS
 60. 100% TMS
 61. 100% TMS
 62. 100% TMS
 63. 100% TMS
 64. 100% TMS
 65. 100% TMS
 66. 100% TMS
 67. 100% TMS
 68. 100% TMS
 69. 100% TMS
 70. 100% TMS
 71. 100% TMS
 72. 100% TMS
 73. 100% TMS
 74. 100% TMS
 75. 100% TMS
 76. 100% TMS
 77. 100% TMS
 78. 100% TMS
 79. 100% TMS
 80. 100% TMS
 81. 100% TMS
 82. 100% TMS
 83. 100% TMS
 84. 100% TMS
 85. 100% TMS
 86. 100% TMS
 87. 100% TMS
 88. 100% TMS
 89. 100% TMS
 90. 100% TMS
 91. 100% TMS
 92. 100% TMS
 93. 100% TMS
 94. 100% TMS
 95. 100% TMS
 96. 100% TMS
 97. 100% TMS
 98. 100% TMS
 99. 100% TMS
 100. 100% TMS

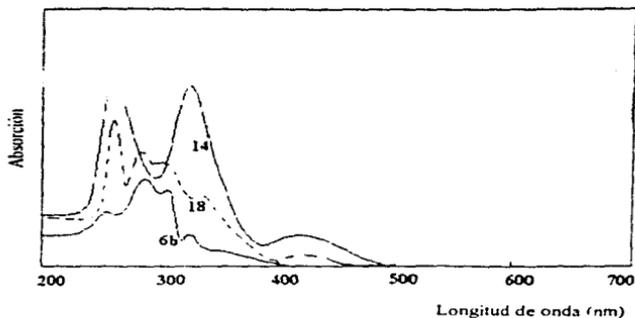




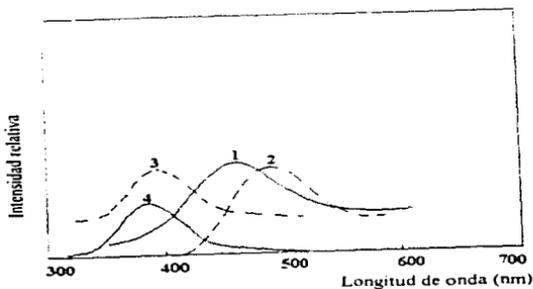


Nucleon Instrument
Corporation





Espectros de absorción UV-visible de las soluciones de NMP de los polímeros 6b, 18 y del compuesto de la reacción modelo 14.



Espectros de emisión de los polímeros 6b (1) y 18 (2) ($\lambda_{em} = 398$ y 389 nm, respectivamente) y espectros de excitación de 6b (3) y 18 (4) ($\lambda_{ex} = 464$ y 493 nm, respectivamente) tomados en la solución de NMP.