

6
2ef



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLILACTAMAIMIDAS
POR CONTRACCION DE ANILLO DE POLIIMIDAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

ROGELIO ARREOLA ALEMON



MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON
ALLA DE ORIGEN

74776



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).

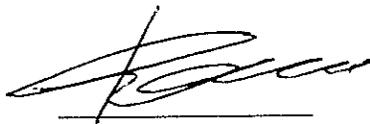
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. Cruz Morales Mauro
Vocal	Prof. Cornejo Rojas Rosa Luz
Secretario	Prof. Fomine Sergei
1er. Suplente	Prof. Cruz Almanza Raymundo
2do. Suplente	Prof. Gavilan García Irma Cruz

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de polímeros, Instituto en Investigaciones en Materiales, UNAM



Asesor Dr. Sergei Fomine



Sustentante Rogelio Arreola Alemón

A mi madre

María Eugenia Alemón Tovar

Quien siempre me apoyo en todas las formas posibles, dentro de su alcance y me dio la entereza para culminar el presente trabajo y lo que este representa, por todo ello, con todo respeto y afecto le dedico el presente trabajo

A mi padre

Roberto Arreola Miranda

Le agradezco el patrocinio que me ha estado brindando todos estos años.

A mis hermanos

Sara Eugenia, Arturo, Dante, Alejandro, Roberto y Rodrigo

Les agradezco el apoyo y confianza que me brindaron en todo momento

A mis amigos :

Diego M. Bautista A., Raúl Contreras M., Víctor H. García M., Laura A. Escobedo G., Noemi Martínez P., Elsa Toriz P., Luis A. García, Mayra Vargas A., Veronica Ramírez A., Raquel Colín, Elisa, Elsa, a los compañeros del laboratorio de polímeros y a todos los demás que me hallan brindado su amistad, confianza, y que en alguna ocasión hallamos compartido momentos memorables, les agradezco sinceramente.

Agradezco al Dr. Sergei Fomine y a la Dra. Lioudmila Fomina por su apoyo, paciencia y la valiosa ayuda que me brindaron en la realización de este trabajo.

Agradezco también a M. A. Canseco, C. Vazquez y Ruben Gaviño por la asistencia técnica en espectroscopia de UV, Análisis térmico y espectroscopia de RMN, respectivamente.

Este trabajo estuvo patrocinado por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) con el contrato IN102197.

Índice de contenido

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivo

2 GENERALIDADES

2.1 Polímeros

2.1.1 Generalidades de polímeros

2.1.2 Copolímeros

2.2 Reacciones involucradas

2.2.1 Síntesis de poliimidas

2.2.2 Síntesis de poliéteres

2.2.3 Reacción de contracción de anillo

2.3 Luminiscencia

2.3.1 Interacción de la luz con la materia.

2.3.2 Tipos de luminiscencia.

2.3.3 Tipos de fluorescencia y proceso de emisión.

2.3.4 Eficiencia cuántica de fluorescencia

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.1 Espectroscopías

3.1.1 Espectroscopía Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

3.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo (IR).

3.1.3 Espectroscopía de ultravioleta (UV).

3.1.4 Espectrofluorimetría

3.2 Técnicas térmicas.

3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

3.3 Determinación de peso molecular.

3.3.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC).

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Síntesis de monómeros

- 4.1.1 Síntesis de **3-hexiloxi-benzaldehido (2)**.
- 4.1.2 Síntesis de **4,4'-diamino-3''-hexiloxi trifenilmetano (3)**.
- 4.1.3 Síntesis de **N,N'-Bis(3-hidroxifenil)-1,8,4,5-naftalenotetracarboxilico bisimida (5)**.
- 4.1.4 Síntesis de **N,N'-Bis(4-hidroxifenil)-1,8,4,5-naftalenotetracarboxilico bisimida (6)**.

4.2 Síntesis de modelos

- 4.2.1 Síntesis de **N,N'-Bis(3-n-butiloxifenil)-1,8,4,5- naftalenotetracarboxilico bisimida (7)**.
- 4.2.2 Síntesis de **N,N'-Bis(4-n-butiloxifenil)-1,8,4,5- naftalenotetracarboxilico bisimida (8)**.

4.3 Polimerizaciones

4.4 Procedimiento de contracción de anillos de 6 miembros

4.5 Caracterizaciones

- 4.5.1 Espectroscopía de RMN
- 4.5.2 Espectroscopía de IR
- 4.5.3 Espectroscopía de UV
- 4.5.4 Espectrofluorimetría
- 4.5.5 Análisis Térmico (DSC y TGA)
- 4.5.6 Determinación del P_{cs}o Molecular

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- 5.1 Resultados de las síntesis
- 5.2 Propiedades de los polímeros

6 CONCLUSIONES

Bibliografía

Apéndice

1 INTRODUCCIÓN

Las imidas cíclicas de 6 miembros son comúnmente vistos como especies químicamente inertes. Fuertes agentes hidrolíticos como calor, ácido sulfúrico concentrado ó KOH - *tert*-butil alcohol son requeridos para su saponificación¹. Un camino de reacción completamente diferente se observa, bajo condiciones de reacción mas suaves, esto es con hidróxidos alcalinos en alcohol, donde las bisimidas cíclicas de 6 miembros reaccionan, por ejemplo 1,8:4,5-tetracarboxil bisimida de naftaleno, para producir lactamaimidas² con la perdida de un fragmento carbonilo en uno de los grupo de las bisimidas, en donde en todos los casos solo uno de los anillos de las bisimidas es transformado a lactama, dejando el otro grupo imida sin cambio.

Se han sintetizado y caracterizado gran variedad de lactamaimidas de naftaleno a partir de bisimidas de naftaleno. Estos compuestos muestran absorción en la región visible del espectro debido a la transferencia intramolécula de carga desde las lactama (donador) hasta las imidas (receptor), y estas muestra una fuerte fluorescencia (rendimiento cuántico > 80 %)³. También es notable que presentan un marcado desplazamiento de Stokes lo que los convierte en potenciales candidatos para colorantes láser y otras aplicaciones fluorescentes.

Los investigadores de IIM recientemente reportaron la síntesis de nuevos polímeros y monómeros los cuales contienen lactamaimidas. Primero se prepararon los monómeros bifuncionales con lactamaimidas a partir de las bisimidas de 6 miembros correspondientes por la reacción de contracción de anillo, posteriormente por policondensación de los respectivos monómeros, se obtuvieron los polímeros con grupos éster en la cadena principal⁴. Las propiedades de estas polilactamaimidas resultaron ser más maleables que

sus respectivos poliimidas, mostraron buenas propiedades para la formación de películas delgadas y buena solubilidad en cloroformo y algunos de ellos mostraron una fuerte fotoemisión en la región visible del espectro.

Sin embargo la síntesis de polilactamaimidas a partir de monómeros que ya contengan lactamaimidas requiere de laboriosos pasos experimentales, entre estos se encuentran, la síntesis de la bisimidas, la reacción de contracción de anillo en los monómeros, la ciclización de los intermediarios formados y la purificación de cada uno de ellos.

Otro modo para obtener las polilactamaimidas es la contracción directa del anillo sobre el polímero ya formado, es decir, sobre las poliimidas de 6 miembros, estas pueden ser preparadas en un solo paso a partir de reactivos disponibles comercialmente, la caracterización y síntesis de estos polímeros es la finalidad de este proyecto como se señala a continuación.

1.1 OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es la síntesis y caracterización de polilactamaimidas sintetizadas a partir de poliimidas de 6 miembros por medio de la reacción de contracción de anillo.

2 GENERALIDADES

2.1 POLÍMEROS^{6,9,12}

2.1.1 Generalidades de polímeros

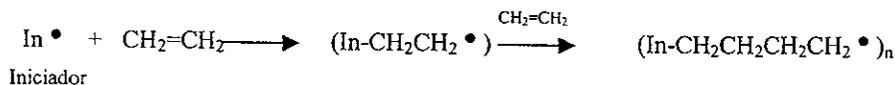
Un polímero es simplemente una molécula muy grande formada por enlaces repetidos de muchas unidades llamadas monómeros, así por ejemplo, la celulosa es un gran polímero de carbohidratos constituido de unidades de glucosa repetidas.

Los polímeros sintéticos son químicamente más sencillos que la mayoría de los biopolímeros, ya que las unidades monoméricas que se utilizan tienden a ser moléculas pequeñas y sencillas. Sin embargo, existe una inmensa diversidad de estructuras y propiedades de los polímeros sintéticos, que dependen de la naturaleza exacta de los monómeros y de las condiciones de reacción utilizada en la polimerización.

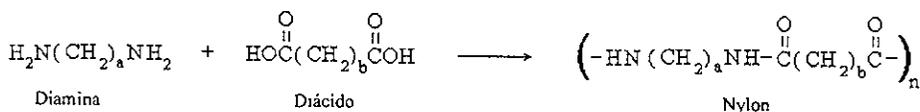
Los polímeros pueden clasificarse de muchas maneras: por el método de síntesis, por su estructura, por sus propiedades físicas o por su uso final, entre otras.

Los polímeros sintéticos pueden clasificarse, por el tipo de método utilizado para su síntesis, como polímeros formados en cadena o polímeros producidos en pasos. Aunque estas categorías son amplias e imprecisas, constituyen un medio útil para distinguirlos: Los polímeros formados en cadena o *polímeros de adición* se producen por una reacción de polimerización en cadena, en la cual un iniciador se une a un doble enlace C=C para generar un intermediario muy reactivo. Este reacciona con una segunda molécula de monómero y forma un nuevo intermediario, el cual reacciona con una tercera unidad de monómero y así sucesivamente: El polímero se va construyendo conforme se unen más monómeros al extremo reactivo de la cadena en crecimiento.

El iniciador puede ser un anión, un catión o un radical, y la unidad de monómero puede ser cualquier alqueno sustituido. El polietileno, que se produce a partir de etileno mediante una polimerización iniciada por radicales, es el ejemplo más común de polímero formado en cadena.



Los polímeros formados en pasos o *polímeros de condensación* se producen por procesos en los cuales el paso de formación de enlace es una alguna reacción polar, Donde las reacciones ocurren entre dos moléculas bifuncionales, y cada nuevo enlace del polímero se forma independientemente de los otros. El polímero producido suele tener dos monómeros en forma alternada, y por lo común tiene en la cadena principal otros átomos además de carbono. El nylon o nilón, que es una poliimida generada por la reacción entre un diácido y una diimina, es un ejemplo muy común de un polímero formado por pasos.



La formula del nylon (como la muchos otros polímeros) puede escribirse como un numero n de unidades repetitivas, donde n representa la cantidad de monómeros presentes en el polímero y generalmente se le conoce como grado de polimerización.

En resumen, las características principales 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 solo mecanismo de reacción durante todas las fases de la polimerización

Las características principales 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.

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, éstos pueden sufrir un entrecruzamiento, es decir, que se unan cadenas de un polímero con cadenas de otro.

2.1.2 Copolímeros

Los copolímeros se obtienen polimerizando al mismo tiempo dos o más monómeros diferentes, en contraste con los homopolímeros que se forman por repeticiones de unidades idénticas. La copolimerización de mezclas de monómeros a menudo produce materiales con propiedades muy distintas de las que presentan los producidos por cualquiera de los homopolímeros correspondientes, lo que da a la ciencia de polímeros gran flexibilidad para la creación de nuevos materiales.

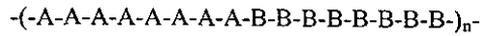
Es posible definir varios tipos de copolímeros, estructuralmente diferentes, dependiendo de la distribución de los monómeros en la cadena, así si denotamos A y B como diferentes monómeros, tenemos:

$-(A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-A-B)-_n$ Copolímero al azar

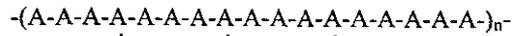
$-(A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B)-_n$ Copolímero alternado

La distribución exacta depende de factores tales como la proporción de los dos reactivos monoméricos usados y sus reactividades relativas. En la práctica, ningún copolímero es perfectamente aleatorio o perfectamente alternado. La mayoría de los copolímeros tienen la forma alternada pero presentan muchas imperfecciones al azar.

Otras dos formas especiales de copolímeros que se elaboran en condiciones especiales son los llamados *copolímeros de bloque* y *copolímeros injertados*. Los copolímeros de bloque son aquellos en los cuales se encuentran en forma alternada bloques de diferentes unidades monoméricas idénticas; los copolímeros injertados son aquellos en los cuales se “injertan” ramificaciones homopoliméricas de una unidad monomérica a la cadena de un homopolímero formado por un monómero distinto.



Copolímero de bloque



Copolímero injertado

Los copolímeros de bloque se producen iniciando una polimerización por radicales de un monómero para formar cadenas homopoliméricas, y agregando después un exceso de un segundo monómero. Los copolímeros injertados se producen por radiación gamma de las cadenas de un homopolímero en presencia de un segundo monómero. La radiación de alta energía incide en los átomos de hidrógeno de las cadenas del homopolímero, generando al azar sitios con radicales que pueden iniciar la polimerización del monómero agregado.

2.2 REACCIONES INVOLUCRADAS

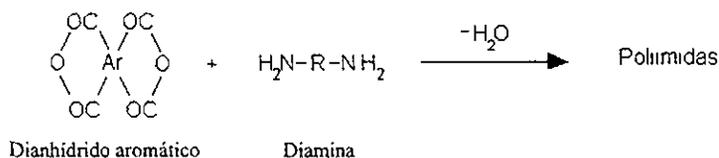
2.2.1 Síntesis de poliimidas.^{7,9,10}

Poliimidas son los polímeros que contienen en la cadena principal el grupo imida (-CO-NR-CO-), estas pueden estar como cadenas abiertas o en forma de anillos. Las poliimidas cíclicas son las más importantes desde un punto de vista práctico y son las de interés para el presente trabajo, así que, bajo el nombre genérico de poliimidas, nos referiremos exclusivamente a las poliimidas cíclicas.

La primera referencia de una poliimida data de principios del presente siglo. Pero el actual surgimiento de las poliimidas como una clase importante de polímeros comienza con la patente de Edwards y Robinson en 1955 sobre poliimidas a partir de diácidos y diaminas alifáticas, desde entonces el interés sobre las poliimidas a estado creciendo progresivamente.

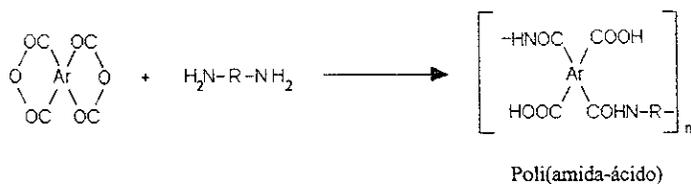
Debido a las intensas investigaciones que se hicieron en la década de los 60's sobre polímeros resistentes al calor, las poliimidas rápidamente se hicieron importantes a causa de su excelente estabilidad térmica, además de sus buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

La policondensación de dianhidridos aromáticos y diaminas es el método más extensamente utilizado para la síntesis de poliimidas:

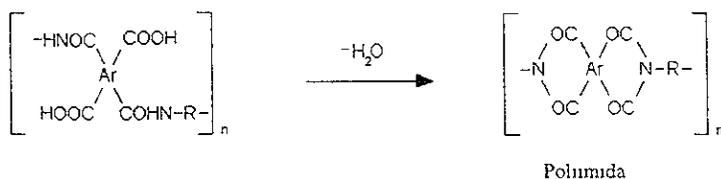


Este esquema general es válido tanto para poliimidas aromáticas como alifáticas. Esta es una reacción de dos pasos, el primer paso es un ataque nucleofílico del grupo imina a los

carbonilos de los dianhidridos abriendo los ciclos y produciendo un poli(amida-ácido) intermediario:

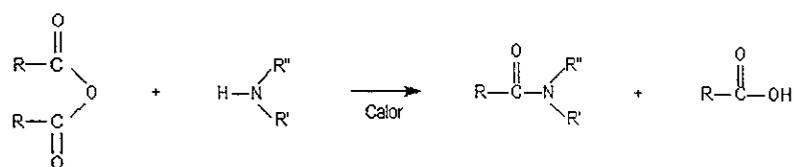


Posteriormente el poli(amida-ácido) es convertido, en el segundo paso, a la correspondiente poliimida a través de una reacción de ciclodeshidratación.



El mecanismo de este esquema general puede ser explicado usando especies monofuncionales (figura 2.1).

Los anhídridos de ácido reaccionan con amoníaco, aminas primarias y aminas secundarias para formar amidas e imidas, reaccionando de formas análogas a la de los cloruros de ácido.



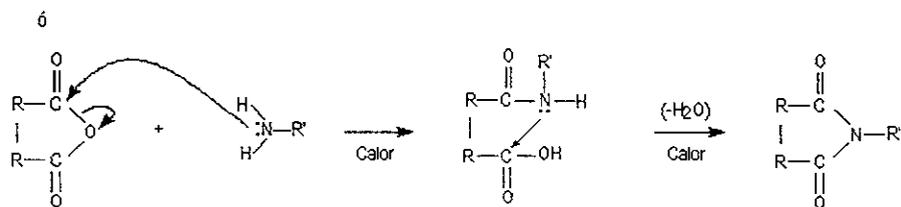
Anhídrido

Amina

Amida

Ac. carboxílico

R' y/o R'' pueden ser H



R' puede ser H

Imida

Figura 2.1

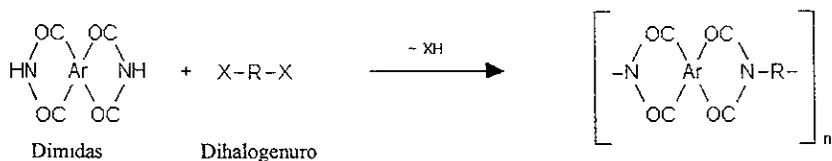
Los anhídridos cíclicos reaccionan con amoníaco o una amina de la misma forma general que los anhídridos acíclicos; sin embargo la reacción forma un producto que es tanto una amida como un ácido. Al calentar la amida ácido se produce una deshidratación que da lugar a la formación de una imida.

El primer paso de esta reacción es crucial para obtener cadenas con alto peso molecular, el segundo paso tiene una gran influencia en la estructura final de la poliimida, ya que se requiere una conversión cuantitativa en el proceso de ciclodeshidratación para obtener una poliimida completamente ciclizada.

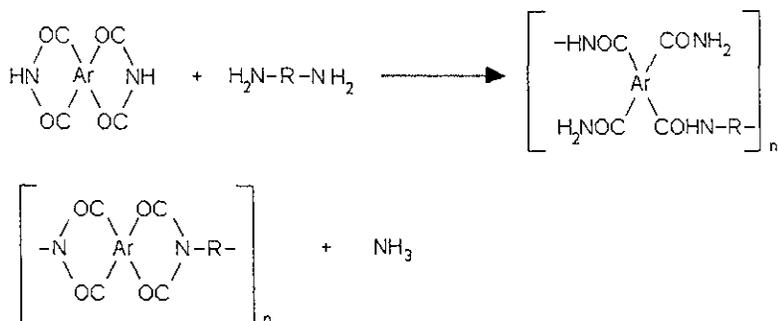
Se ha usado policondesación en fusión para especies alifáticas, pero en general temperaturas relativamente bajas en solución para la policondensación es la forma comúnmente usada. Solventes altamente polares son usados para disolver el monómero y el poli(amida-ácido) intermediario, como dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF) y N-metil-2-pirrolidinona (NMP) son los más usados.

Existen otras rutas generales para la síntesis de poliimidas por condensación:

A partir de diimidias Por condensación de diimidias con dihalogenuros, esta reacción es acompañada por la formación del ácido de halógeno correspondiente, así que es requerido un aceptor de protones para catalizar esta reacción, y está es llevada a cabo en solventes polares en calentamiento.

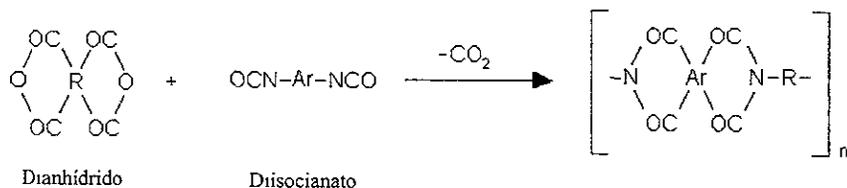


A partir de diaminas y diimidias por aminolisis. Amoniac y aminas reaccionan bien con imidas cíclicas para producir *orto*-diaminas por medio de un ataque nucleofílico al carbonilo de la imida, seguida de la abertura del anillo, Esta reacción involucra la formación de un intermediario poli(*orto*-diamida):

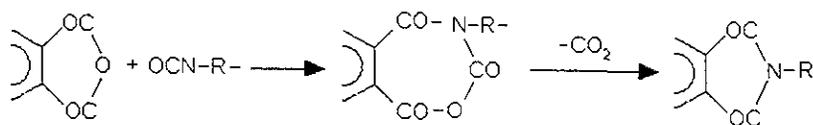


Este intermediario es convertido en la correspondiente poliimida por calentamiento con producción de amoniaco, de manera similar que la conversión de poli(amida-ácido) a poliimida. Este segundo paso, la ciclodesaminación, es más rápido que la equivalente ciclodeshidratación de poli(amino-ácido).

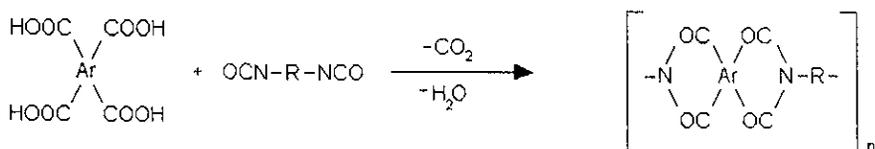
Polímidas de diisocianatos. La reacción de anhídridos con isocianatos para dar imidas fue reportada por Wurtz para especies alifáticas. Dains reportó la preparación de N-fenilftalimida a partir de anhídrido ftálico y fenilisocianato, y desde entonces este tipo de reacción aparece como una ruta general para ftalimidas N-sustituidas. Existen muchas variantes de este tipo de reacciones y estas toman diferentes caminos dependiendo de las condiciones de reacción.



Una de estas es a partir de diisocianatos y dianhídridos. En la ausencia de catalizador esta reacción procede con la formación de un policiclo intermediario de 7 miembros, que finalmente forma la poliimida con desprendimiento de dióxido de carbono:



Otra variante de sintetizar poliimidas a partir de diisocianatos consiste en el uso de ácidos tetracarboxílicos donde estos tienen los grupos carboxi en pares los cuales son vecinos (ver esquema):



La reacción entre el isocianato y los pares carboxílicos vecinos procede instantáneamente, sin catalizar y sin calentamiento y es mucho más rápida que la reacción entre amina y dianhídrido. Esta reacción contiene riesgo de un incontrolable entrecruzamiento, de cualquier forma no se han reportado por este método poliimidadas con alto peso molecular.

2.2.2 Síntesis de poliéteres ^{7,8,11}

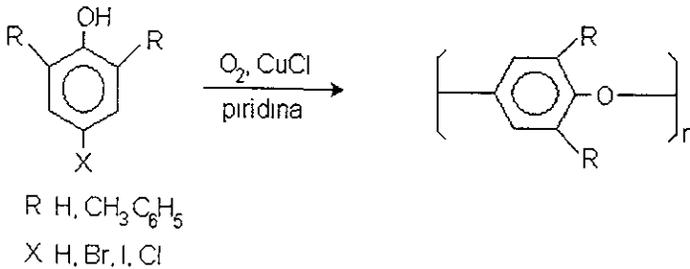
Los poliéteres pueden presentarse como aromáticos o alifáticos o como una combinación de ambos en copolímeros, todos ellos encuentran una gran variedad de aplicaciones en diferentes campos, así por ejemplo, la mayoría de los poliéteres aromáticos poseen una fuerte resistencia a la degradación hidrolítica y está solo ocurre con ácidos concentrados y a elevadas temperaturas. Los poliéteres aromáticos es un grupo versátil de polímeros que pueden ser usados en ingeniería como plásticos termoestables, como resinas, como adhesivos a altas temperaturas y como materiales base para la producción de membranas.

El grupo funcional éter es un excelente candidato para incluirse en la cadena principal de polímeros para altas temperaturas. El enlace en el éter no solo es de alta energía sino también es en general relativamente inerte para una gran variedad de ambientes químicos y este solo reacciona con algunos agentes químicos como: mezcla de ácido acético y HI, butil litio entre otros.

Otra propiedad importante del enlace C-O-C, es que posee la habilidad de conferirle flexibilidad a la cadena polimérica en virtud de su libertad rotacional. Frecuentemente el fragmento de difeniléter es usado en un monómero donde se desea flexibilizar el sistema sin sacrificar estabilidad química o térmica.

Poliéteres aromáticos

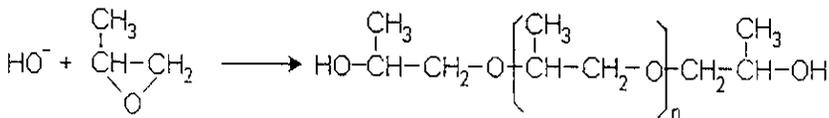
Un simple poliéter aromático que ha sido exitosamente comercializado es el poli(fenilóxido) ó PPO (poly(phenyleneoxide)), y este ha sido comercializado con el nombre de Noryl por General Electric. Se han publicado una gran cantidad de papeles sobre la síntesis de varios PPO a partir de fenoles con complejos de sales de cobre y aminas.



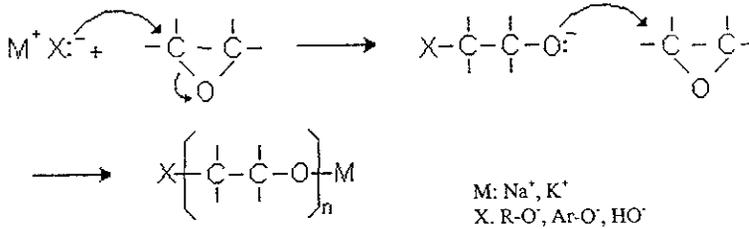
La polimerización es usualmente llevadas a cabo por oxidación por radicales libres del ion OH fenílico por una amina, con la subsecuente sustitución aromática en la posición *para*. Estos materiales pueden soportar usos continuos alrededor de los 105°C, esta propiedad permite usarlos en numerosos servicios eléctricos y mecánicos.

Poliéteres alifáticos

Los fragmentos alifáticos en los poliéteres alifáticos disminuye considerablemente la estabilidad térmica, sin embargo, estos encuentran otros usos como es el caso del Poli(oxipropilén) glicoles, los cuales son usados en la manufactura de goma espuma de poliuretano. Estos se forman por acción de una base ó nucleófilo, sobre el óxido de propileno en presencia de 1,2-propanodiol como iniciador:

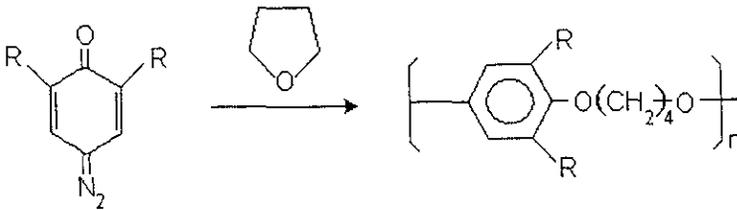


Esta reacción es un ejemplo de un método general de polimerización de oxiranos o epóxidos y un esquema general es:



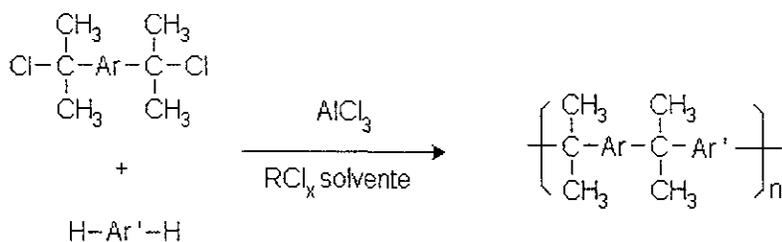
Copoliéteres aromáticos-alifáticos

En la búsqueda de nuevas rutas de síntesis para PPO, se polimerizó p-benzoquinona en calentamiento y con descomposición inducida por luz ultravioleta en tetrahidrofurano. Sin embargo en lugar una reacción por radicales libres para producir PPO, ocurre una copolimerización iónica 1:1 con el solvente:

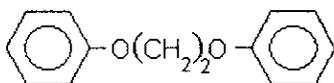


Esta reacción también ocurre con otros éteres cíclicos como 2,2-bis(clorometil)etóxido.

Otra forma más directa de sintetizar aril-alquil copolíéteres y estructuras análogas es por polcondensación tipo Friedel-Crafts de bis(cloropropil)arilos con compuestos aromáticos:

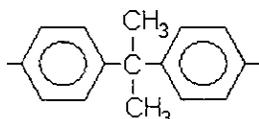
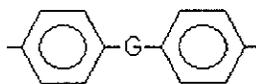


Ar es

m- ó p- C₆H₄

Ar' es:

Naftaleno

Donde G es: O, S, NH, CH₂

La reacción debe tener disponible un sustituyente donador de electrones en la posición adecuada en los Ar' para que el mecanismo de la sustitución electrofílica aromática sea operable, obviamente un grupo desactivador como: C=O ó SO₂ impide cualquier sustitución.

Las reacciones involucradas en las polimerizaciones del presente trabajo, como se verá más adelante, incluyen la síntesis de poliéteres por condensación en una reacción de tipo síntesis de Williamson, pero esta se lleva a cabo en los monómeros bifuncionales involucrados, los cuales son bisfenoles y dihalogenuros. En la siguiente figura se muestra un esquema general de la síntesis de Williamson.

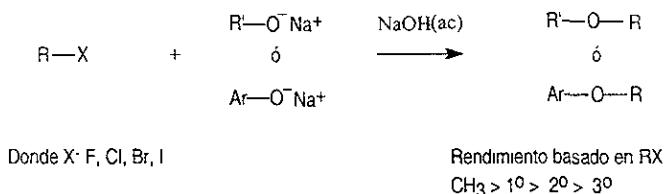


Figura 2.2

Síntesis de Williamson

Gran parte de la química de los fenoles es similar a la de los alcoholes, por tanto los fenoles pueden convertirse en éteres por reacción con haluros de alquilo en presencia de una base. Esta reacción ocurre en condiciones bastante suaves, puesto que los fenoles son mucho más ácidos que los alcoholes, por lo tanto los iones fenóxido intermediarios se forman mucho más rápidamente que los iones alcóxido, la mecánica de la reacción es un desplazamiento $\text{S}_{\text{N}}2$ del ion haluro por ion alcóxido, el cual es un nucleófilo, o en otras palabras la sustitución nucleofílica de un ion alcóxido por un ion haluro. De este modo, la síntesis de poliéteres está sujeta a las restricciones normales de las reacciones $\text{S}_{\text{N}}2$.

Por otro lado el sustituyente del anillo aromático puede tener una fuerte influencia en la reacción favoreciéndola o perjudicándola, así por ejemplo, cuando el sustituyente en el anillo aromático que contiene el fenol es una imida, la cual es un activador moderado en dirección *orto* y *para*, da estabilidad al fenóxido intermediario en la reacción de formación de éteres.

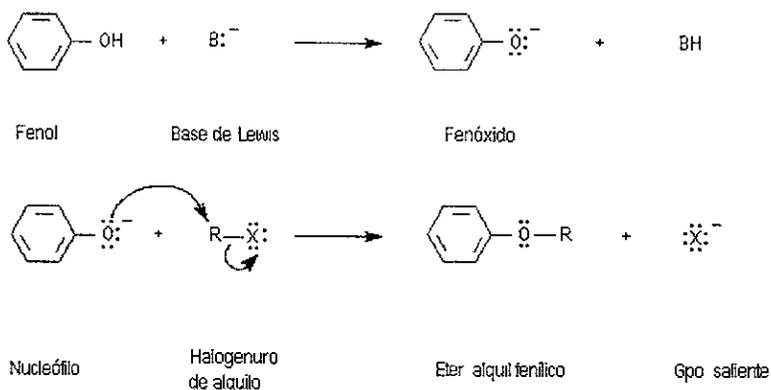
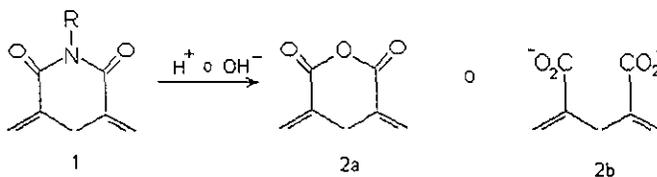


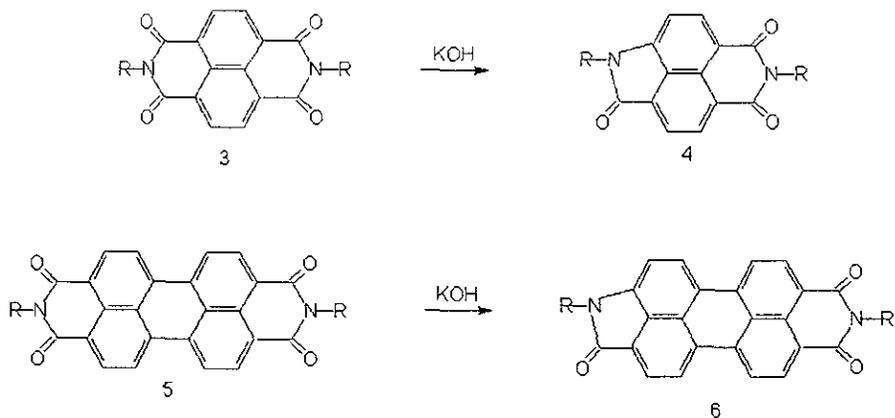
Figura 2.3

2.2.3 Reacción de contracción de anillo^{1,2,3,5}

Las imidas cíclicas de seis miembros con sustituyentes aromáticos, especie 1 en el esquema, son comúnmente vistas como especies químicamente inertes, fuertes agentes hidrolizantes como calor, ácido sulfúrico ó hidróxidos fuertes, son requeridos para su saponificación para producir 2a ó 2b.



Pero un camino de reacción completamente diferente se observa, bajo condiciones más suaves, con hidróxidos de metales alcalinos en alcohol, las bisimidas 3 y 5 reaccionan, como se muestra en el siguiente esquema:



En estas reacciones la pérdida de un carbonilo de una de la estructuras de las carboxiimidas forma la correspondiente lactamimida (4 y 6) por contracción de anillo.

Cualquiera de las dos reacciones anteriores en *ter*-butanol con KOH produce la correspondiente lactamimida en solo pequeñas proporciones como subproducto. Sin embargo, en etanol y especialmente en metanol la reacción de contracción de anillo es el camino dominante de reacción. Además la adición de dimetilsulfóxido (DMSO), incrementa el rendimiento y disminuye el tiempo de reacción, así las lactamimidas 4 y 6 descritas en el esquema, de las cuales solo unos cuantos derivados se conocen,⁽²⁾ son obtenidas con altos rendimientos, y solo se forman trazas de productos hidrolizados.

La reacción de anillo procede muy fácilmente cuando el sustituyente R- es un aromático, pero es más difícil cuando R = alifático. Así en bisimidas que contienen ambos aril y alifático la contracción del anillo con el sustituyente aromático es favorecida. En ambas lactamimidas (4 y 6) solo una de las imidas es transformada en lactama, dejando la segunda sin cambio alguno aun bajo las condiciones más vigorosas. Evidentemente la segunda unidad de imida es esencial para que ocurra la reacción. De acuerdo con esta conclusión se encontró que en una monoimida 1 no ocurre la contracción de anillo.

Lactamaimidas 4 y 6 encuentran el equilibrio, después de un ataque de OH^- , en la presencia de grandes excesos de hidróxidos alcalinos en alcoholes para formar sales rojo-naranja y azules en donde se abre el anillo de la lactama en una hidrólisis (especie 7).



El mecanismo de reacción se propuso recientemente⁽³⁾. Esta reacción involucra dos pasos el primero es la pérdida de un grupo carbonilo en el anillo de 6 miembros de una de las imidas, la segunda etapa es el cierre del anillo o ciclización.

El primer paso de la reacción se inicia por la adición de un hidróxilo OH^- a uno de los carbonilos de los grupos imidas, figura 2.4, donde se lleva a cabo la contracción de anillo formando la lactama seguida de una descarboxilación. En este paso, el grupo carbonilo adyacente, posiblemente después de un ataque de otro OH^- , puede funcionar como una base intramolecular aceptando el protón de él ácido carboxílico formado.

Posteriormente el producto descarboxilado se oxida a la lactama aromática. Seguramente, la presencia de aire es suficiente para llevar a cabo la oxidación, pero es posible que el cosolvente DMSO este involucrado.

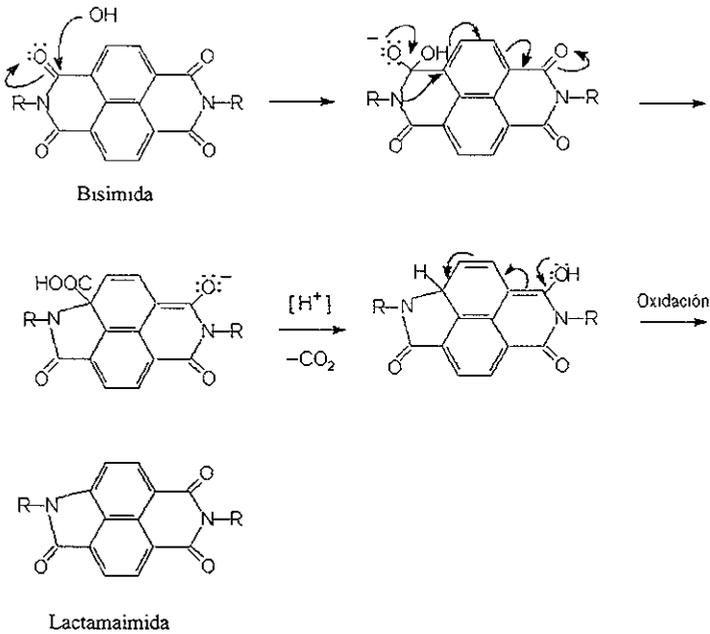


Figura 2.4

La permanencia de en medio básico provoca que ocurra una hidrólisis el anillo de la lactamaimida formando un amino-ácido intermediario 7.

La segunda etapa de esta reacción, figura 2.5, consiste en la ciclización o cierre de anillo en medio ácido del amino-ácido formado, la cual consiste en el ataque del par de electrones no compartidos del nitrógeno al carbonilo vecino, seguido de una deshidratación, dando lugar a la formación de la lactamaimida.

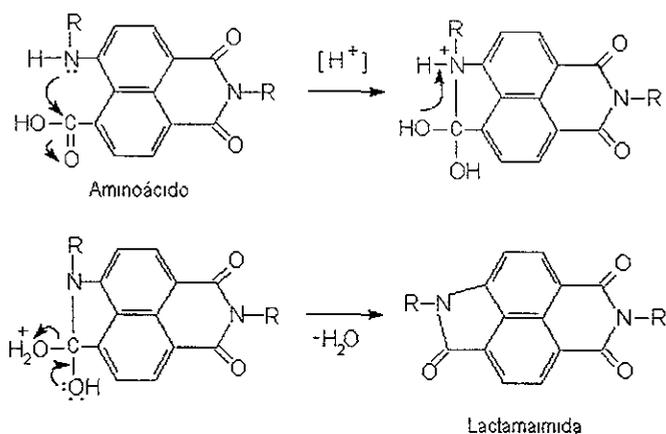


Figura 2.5

Experimentos preliminares⁽³⁾ muestran que esta reacción puede ser extendida a otras bisimidias y parece ser una reacción general.

La lactamamida de naftaleno 4, absorbe en la región visible del espectro de UV con bandas significativamente recorridas a longitudes de onda mayores comparada con los tonos amarillos que muestran las bisimidias de naftaleno 3. En el estado sólido el compuesto 6 exhibe una fuerte fluorescencia (rendimiento cuántico > 80 %). Una absorción característica del UV visible muestran las lactamimidias en el rango de 430 a 439 nm. La fotoestabilidad del compuesto 4 es considerable, lo que supone que estos compuestos pueden ser aplicados como nuevos materiales para colorantes láser y otras aplicaciones fluorescentes.

2.3 LUMINISCENCIA ¹³

2.3.1 Interacción de la luz con la materia

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

$$\nu = c/\lambda \quad \text{donde } c \text{ es la cte. de la velocidad de la luz } \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$$

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

La absorción de energía debe ocurrir en unidades enteras llamadas quantums. La relación energía-quantum está expresada por:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad \text{donde } h \text{ es la cte. de Plank } 6.62 \cdot 10^{-27} \text{ erg*s}$$

Cada molécula posee una serie de niveles energéticos 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 (quantum) en forma de luz, cuya energía sea exactamente igual a la diferencia de los dos niveles energéticos en la figura 2.3.1, se ilustran los niveles de energía potencial para una molécula diatómica, y 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 triplete y singulete radica en el espín del electrón. Todos los electrones poseen un espín (s) igual a $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. Es común utilizar la designación con flechas para el espín ($\downarrow\uparrow$).

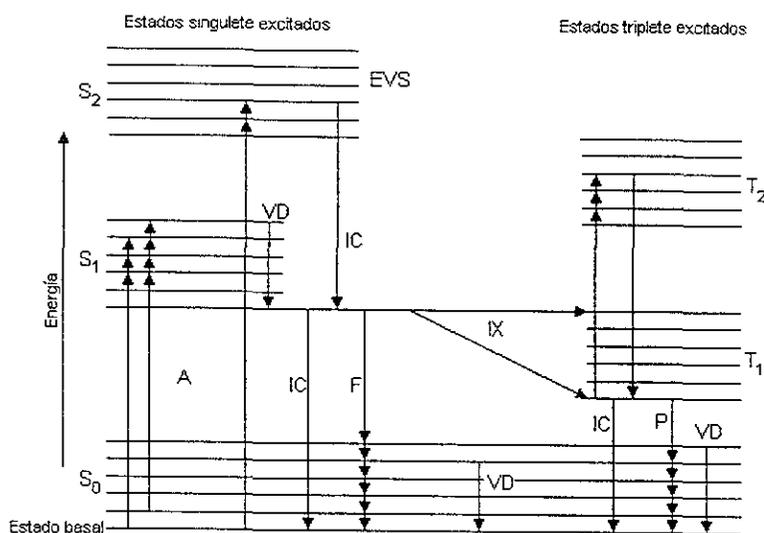


Figura 2.3.1 Diagrama esquemático de los niveles de energía de una molécula.

Estados electrónicos:

S₀: Estado basal de singlete

S₁: Primer estado excitado de singlete.

S₂: Segundo estado excitado de singlete

T₁: Primer estado excitado de triplete.

T₂: Segundo estado excitado de triplete.

EVS: Estados vibratoriales excitados.

Transiciones electrónicas:

A: Absorción hacia estados excitados.

VD: Desactivación o relajación vibracional.

IC: Conversión interna.

F: Fluorescencia.

IX: Cruce de intersistemas.

P: Fosforescencia.

Tiempo de vida (seg.)

10^{15}

10^{-13} a 10^{-11}

10^{-13} a 10^{-11}

10^{-8}

10^{-8} a 10^{-7}

10^{-4} a minutos

Una molécula poliatómica generalmente posee en su estado basal S_0 un número par de electrones con espines apareados. Esto significa que los electrones están 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 con el espín por la siguiente ecuación:

$$M = 2S + 1$$

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 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 y a éste estado electrónico se le llama triplete.

Cuando la molécula es excitada, 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 las moléculas del entorno (disolvente), el electrón retorna al estado basal con emisión de un fotón; este mecanismo es llamado fluorescencia. Debido a que algo de energía es perdida en este proceso, la energía emitida durante la fluorescencia es de una longitud de onda mayor que la longitud de onda de la energía absorbida.

El mecanismo explica la observación de que la fluorescencia tiene lugar a frecuencia inferior que la luz incidente: la emisión de radiación se produce después de haber cedido alguna energía de vibración al entorno. Los tonos naranja y verdes vivos de los tintes fluorescentes son una manifestación clara de este efecto: absorben en el ultravioleta y en el azul y emiten en el visible.

El fenómeno de la *fosforescencia* involucra un cruce de sistemas o transición del estado de singulete al estado triplete. El estado de triplete es el resultado del cambio de espín de electrón. La transición del estado basal al estado de triplete es una transición altamente improbable (transición prohibida). La conversión interna del estado singulete al estado triplete (inversión de un espín electrónico) es más probable ya que la energía del menor estado vibracional del

triplete es menor al del menor estado vibracional de singulete. 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 puede ocurrir y es llamado retardo de la fluorescencia). Los tiempos de transición observados en la fosforescencia se encuentran entre los 10^{-4} y 10 seg. Esta es la característica más destacada de la fosforescencia: la emisión continua 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 por desactivación por radiación y sólo las moléculas que se encuentren disueltas en un medio muy rígido pueden fosforecer.

2.3.2 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 es llamada *fotoluminiscencia*. 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 *quimioluminiscencia*; la *bioluminiscencia* es la emisión de la luz por los organismos.

Otros tipos de luminiscencia son: *catodoluminiscencia* liberación de energía por exposición a los rayos catódicos; la *termoluminiscencia* ocurre cuando ciertos materiales en altos niveles vibracionales emiten luz al ser expuestos a calentamiento; *electroluminiscencia* es la emisión de la luz que se produce mediante el paso de corrientes eléctricas a través de los materiales.

2.3.3 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 y que tienen una mayor longitud de onda 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) que la absorbida, esta es llamada fluorescencia anti-Stokes y frecuentemente se presenta en gases a bajas presiones y altas temperaturas.

Si un electrón es excitado por la absorción de energía de un fotón hacia niveles vibracionales mayores, sin que exista transición electrónica, la energía es conservada en su totalidad y se emite un fotón 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.

2.3.4 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:

$$\Phi = \text{cantidad de cuanta emitida} / \text{cantidad de cuanta absorbida}$$

A altos valores de Φ , corresponde una gran fluorescencia del compuesto. Una molécula no fluorescente es aquella cuya eficiencia cuántica es cero o tan cerca a cero que no es medible.

Toda la energía absorbida por éstas 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 substancia cuya eficiencia es conocida: Se mide la fluorescencia de la substancia a determinar y se calcula con la siguiente relación:

$$\Phi_{\text{prob}} = \Phi_{\text{std}}(F_{\text{prob}}q_{\text{std}}A_{\text{std}} / F_{\text{std}}q_{\text{prob}}A_{\text{prob}})$$

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.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 ESPECTROSCOPIAS

Existen diferentes tipos de espectroscopías, sin embargo, para el presente proyecto las espectroscopías de interés son tres RMN, IR y UV.

Las espectroscopías tiene su fundamento en la interacción de energía radiante y la materia

3.1.1 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ^{14,15,17,18}

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), es una técnica en la cual se registran transiciones entre los niveles de energía del núcleo magnético en un campo magnético externo. La espectroscopia de RMN involucra la absorción de la energía de radiación electromagnética en la región de radio-frecuencia para una muestra situada en un campo magnético externo. La absorción es una función de las propiedades magnéticas de algunos núcleos atómicos de la molécula. Un esquema de la absorción de energía de radio-frecuencia contra un campo magnético externo, es lo que se observa en un espectro de RMN.

Según la mecánica cuántica, los núcleos de los átomos pueden ser de dos tipos, con giro y sin giro (espín). El giro de cada molécula cargada genera un momento magnético a lo largo del eje de giro, actuando de forma similar a dos pequeños imanes, de estos núcleos los de mayor interés son del hidrogeno ^1H y carbono ^{13}C . En la técnica de RMN el campo magnético externo se logra mediante el uso de imanes permanentes en forma de herradura o bien, por medio de electroimanes. Cuando un protón es sometido a un campo magnético

externo, el momento magnético de estos puede alinearse con o en contra del campo magnético externo.

La posición en la que el protón esta más estable es cuando esta orientado en el mismo sentido que el campo y en la orientación en contra, el momento magnético de protón se encuentra en sentido opuesto al campo externo.

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, 1,2,3...); 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 ésta última categoría y no poseen señal de RMN. Muchos núcleos tienen un número de espín igual a $I = \frac{1}{2}$ y estos son los de mayor interés (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , etc.).

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 de interés ($I=\frac{1}{2}$) están distribuidos en dos niveles energéticos, con un ligero exceso de población en el menor estado energético.

El protón puede pasar del nivel de menor energía al de mayor energía mediante la absorción de una cuanta de energía ($h\nu$) dentro de un campo magnético de una fuerza H_0 . La ecuación fundamental de RMN que correlaciona la frecuencia con la fuerza del campo magnético 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. γ se llama constante giromagnética y es una relación nuclear fundamental.

La energía necesaria para invertir un protón depende de la intensidad del campo magnético externo, a mayor intensidad de éste, mayor será la tendencia de permanecer alineado con él, y por lo tanto, será mayor la frecuencia de radiación necesaria para la inversión.

Se dice que existen absorciones de campo bajo cuando el espín se invierte con facilidad, lo cual implica baja energía de campo magnético, es decir, a la izquierda del espectro.

El campo alto del espectro se encuentra en la parte derecha del mismo e implica mayor energía para la inversión del protón.

Para poder hacer un análisis cualitativo en un espectro de RMN es necesario utilizar una referencia, siendo esta el tetrametil-silano (TMS) que absorbe muy a la derecha del espectro a diferencia de la mayoría de las moléculas orgánicas (asignándose el valor de 0 al TMS).

La diferencia de posiciones entre el TMS un protón en particular se denomina *desplazamiento químico*, cuando se expresa en Hertz, es proporcional a la fuerza del campo magnético externo. Como los espectrómetros que suelen emplearse tienen fuerzas de campo magnético variables, conviene expresar los desplazamientos químicos de una forma que sea independiente de la fuerza del campo externo. Esto se logra al dividir el desplazamiento químico entre la frecuencia del espectrómetro, como el numerador y el denominador de la fracción ambos expresados en unidades de frecuencia (Hz). Como los desplazamientos químicos siempre son muy pequeños en comparación de la fuerza total del campo, conviene expresar las fracciones en unidades de partes por millón (ppm).

$$\delta = (\text{desplazamiento observado respecto al TMS en Hz}) \cdot 10^6 / (\text{frecuencias operantes del instrumento en Hz})$$

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 suele ser descrito como el acoplamiento indirecto del espín del protón a través de los electrones de enlace. Brevemente, ocurre debido a que los electrones del enlace tienen la misma tendencia a acoplar su espín con 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 tres enlaces no son importantes a menos que se trate de sistemas con enlaces deslocalizados como anillos aromáticos o sistemas insaturados.

Supóngase que hay dos protones adyacentes en diferentes ambientes químicos ($R_1R_2CH^1CH^2R_3R_4$). 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 3.1). Las diferencias en la frecuencia entre los componentes de los picos 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 .

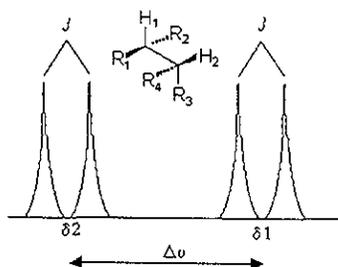


Figura 3.1 Acoplamiento espín-espín entre dos protones de diferentes ambientes químicos.

Ahora consideremos el caso de un compuesto del tipo $R_1R_2CH^1-CH_2^2-CR_3R_4R_5$ (figura 3.2).

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 el caso anterior y se observa un doblete simétrico. El protón H^1 se acopla con los dos protones de H^2 , pero éstos desdoblan la señal en un triplete, debido a que existen 3 combinaciones diferentes para los espines de los protones H^2 (figura 3.3). Como hay dos 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.

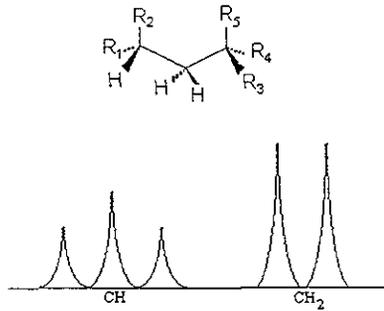


Figura 3.2 Acoplamiento espín-espín entre CH y CH₂ con ambientes químicos diferentes.

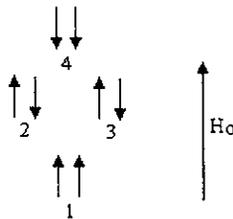


Figura 3.3 Niveles energéticos para 3 estados de espín del grupo CH₂.

En resumen las tres características principales de un espectro de RMN-H¹ son: desplazamientos químicos, intensidades de los picos y acoplamientos espín-espín. Con los desplazamientos químicos podemos saber el ambiente químico (y por lo tanto el tipo de grupos vecinos), con las intensidades (o 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.

Espectro de RMN

La manera mas adecuada de analizar una muestra de material por RMN, es manteniendo la frecuencia de la radiación constante y variar la intensidad de campo magnético: El espectro de RMN se logra obtener, cuando la energía necesaria para invertir el protón es igual a la energía de radiación, produciendo de esta forma absorciones en forma de señales. En otras palabras, un espectro de RMN es una representación gráfica de la energía que es absorbida contra la fuerza del campo magnético. El espectro de RMN muestra diferentes picos de absorción que reflejan diferencias en el ambiente de protones y que dan información acerca de la estructura molecular. Las partes que conforman un espectro de RMN son:

Número de señales: Indica cuantos protones diferentes existen en la molécula o muestra.

Posición de señales: indica el ambiente electrónico en el cual se encuentra el protón.

Intensidad de señales: Indica la cantidad de protones de cada tipo.

Desdoblamiento de una señal de varios picos: Muestra el entorno de un protón con respecto a otros electrones cercanos.

3.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo (IR) ^{15,16}

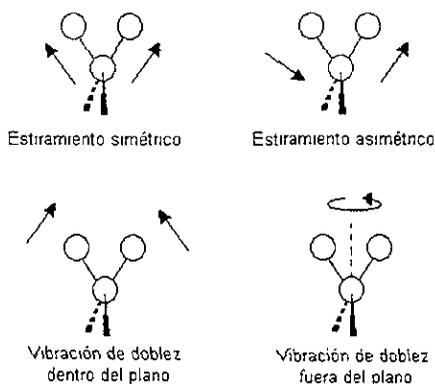
Actualmente la espectroscopia infrarroja es uno de los métodos mas utilizados en la investigación de estructuras poliméricas e identificación de grupos funcionales en moléculas orgánicas.

Cuando una luz infrarroja es pasada a través de un polímero, algunas de las frecuencias del haz son absorbidas y otras frecuencias transmitidas. Las transiciones involucradas en absorción infrarroja están asociadas con los cambios vibracionales que tiene la molécula.

Los diferentes enlaces presentes en polímeros (C-C, C=C, C-O, N-C, etc.) tienen diferentes frecuencias vibracionales. La presencia de estos enlaces pueden ser detectados por frecuencias características identificadas como bandas de absorción en el espectro infrarrojo, esto hace posible la identificación de los grupos funcionales en los compuestos de estudio.

Existen dos tipos generales de vibración molecular

- Vibración de alargamiento. Es un movimiento rítmico a lo largo de los ejes de enlace para los cuales la distancia interatómica crece o decrece.
- Vibración de flexión: Esta puede ser de dos maneras: a) un cambio en el ángulo de enlace entre enlaces de un átomo común, o b) el movimiento de un grupo de átomos, con respecto al resto de la molécula sin movimiento de los átomos en el grupo con respecto al otro.



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

Las bandas encontradas con mayor frecuencia en el espectro de IR son los referentes a los enlaces C-C y C-H. Las bandas por alargamiento C-C según su vibración pueden aparecer entre 1500 y 1650 cm^{-1} , para enlaces aromáticos en 1650 cm^{-1} , para dobles enlaces (sp^2) desplazados hacia 1600 cm^{-1} por conjugación y en 2100 cm^{-1} para triples enlaces (sp). Sin embargo, estas bandas no son confiables ya que pueden desaparecer por completo en

alquinos y alquenos sustituidos mas o menos simétricamente; porque las vibraciones no ocasionan modificación del momento dipolar esencialmente en la absorción infrarroja.

Para anillos aromáticos la flexión fuera del plano C-H resulta en absorción intensa en la región entre 675-870 cm^{-1} , dependiendo del número y ubicación de los sustituyentes:

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

Se puede observar que la máxima absorción alifática es de intensidad máxima a frecuencias mayores y esta ausente por debajo de 900 cm^{-1} , en cambio la absorción aromática es intensa a frecuencias menores entre 650-900 cm^{-1} , así mismo, presentan alargamientos C-H en el plano de la región 1000-1100 cm^{-1} .

En general los grupos funcionales dentro de una molécula presentan rasgos de frecuencia característicos como se muestra en la tabla siguiente:

Enlace	Tipo de compuesto	Rango de frecuencia cm^{-1}
C-H	Alcanos	2850-2960 1350-1470
C-H	Alquenos	3020-3080(m) 675-1000
C-H	Anillos aromáticos	3000-3100(m) 675-870
C-H	Alquinos	3300
C=C	Alquenos	1640-1680(v)
C \equiv C	Alquinos	2100-2260(v)

C---C	Anillos aromáticos	1500,1600(v)
C-O	Alcoholes, éteres, ac. carboxílicos, ésteres	1080-1300
C=O	Aldehídos, cetonas, ac. carboxílicos, ésteres	1690-1760
O-H	Alcoholes primarios, fenoles	3610-3640(v)
	Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles	3200-3600(ancha)
	Ac. carboxílicos	2500-3000(ancha)
N-H	Aminas	3300-3500(ancha)
C-N	Aminas	1180-1360

Todas las bandas intensas, salvo las marcadas: m, moderada; d, débil; v, variable.

3.1.3 Espectroscopía de Ultravioleta (UV) ^{14,15}

Los espectrómetros para el ultravioleta de uso común miden la absorción de la luz por las moléculas en la región visible y ultravioleta "cercana", es decir, en el rango de 200-750 nm. Esta luz es de frecuencia mayor (y de más energía) que la infrarroja y, cuando es absorbida por una molécula, produce cambios en estados electrónicos que requieren más energía.

En una transición con un nivel electrónico más alto, una molécula puede ir desde cualquiera de varios subniveles, correspondientes a diversos estados vibracionales y rotacionales, hacia cualquiera de varios otros subniveles: el resultado es la observación de bandas anchas de absorción ultravioleta. En comparación con un espectro de infrarrojo que muestra muchos picos muy marcados, un ultravioleta típico sólo indica pocas bandas anchas. Dicho espectro puede describirse convenientemente en función de la posición del máximo de la banda (λ_{max}) y de la intensidad de dicha absorción (ϵ_{max} coeficiente de extinción)

Cuando se dice que una molécula esta elevada a un nivel electrónico superior, indicamos el cambio de un electrón de un orbital a otro de mayor energía. Esta electrón puede ser σ , π ó n (no enlazante, uno de un par no compartido). Un electrón σ está firmemente sujeto, por lo que se necesita mucha energía para excitarlo. Así las excitaciones que aparecen en el espectro ultravioleta (cercano) corresponden, a los electrones π y n , donde estos solo alcanzan a manifestarse en los saltos a los estados excitados más bajos, los más estables.

En comparación con el espectro infrarrojo, el ultravioleta no se emplea fundamentalmente para demostrar la presencia de grupos funcionales individuales, sino más bien para establecer relaciones entre ellos, principalmente conjugación entre dos más dobles enlaces, o triples, carbono-carbono, carbono-oxígeno, o incluso puede revelar la presencia de anillos aromáticos. Además, puede revelar el número y ubicación de sustituyentes unidos a los carbonos del sistema conjugado.

3.1.4. Espectrofluorimetría ^{14,13}

Los componentes de los instrumentos que miden la fotoluminiscencia son similares a los que se encuentran en los espectrómetros y espectrofotómetros de UV, a continuación se da una breve explicación de su funcionamiento.

El haz de la fuente pasa primero a través de un filtro de excitación o monocromador, el cual transmite la radiación que excita la muestra. La fluorescencia se propaga de la muestra a todas las direcciones pero es más conveniente observarla en los ángulos correctos según el haz excitatriz; todos los demás ángulos pueden causar ruido en las mediciones de la intensidad. Posteriormente la radiación emitida se encuentra con un detector fotoeléctrico después de haber pasado a través de un segundo filtro o monocromador que aísla el pico de fluorescencia para la medición. Un segundo haz de referencia pasa a través de un atenuador donde se reduce su intensidad a una comparable a la de la radiación fluorescente. Las

señales provenientes del haz de referencia y del fotomultiplicador de la muestra son introducidos entonces en un amplificador diferencial y finalmente las lecturas se despliegan.

Existen muchas variedades de fluorímetros y espectrofluorímetros. Los fluorímetros son análogos a los fotómetros de absorción en que los filtros son empleados para restringir la longitud de onda del haz de excitación y de emisión. Los espectrofluorímetros son de dos tipos. El primer tipo emplea un filtro para limitar la radiación de excitación y un prisma monocromático para aislar el pico del espectro de fluorescencia.

El segundo tipo de espectrofotómetros son instrumentos más sofisticados equipados con dos monocromadores; uno de ellos permite la variación de la longitud de onda de la excitación y el otro permite la derivación del espectro de emisión fluorescente.

La selectividad proveída por los espectrofluorímetros es de gran importancia para investigaciones relacionadas con características estructurales y electrónicas de moléculas y es valioso tanto para análisis cuantitativo y como cualitativo

Debe tomarse en cuenta que los espectros de emisión pueden variar de un instrumento a otro ya que las lecturas no solo dependen de la intensidad de la fluorescencia también de la fuente de radiación, el monocromador y detector, consecuentemente esto puede variar la longitud de onda de las lecturas, aunque los instrumentos más sofisticados muestran directamente un espectro corregido con algunos métodos que se han desarrollado.

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 emitida. 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 físicas y químicas. El estado excitado posee diferente geometría, con diferentes distancias interatómicas y diferentes momentos dipolares; por ejemplo enormes cambios de la acidez pueden resultar de llevar a la molécula al estado excitado. Por lo tanto es importante tener en cuenta estos factores que afectan la fluorescencia de un compuesto durante las mediciones de la luminiscencia.

Los cambios químicos pueden interferir con las mediciones de la fluorescencia, ya que pueden ocurrir cambios en la estructura química resultado de la fotoexcitación. Por ejemplo la molécula de 9,10-dihidroxiantraceno pierde un protón cuando se excita al singulete; y el ion resultante es fácilmente oxidado al aldehído.

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 adsorción 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 primer estado vibracional o del estado a la que la molécula fue originalmente excitado. El máximo de fluorescencia permanecerá en la misma

longitud de onda, independientemente de la longitud de onda 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 emisión. Esta es llamada constante de Stokes (DS) e indica la energía disipada durante el tiempo de vida del estado excitado previo al retorno al estado basal y esta dada por:

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

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

3.2 TÉCNICAS TÉRMICAS ^{19,20}

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

Los siguientes tipos de análisis térmicos son las técnicas mas comúnmente usadas:

a) Métodos estáticos asociados con el cambio de peso.

- Determinación isobárica con el cambio de peso.
- Determinación isotérmica del cambio de peso.

b) Métodos dinámicos asociados con el cambio peso.

- Termogravimetría (TGA).
- Termogravimetría derivativa (DTG)

c) Métodos asociados con el cambio de energía.

- Análisis de curvas de calentamiento.
- Análisis de las curvas de velocidad de calentamiento.
- Análisis de las curvas inversas de la velocidad de calentamiento.
- Análisis térmico diferencial.
- Análisis térmico diferencial derivativo.
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

d) Métodos asociados con la liberación de compuestos volátiles.

- Detección de gas liberado (EGD).
- Análisis de gas liberado (EGA).

3.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es un método dinámico en la cual la pérdida de peso de una muestra (w) es medida continuamente en dos formas:

- a) Como función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante.
- b) Como una función del tiempo (t) a una temperatura constante (isotérmica o termogravimetría estática).

Un instrumento para TGA típico consiste en los siguientes componentes: a) balanza, b) horno, c) Controlador o programador de temperatura, d) salida o registrador.

El detalle específico de cada uno de los componentes depende de la aplicación en particular que sea requerida. Por ejemplo los tipos de hornos se pueden obtener para ser operados hasta 2400°C o más y estos pueden emplear aire, gases inertes, vacío e incluso atmósferas corrosivas. Las balanzas pueden tener sensibilidad desde 0.02 mg hasta 100 g.

En química de polímeros, la termogravimetría es aplicada principalmente al estudio de la degradación térmica de los polímeros (cinéticas y mecánicas); estabilidad térmica de muestras poliméricas; degradación oxidativa; reacciones en estado sólido; determinación de humedad, compuestos volátiles y cenizas; adsorción, absorción y procesos de desorción; composición de plásticos y compuestos; identificación de polímeros por análisis de termogramas.

3.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Con la gran variedad de instrumentos disponibles para DSC es difícil describir detalladamente un aparato de DSC, pero los componentes típicos que poseen son :

a) Horno o aparato de calentamiento, b) Un contenedor de muestras, c) Amplificador, d) Detector de temperatura diferencial, e) Programador de temperatura, f) mecanismo de registro, g) Un dispositivo para mantener la atmósfera en el horno y contenedor de muestras.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica en la cual se registra la energía necesaria para establecer en cero la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia contra cada tiempo o temperatura, las dos especies son sujetas a condiciones idénticas de temperatura, ya sea en un ambiente caliente o frío, a velocidad controlada.

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

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

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

3.3. DETERMINACIÓN DE PESO MOLECULAR

3.3.1. Cromatografía por permeación en gel ¹⁹

La cromatografía por permeación en gel (GPC) ha encontrado una gran aceptación en el campo de los polímeros desde su descubrimiento en 1961. El proceso consiste en lo siguiente. La separación toma lugar en una columna cromatografica llena con cuentas de "gel" rígido y poroso; poliestireno poroso y vidrio poroso son los materiales más usados. Los poros de estos geles son del tamaño aproximado de las dimensión de las moléculas del polímero.

Una muestra de una solución diluida de polímero es introducido en un flujo de disolvente a través de la columna. Cuando el flujo de moléculas de polímero disueltas pasan a través de las porosidades de las cuentas, estas se pueden difundir dentro de la estructura interna del poro del gel y estas se extienden dependiendo de su tamaño y de la distribución del tamaño de poro en el gel. Moléculas grandes solo pueden penetrar en una pequeña fracción de la fracción interna del gel, o estas son completamente rechazadas; las moléculas pequeñas de polímero penetran en una fracción más grande.

Consecuentemente las especies del mismo polímero son arrastradas en la columna en orden según su peso molecular.

Una teoría completa que relacione tiempos de retención o volúmenes en función del peso molecular, no se dispone aun. Así para una columna o arreglo de columnas específicas son calibradas empíricamente para obtener una relación, la cual es una gráfica de cantidad de soluto *versus* volumen de retención, este es conocido como cromatograma, el cual puede ser convertido en una curva de distribución de peso molecular.

Como en todos los procesos de cromatografía, la banda del soluto emergiendo de la columna es afectada por numerosos procesos, incluyendo contribuciones del aparato, el

flujo de la solución a través de la columna empacada de partículas de gel, y del proceso de permeación en sí mismo.

La cromatografía por permeación en gel ha sido extremadamente valiosa tanto para analítica como para trabajos con una gran variedad de sistemas que van desde pesos moleculares bajos a muy altos. El método se puede aplicar a una amplia variedad de disolventes y de polímeros, dependiendo del tipo de gel usado. Con gel de poliestireno, se pueden usar polímeros relativamente poco polares con disolventes como tetrahidrofurano, tolueno o o-diclorobenceno (para altas temperaturas), con geles porosos.

Unos cuantos miligramos de muestra son suficientes para trabajos analíticos, y la determinación es completa en 2 o 4 horas en casos típicos. los resultados de cuidadosas cromatografías de GPC de distribuciones de peso molecular concuerdan muy bien con los resultados de otras técnicas.

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se realizó en el laboratorio de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM).

El avance de las reacciones, se monitoreó por medio de Espectroscopía de Infrarrojo (IR) y/o placas cromatográficas, según el caso.

En cada una de las etapas de la ruta de síntesis se verificó que el producto obtenido sea el deseado, utilizando distintas técnicas de caracterización para este fin, además se utilizaron otras técnicas para la determinación de algunas de las propiedades de los polímeros sintetizados. En resumen las técnicas de caracterización utilizadas fueron:

- Resonancia Magnética Nuclear (RMN- H^1 y C^{13}).
- Espectroscopía de Infrarrojo (IR).
- Espectroscopía de Ultravioleta (UV).
- Espectrofluorimetría
- Técnicas térmicas DSC y TGA.
- Cromatografía de permeación en gel (GPC).

Al final del presente capítulo (sección 4.5 Caracterizaciones) se detallan los procedimientos así como los modelos de los aparatos utilizados para la caracterización de las sustancias involucradas.

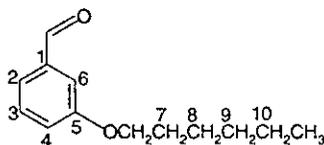
MATERIAS PRIMAS

Todos los reactivos se usaron tal como se recibieron de Aldrich.

4.1 SÍNTESIS DE MONÓMEROS

4.1.1 Síntesis de 3-hexiloxi-benzaldehído (2).

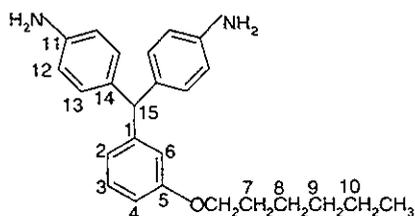
Se mezcla 3-hidroxi-benzaldehído (1) (5.0g, 41mmol), con bromuro de n-hexano (6.75g 40.9mmol) y K_2CO_3 (11.3g 82 mmol) son disueltos en 50 ml de N-metilpirrolidiona (NMP). La mezcla de reacción se pone a agitar y a calentar a $70^\circ C$ durante aproximadamente 20 hrs. La mezcla de reacción posteriormente se pone en agua ligeramente básica y el producto se extrae con cloroformo, una vez extraído el producto se le agrega $MgSO_4$ para secar el producto, después se filtra, el solvente se evapora y el residuo se destila al vacío b.p.= $125^\circ C/0.1mmHg$. Rendimiento: 40 %. 1H -NMR ($CDCl_3$) 9.78 (s, 1H, CHO), 7.26-7.24 (m, 2H, H^3 , H^6), 7.18 (m, 1H, H^2), 6.99-6.96 (m, 1H, H^4), 3.85 (t, 2H, $J=6.6$ Hz, OCH_2), 2.00-1.90 (m, 2H, H^7), 1.70-1.62 (m, 2H, H^8), 1.38-1.30 (m, 2H, H^9), 1.26-1.15 (m, 2H, H^{10}), 0.77 (t, 3H, $J=0.66Hz$, CH_3), ^{13}C -NMR ($CDCl_3$), 190.7 (CHO), 159.5 (C^5), 137.7 (C^1), 129.6 (C^3), 122.7 (C^2), 121.3 (C^4), 112.5 (C^6), 67.7 (OCH_2), 31.3 (C_7), 28.9 (C^8), 25.5 (C^9), 22.4 (C^{10}), 13.8 (CH_3), 29.0 (C^8), 26.5 (C^9), 23.3 (C^{10}), 14.2 (CH_3).



4.1.2 Síntesis de 4,4'-diamino-3''-hexiloxi trifenilmetano (3).

El compuesto 2, (4.6g 22.3 mmol) anilina (12g, 129 mmol) y clorhidrato de anilina (0.4g) se ponen a reaccionar, con atmósfera inerte de nitrógeno a 120°C durante 5 hrs. La reacción se le dio seguimiento con IR, verificando el termino de la reacción en el espectro de IR con la desaparición del pico característico del aldehído en $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ (ver apéndice), una vez terminada la reacción, se destila al vacío para eliminar el exceso de anilina.

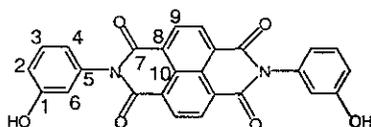
Después el producto crudo obtenido se separa por cromatografía en columna de SiO_2 , usando como eluyente (fase móvil) una mezcla de tolueno-acetona, hasta obtener un aceite incoloro a este se le evaporan los disolventes y se seca al vacío. Rendimiento 48 % $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 +acetone- d_6) 7.60-7.30 (m, 5H, H^{13} , H^3), 7.20-6.80 (m, 7H, H^{12} , H^4 , H^6 , H^2), 5.85 (s, 1H, H^{15}), 4.42 (s, 4H, NH_2), 4.40 (t, 2H, $J=6.6\text{ Hz}$, OCH_2), 2.42-2.40 (m, 2H, H^7), 2.10-2.00 (m, 2H, H^8), 1.80-1.70 (m, 2H, H^9), 1.70-1.60 (m, 2H, H^{10}), 1.20 (t, 3H, $J=6.6\text{ Hz}$, CH_3) $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 +acetone- d_6), 160.3 (C^5), 150.0 (C^{11}), 140.3 (C^1), 131.0 (C^3), 130.7, (C^{13}), 128.0 (C^{14}), 120.7 (C^{12}), 116.7, 115.5, 112.8 (C^4 , C^6 , C^2), 68.5 (OCH_2), 56.6 (C^{15}), 32.4 (C^7),



4.1.3 Síntesis de N,N'-Bis(3-hidroxi-fenil)-1,8,4,5-naftalenotetracarboxílico bisimida (5)

El dianhídrido (4) (2 g, 7.5 mmol) y 3-aminofenol (5.7 g 52.3 mmol) son mezclados en 50 ml de p-dioxano y puestos a reflujo por 24 hrs. a aproximadamente 100°C. El termino de la reacción se verifico por la desaparición de uno de los picos característicos del anhídrido en 1780 cm^{-1} (apéndice). Posteriormente se precipita en una solución diluida de HCl , se filtra y lava con abundante agua, El producto obtenido se seca al vacío y finalmente se recrystaliza en etilenglicol, resultando un precipitado amarillo. Punto de fusión $>300^\circ\text{C}$.

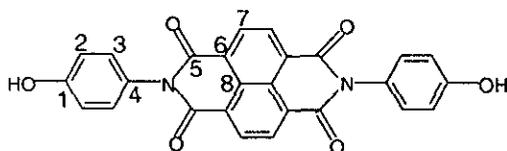
Rendimiento: 67 %. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) 9.70 (s, 2H, OH), 8.70 (s, 4H, H^9), 7.33 (t, 2H, H^3 , $J=8.4$ Hz), 6.95-6.80 (m, 6H, H^2 , H^6 , H^4), $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6), 162.8 (C^7), 158.0 (C^1), 136.2 (C^5), 130.4 (C^9), 129.9 (C^3), 126.4, 126.3 (C^8 , C^{10}), 119.5 (C^4), 116.1, 115.8 (C^6 , C^2).

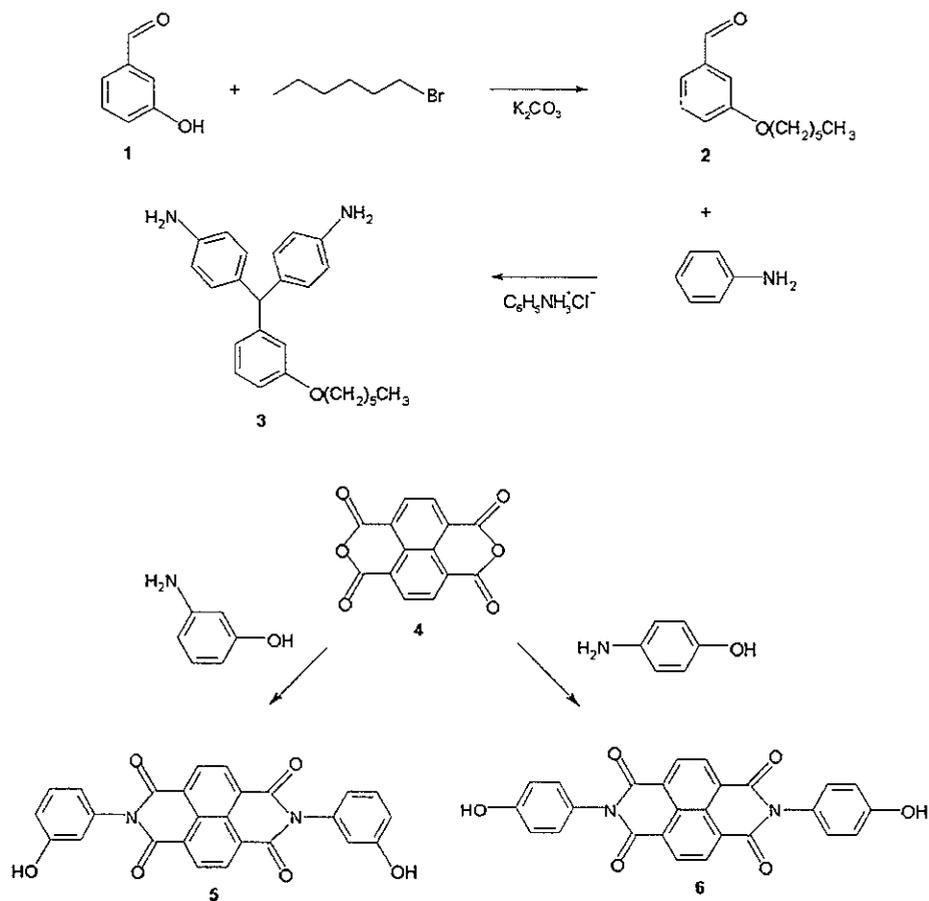


4.1.4 Síntesis de N,N' -Bis(4-hidroxifenil)-1,8,4,5-naftalenotetracarboxílico bisimida (6)

El monómero (6) se preparó de forma similar que el monómero (5) con el mismo dianhídrido (4) (2 g, 7.5 mmol) y 4-aminofenol (2 g, 18.3 mmol). A diferencia de la reacción anterior, no fue necesario agregar un exceso muy por arriba de la relación estequiometrica, ya que la posición *para*- del aminofenol favorece la reacción.

p.f. $>300^\circ\text{C}$, rendimiento: 78 %. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) 9.70 (s, 2H, OH), 8.65 (s, 4H, H^7), 7.25 (d, 4H, $J=8.7$ Hz, H^3), 7.06 (d, 4H, $J=8.7$ Hz, H^2). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6), 163.8 (C^5), 157.9 (C^1), 131.5 (C^7 , C^4), 129.4 (C^3), 127.2, 126.7 (C^8 , C^6), 115.9 (C^2)





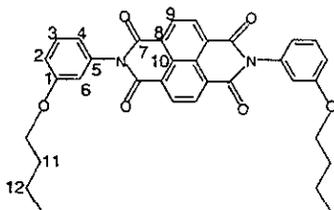
4.2 SÍNTESIS DE MODELOS

La síntesis de los modelos tuvo como finalidad, apoyo en la interpretación de los espectros de RMN de los poliéteres, así como la optimización de las condiciones de síntesis de los correspondientes polímeros.

4.2.1 Síntesis de

N,N'-Bis(3-n-butiloxifenil)-1,8,4,5- naftalenotetracarboxílico bisimida (7)

El compuesto 5 (0.15 g, 0.3 mmol), 4-bromobutano (0.2g, 1.5 mmol) y K_2CO_3 (0.2 g, 1.5 mmol) son mezclados en 20 ml de NMP a 70°C durante 6 hrs. Posteriormente la mezcla se precipita en *HCl* diluido, este se filtra y seca al vacío, después se purifica en cromatografía en columna de SiO_2 utilizando tolueno como fase móvil, finalmente se le evapora el disolvente se filtra y seca. p.f.: 284-286°C. Rendimiento: 78 %. 1H -NMR ($CDCl_3$) 8.80 (s, 4H, H⁹), 7.43 (t, 2H, J=8.4 Hz, H³), 7.03 (d, 2H, J=8.4 Hz, H²), 6.90-6.80 (m, 4H, H⁶, H⁴), 3.95 (t, 6H, J=6.6 Hz, OCH₂), 1.85-1.70 (m, 4H, H¹¹), 1.60-1.40 (m, 4H, H¹²), 1.00 (t, 6H, J=6.6 Hz, CH₃). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$), 162.8 (C⁷), 160.1 (C¹), 135.5 (C⁵), 131.3 (C⁹), 130.1 (C³), 127.1, 127.0 (C⁸, C¹⁰), 120.3, (C⁴), 115.6, 114.7 (C²,C⁶), 67.9 (OCH₂), 31.3 (C¹¹), 19.2 (C¹²), 13.8 (CH₃).

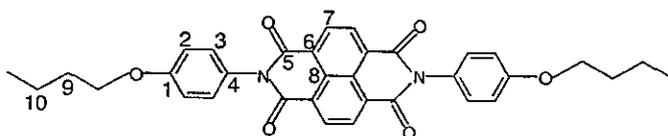


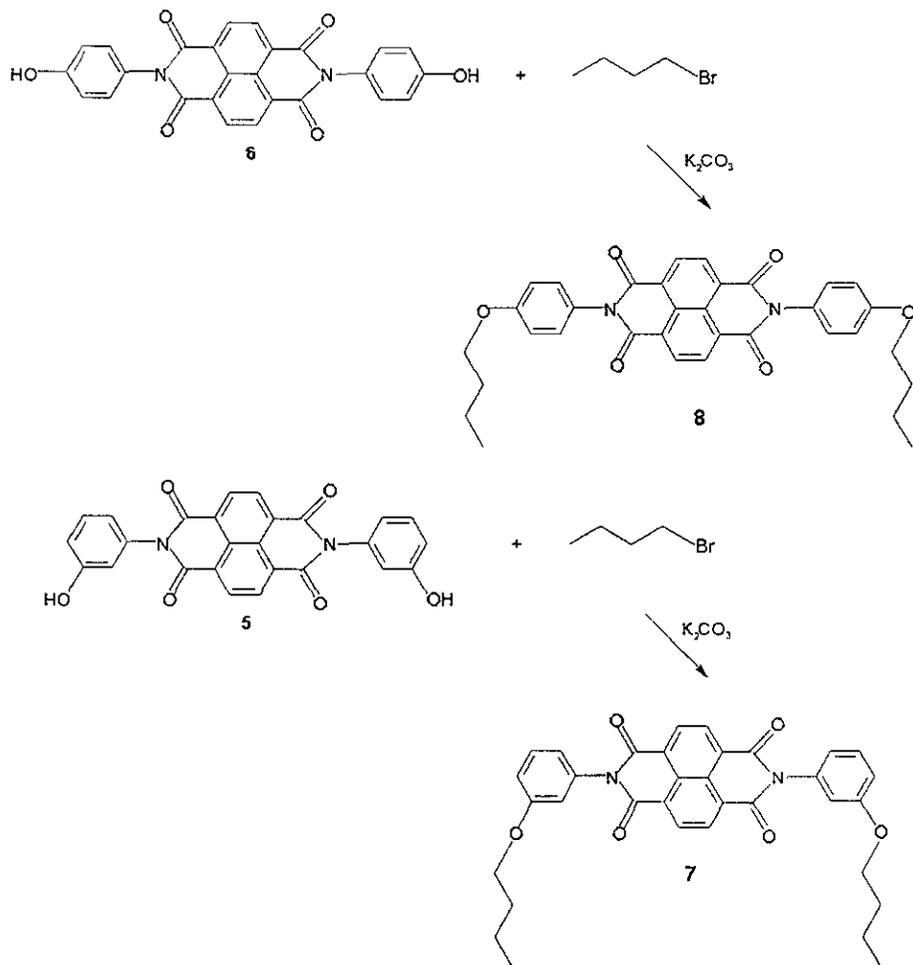
4.2.2 Síntesis de

N,N'-Bis(4-n-butiloxifenil)-1,8,4,5-naftalenotetracarboxílico bisimida (8).

El modelo **8** se preparó de forma similar que el compuesto **7**, utilizando bisfenol (0.5 g 1.1 mmol), 4-bromobutano (3 g, 22 mmol) y K_2CO_3 (1.2 g, 8.7 mmol) en 20 ml de NMP.

El producto de precipita en *HCl* diluido se filtra y seca al vacío, para posteriormente cristalizarlo en clorobenceno. p.f.: $> 300^\circ C$ Rendimiento: 75 %. 1H -NMR ($CDCl_3$) 8.82 (s, 4H, H^7), 7.23 (d, 4H, $J=8.7$ Hz, H^3), 7.07 (d, 4H, $J=8.7$ Hz, H^2), 4.04 (t, 4H, $J=6.3$ Hz, OCH_2), 1.85-1.75 (m, 4H, H^9), 1.60-1.45 (m, 4H, H^{10}), 1.00 (t, 6H, $J=7.3$ Hz, CH_3). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$), 163.2 (C^5), 159.6 (C^1), 131.5 (C^7 , C^4), 129.3 (C^3), 127.2, 126.7 (C^6 , C^8), 115.4 (C^2), 68.0 (OCH_2), 31.3 (C^9), 19.3 (C^{10}), 13.4 (CH_3).





4.3 POLIMERIZACIONES

Los polímeros **Poly-5** y **Poly-6** se prepararon de forma similar a los compuestos que se usaron como modelos (7 y 8), esto fue de la manera siguiente. Se mezclaron monómero 5 o

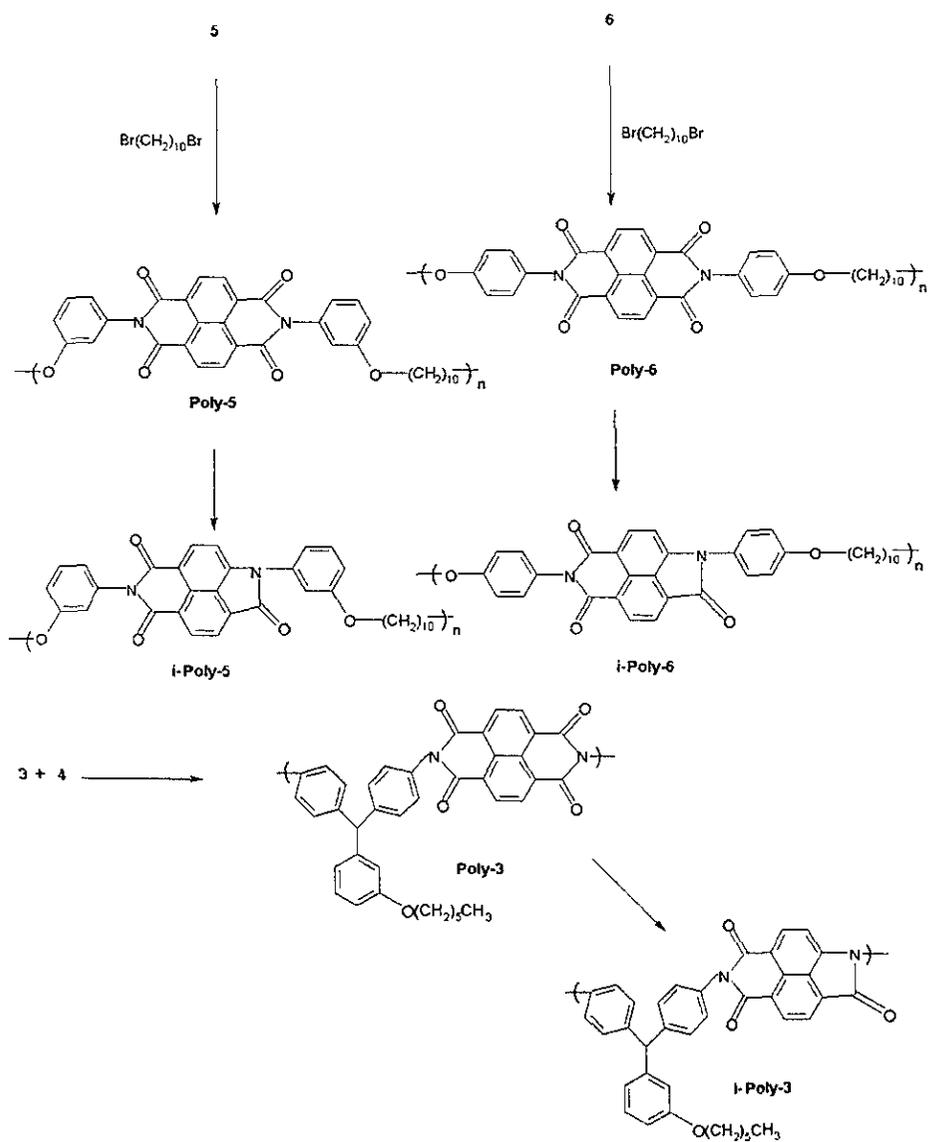
6 (4.5 g, 10 mmol), 1,10-dibromodecano y K_2CO_3 (4.15 g, 30 mmol) se mezclaron en 20 ml de NMP a reflujo y con trampa de humedad, durante aproximadamente 24 hrs a 90°C. Posteriormente el producto obtenido se precipito en metanol, se filtro y se seco al vacío hasta tener un peso constante.

El polímero **Poly-3** se preparo en un solo paso por policondensación a alta temperatura. Se mezclaron la diamina 3, (3.75g, 10 mmol), dianhídrido 4 (2.68g, 10 mmol) en 30 ml de o-diclorobenceno (o-DCB), a reflujo con una trampa Dean-Stark, durante 24 hrs. El polímero obtenido se precipito en metanol, posteriormente se filtro y se seco al vacío, hasta tener un peso constante.

4.4 PROCEDIMIENTO DE CONTRACCIÓN DE ANILLO DE 6 MIEMBROS.

Todos los polímeros se sometieron a la misma reacción de eliminación de un carbonilo del anillo de 6 miembros de las imidas, esto fue de la manera siguiente:

Un polímero (0.5 g) es disuelto en una mezcla de dimetilsulfóxido (DMSO) 15 ml, metanol 20 ml conteniendo KOH (3 g). La mezcla de reacción pone a reflujo durante aproximadamente 24 hrs. La solución resultante se precipita en *HCl* diluido se filtra y se seca al vacío hasta tener un peso constante, posteriormente el polímero se pone a reflujo nuevamente en una mezcla de etanol (20 ml) y *HCl* (5 ml) , durante 3 hrs. para ciclizar. La mezcla de reacción resultante se precipita en abundante agua, se filtra y seca al vacío a temperatura ambiente hasta tener un peso constante.



4.5 CARACTERIZACIONES

4.5.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

El modo en el que se prepararon las muestras para RMN- H^1 y de C^{13} , fue la siguiente. Se hacen pruebas de solubilidad del compuesto a analizar con los disolventes disponibles, en este caso DMSO- d_6 , $CDCl_3$, posteriormente se prepara una solución concentrada de dicho compuesto y se coloca en un tubo para RMN.

Los espectros obtenidos son de ^{13}C y 1H a 75.5 y 300 MHz respectivamente, utilizando un espectrómetro modelo Variant con TMS como patrón estándar interno. Las corridas de las muestras estuvo a cargo del Instituto de Química.

4.5.2. Espectroscopia de Infrarrojo

El análisis por IR se realizó con un espectrómetro modelo Nicolet 510 FT-IR.

El modo de la preparación de las muestras dependió de la naturaleza del compuesto a analizar, así que se prepararon de dos formas, la primera fue en forma sólida, empleando la sal de KBr en polvo con una pequeña cantidad de muestra y moliéndola finamente en un mortero, posteriormente se hace una pastilla, para después colocarla en el equipo y sacar el espectro. La otra forma consiste en utilizar placas de KBr cuando las muestras son líquidas, empleando una pequeña gota de muestra esta se embarra en la placa y así se coloca en el equipo.

4.5.3 Espectroscopía Ultravioleta

El equipo utilizado con esta técnica fue un espectrómetro Shimadzu UV-260, la preparación de las muestras consistió en el uso de soluciones muy diluidas de los compuestos en cloroformo, utilizando celdas de cuarzo como recipientes.

4.5.4 Espectrofluorimetría

Los espectros de emisión y excitación de los polímeros fueron hechos en un espectrofluorímetro modelo Spex-FluoroMax usando películas delgadas finas sobre placas de cuarzo.

4.5.5 Análisis Térmico (DSC y TGA)

Las pruebas térmicas TGA y DSC fueron realizadas en un equipo modelo DuPont 2100. La preparación de las muestras para este análisis fue utilizando de 6 a 10 mg de muestra por corrida, utilizando una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min bajo una atmósfera inerte de nitrógeno.

4.5.6 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

El peso molecular promedio (M_n) de los polímeros solubles fue determinado por GPC utilizando un instrumento Varian 9012 a una temperatura de 30°C en cloroformo con poliestireno estándar, columna universal y a un flujo de 1 ml/min.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Resultados de las síntesis

La estructura de los polímeros fue seleccionada de acuerdo a dos factores; la estabilidad de la cadena polimérica bajo las condiciones básicas en la contracción de anillo y la solubilidad en disolventes orgánicos más comunes, también debe tenerse en cuenta que los sustituyentes aromáticos en el nitrógeno de las imidas promueven la reacción de anillo, más que un sustituyente alifático

La poliimida **Poly-3** fue preparada en un solo paso por policondensación a alta temperatura a partir de un dianhídrido disponible comercialmente **4** y una nueva diamina **3** que da solubilidad a la poliimida resultante. La diamina **3** se preparó en dos pasos, comenzando con la alquilación de 3-hidroxibenzaldehído con 1-bromohexano, seguida de la condensación con anilina.

Los polímeros **Poly-5** y **Poly-6** fueron sintetizados en dos pasos comenzando con el dianhídrido **4** y los aminofenoles *meta*- y *para*-, respectivamente obteniendo los bisfenoles que contienen bisimidias **5** y **6**, respectivamente. Posteriormente se polimerizaron por policondensación con 1,10-dibromodecano para producir los poliéteres **Poly-5** y **Poly-6**, que contienen bisimidias.

Los modelos, compuestos **7** y **8**, se generaron a partir de los bisfenoles **5** y **6** con 1-bromobutano, estos se sintetizaron con la finalidad de asignar los espectros de RMN y optimizar las condiciones de la síntesis de los polímeros análogos.

Se puede observar en los espectros de NMR- H^1 (figuras 1 y 2) de los polímeros **Poly-3** y **Poly-5**, antes y después de la reacción de contracción de anillo. Un pico intenso alrededor de 8.7 ppm que corresponde a 4 protones equivalentes del fragmento de la bisimida, este desaparece completamente, en el caso del polímeros **i-Poly-3** y **i-Poly-6** y decrece significativamente para el polímero **i-Poly-5**, al mismo tiempo aparecen una nueva serie de señales en la región de 8.5-7.5 ppm- asignadas a los protones del naftaleno en la lactamaimida (H^2 , H^3 y H^4). El Protón H^1 de la lactamaimida puede verse en el espectro de **i-Poly-5** en 6.80 ppm, sin embargo en el espectro de **i-Poly-3** y **i-Poly-6**, el protón H^1 esta enmascarado por los protones *orto* de los grupos fenoxi.

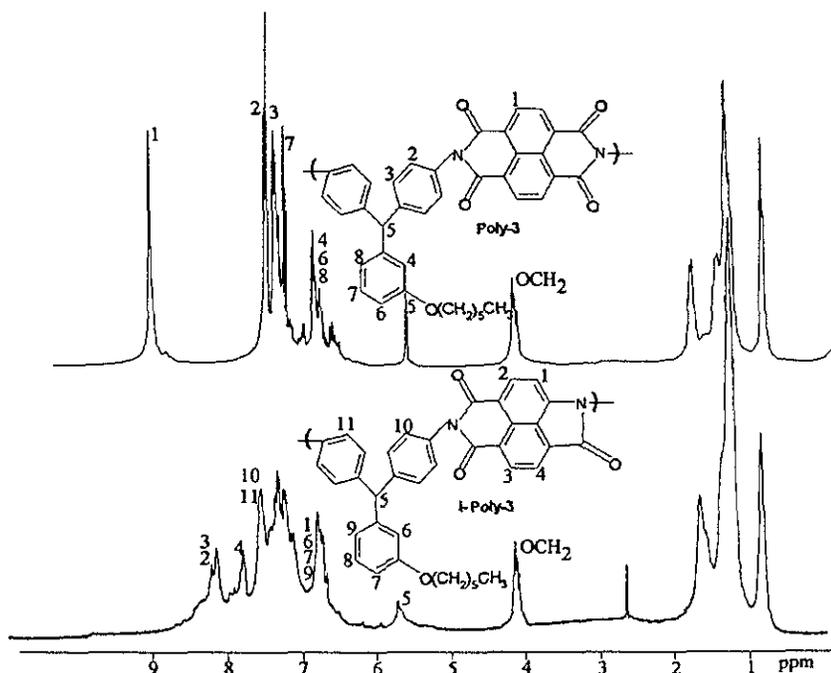


Figura 1 H^1 -NMR polímeros Poly-3 y i-Poly-3

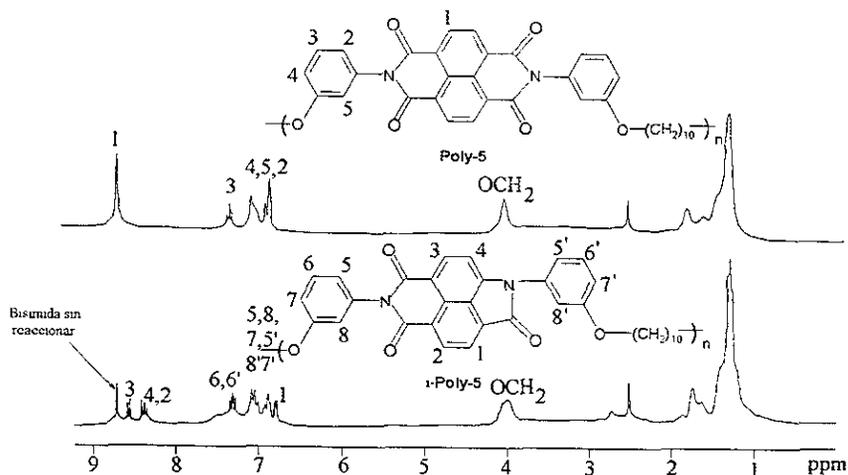


Figura 2 H^1 -NMR de polimeros Poly-5 y i-Poly-5

La conversión de bisimidas fue calculado por la integración de los protones H^1 con los sustituyentes fenil como referencia. Como puede verse en la tabla 1, todas las mitades de la bisimidas se consumieron en **Poly-3** y **Poly-6**, bajo las condiciones de contracción de anillo, Sin embargo en el caso de **Poly-5** la conversión se dio en un 60 %.

Para clarificar este fenómeno se realizaron algunos cálculos moleculares con oligomeros del los polimeros **Poly-5** y **Poly-6** conteniendo 5 unidades repetidas del monómero. Primero se optimizo la geometría de los oligomeros usando potencial mecánico molecular y después se calculo la distancia promedio en equilibrio entre las terminaciones de las cadenas del oligomero a 373 K (temperatura de la contracción de anillo) esta se determino usando dinámica molecular en un paquete MOPAC. La distancia calculada resulto ser de 12 y 28 Å para los oligomeros del **Poly-5** y **Poly-6** respectivamente. Los resultados muestran que la molécula **Poly-6** forma una estructura mas "expandida" que el **Poly-5**, consecuentemente, la razón de la incompleta conversión de **Poly-5** puede ser el impedimento estérico.

El rendimiento de formación de las lactamaimidas (ciclización) fue calculado de los espectros de H^1 -NMR, usando las integrales de H^2 , H^3 y H^4 de la lactamaimida y los sustituyentes fenilos se tomaron como referencia.

Como puede verse de la tabla 1 los rendimientos de los polímeros en general fue inferior que 100 %, esto puede deberse al hecho de que la reacción de contracción de anillo es una transformación multietapas⁽³⁾. Así tenemos que en el ultimo paso en el cierre del anillo de o-aminoácido en la lactama lo cual se lleva a cabo en una mezcla de HCl-Etanol.

La insolubilidad del polímero en la mezcla de reacción causa una incompleta ciclización (cierre de anillo) de las lactamas. Esta hipótesis esta de acuerdo con los datos experimentales de IR. El espectro de IR de los polímeros **i-Poly-3**, **i-Poly-5** y **i-Poly-6** muestran una ancha banda en el rango de 2800-2600 cm^{-1} atribuido al estrechamiento de OH^- del grupo carboxi. Tomando en cuenta que no hubo una significativa degradación hidrolítica de la cadena polimérica durante la contracción de anillo y la pequeña disminución en el peso molecular medido para las polilactamaimidas (tabla 1) fue debido al incremento de la flexibilidad de la cadena polimérica mas que ha la hidrólisis, así la banda del espectro IR puede ser asignada a los grupos carboxi sin ciclizar.

Los espectros de IR de **Poly-3**, **Poly-5** y **Poly-6** muestran dos bandas de absorción en la región de los carbonilos correspondiente las vibraciones de los $C=O$ de las imidas. Los espectros de **i-Poly-3**, **i-Poly-5** y **i-Poly-6** presentan 3 bandas de absorción en la misma región,(figura 3)

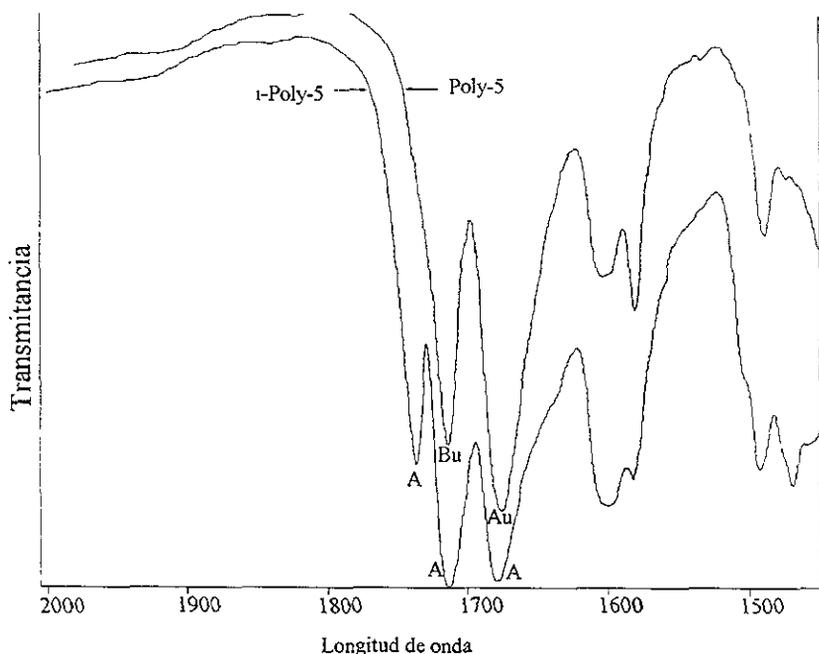


Figura 3

Un análisis normal de coordinación de las vibraciones de los carbonilos en las bisimidas y lactamaimidas se realizó para asignar el espectro IR de los polímeros y los resultados se listan en la tabla 2. Como puede verse la bisimida contiene 4 modos normales que incluyen 4 grupos carbonilo, dos de ellos (Ag y Bg) no son activos en IR debido a un momento de transición de cero. Así, las bandas de absorción observadas en 1714 y 1618 cm^{-1} deben ser asignadas a los modos Bu y Au, respectivamente. Los cálculos para la lactamaimida dan tres modos de vibración que involucrando los grupos carbonilo todos ellos pertenecen a la irreducible representación de A y son activos en IR en concordancia con lo experimental, (fig.3). A pesar de que en la bisimida estos modos no son completamente del grupo carbonilo e incluyen contribuciones de otros grupos como C-C, C=C y C-N como puede verse de la tabla 2. Esta información da pruebas adicionales de la estructura de los polímeros.

5.2 Propiedades de los polímeros

El polímero **Poly-3** resulto soluble en CHCl_3 a temperatura ambiente, mientras que los polímeros **Poly-5** y **Poly-6** fueron solubles en cloroformo solo bajo calentamiento (tabla 1) y mostraron un peso molecular medio.

A diferencia de los polímeros **Poly-3**, **Poly-5** y **Poly-6**, los polímeros **i-Poly-3**, **i-Poly-5** y **i-Poly-6** fueron solubles en cloroformo a temperatura ambiente debido a los fragmentos de las lactamaimidas. Todos los polímeros resultaron ser termoestables mostrando temperaturas de 10 % de pérdida de peso (T_{10}) arriba de 400 °C. Se observa también que la termoestabilidad de las poliimidas es semejante a la de las polilactamaimidas (tabla 1).

La reacción de contracción de anillo produce polímeros con color **i-Poly-3**, **i-Poly-5** y **i-Poly-6**, como se puede ver en la tabla 1, todos ellos exhiben un nuevo máximo de longitud de onda de absorción de UV en la región de 426-433 nm característica de las lactamaimidas⁽³⁾. En la figura 4 se muestran como ejemplo, dos espectros de absorción el de la izquierda es la poliimida **Poly-3** y el otro es su correspondiente polilactamaimida (**i-Poly-3**), la cual muestra un nuevo máximo local en 426 nm.

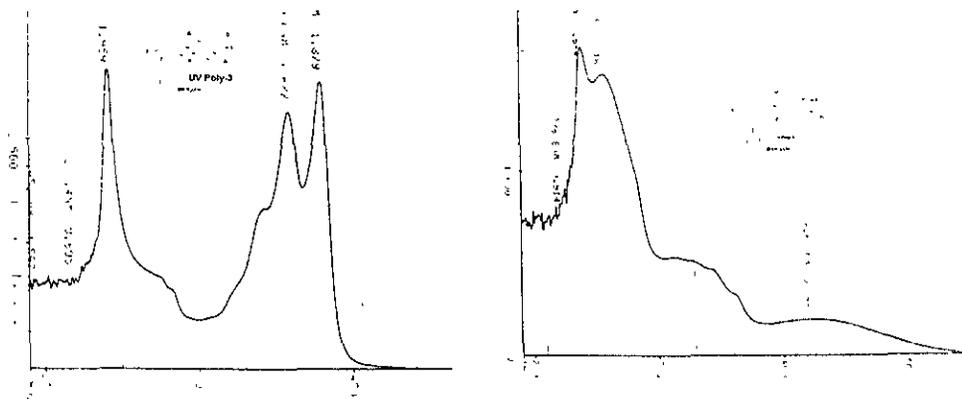


Figura 4.

Todos los polímeros resultaron ser fotoluminiscentes. Las propiedades luminiscentes de las películas de los polímeros se listan en la tabla 1. Se observa que el máximo de emisión de las polilactamaimidas tiene un corrimiento hacia el rojo (desplazamiento de Stokes) mayor en comparación con la de las poliimidas correspondientes. Esto se relaciona con su espectro de absorción y la transferencia de carga intermolecular en las lactamaimidas.

La figura 5 muestra los espectros de emisión de la poliimida Poly-6 con un máximo de emisión en 534 nm y su correspondiente polilactamaimida i-Poly-6 a 605 nm.

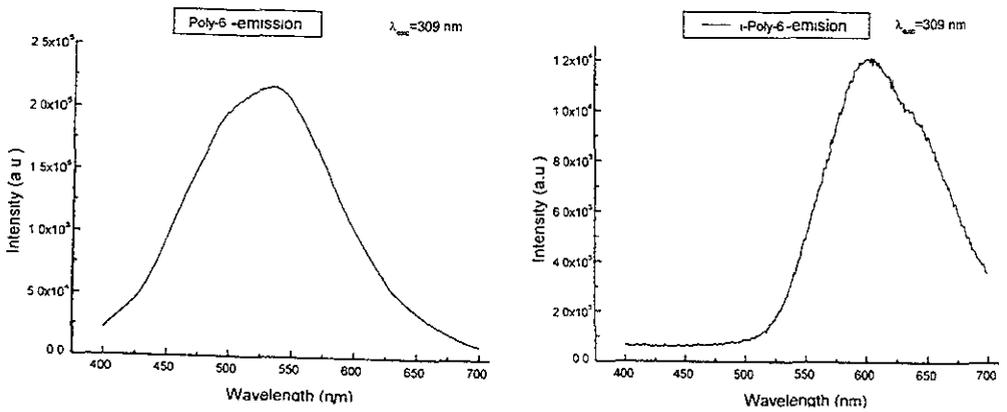


Figura 5

Tabla 1. Algunas propiedades físico-químicas de los polímeros sintetizados.

Polímero	Rendimiento %	Conversión de imidas ^{a)} %	Redimiento de lactamas ^{a)} %	T _g °C	T ₁₀ ^{b)} °C	PM ^{c)} x10 ³	λ _{max} nm ^{d)}	λ _{em} nm ^{e)}	Solubilidad en CHCl ₃	Solubilidad en DMSO
Poly-3	93	-	-	-	485	18	380	555	+	+
Poly-5	89	-	-	175	425	13	379	543	f	+
Poly-6	89	-	-	205	430	12.5	379	534	f	+
i-Poly-3	97	100	75	-	475	14.5	426	573	+	+
i-Poly-5	96	60	60	115	425	11.3	436	602	+	+
i-Poly-6	90	100	80	135	430	9.9	433	605	f	+

a) Determinado del espectro de ¹H-NMR

b) Temperatura del 10 % de pérdida de peso.

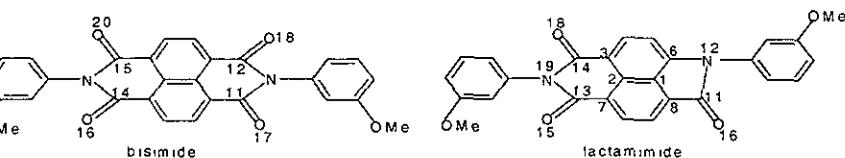
c) Determinado por GPC en DMSO.

d) Máximo de absorción de UV en disolución de CHCl₃ en celda de cuarzo.

e) Máximo de emisión sobre película delgada en celda de cuarzo con radiación excitación a 350 nm.

f) En calentamiento.

Tabla 2. Datos del análisis de coordinación normal de las bisimidas y lactamaimidas.



Compuesto	Frecuencia de vibración calculada (cm ⁻¹)	Modo de simetría	Dipolo de transición (D)	Par atómico ^{a)}	Radio % ^{b)}	Frecuencia de vibración observada (cm ⁻¹) ^{c)}
bisimida	1736	Ag	0.000	C14-O16 C15-O20 C12-O18 C11-O17	99.8 99.8 99.8 99.8	1714
	1731	Bu	4.51	C14-O16 C15-O20 C12-O18 C11-O17	99.9 99.9 99.9 99.9	
	1711	Au	9.19	C14-O16 C15-O20 C12-O18 C11-O17	99.5 99.5 99.6 99.5	
	1711	Bg	0.000	C14-O16 C15-O20 C12-O18 C11-O17	99.6 99.6 99.6 99.6	
lactamaimida	1792	A	6.22	C11-O16 C8-C11 C11-N12 C1-C6	99.7 59.5 21.1 100.00	1735
	1736	A	4.06	C14-O18 C13-O15 C3-C14 C14-N19	99.7 99.8 42.6 12.1	1715
	1717	A	6.54	C13-O15 C14-O18 C7-C13 C13-N19 C3-C14	99.5 99.3 47.3 14.3 50.5	1680

Todos los pares atómicos contribuyen significativamente a la energía del modo

Porcentaje del movimiento rotacional

Obtenidos del espectro FT-IR en películas delgadas Poli-S y i-Poli-5

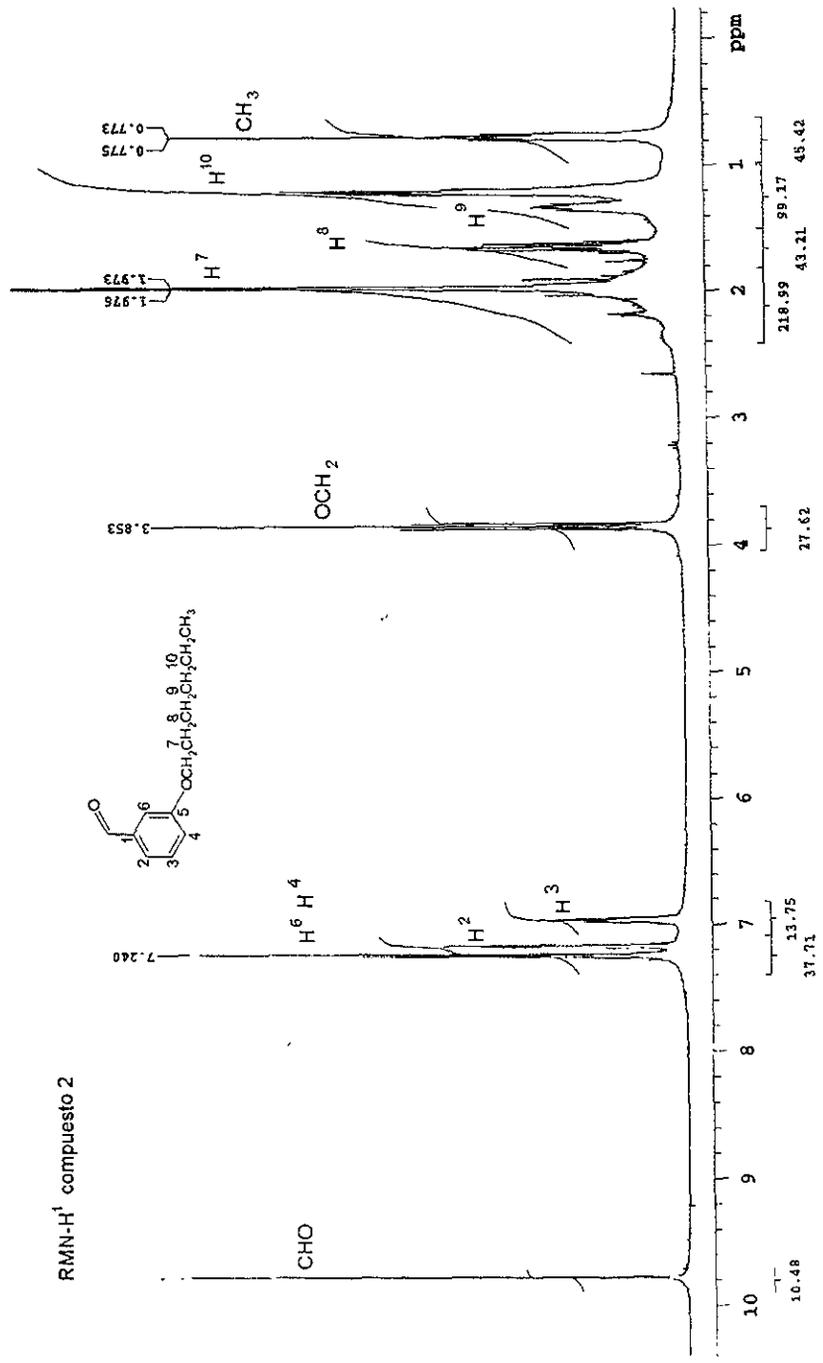
6. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron y caracterizaron 3 nuevos polímeros que contienen polilactamaimidas por medio de la reacción de contracción de anillo de 6 miembros en una mezcla de DMSO-MeOH-KOH a partir de las correspondientes poliimidas.
- La conversión de las bisimidas fue alrededor de 60-100 % dependiendo de la flexibilidad de la cadena polimérica y el rendimiento de la formación de las lactamaimidas fue entre un 60 a 80% con respecto a la conversión de las bisimidas, esto es una consecuencia de la insolubilidad del polímero en el proceso de cierre del anillo de la lactama (ciclización).
- No se observó una apreciable degradación hidrolítica de los polímeros, según los datos obtenidos del GPC.
- Todas las polilactamaimidas resultaron ser fotoluminiscentes mostrando un corrimiento de 20-50 nm al rojo los máximos de emisión y de absorción de onda larga de UV, comparadas con las correspondientes poliimidas esto debido a la transferencia de carga intermolecular.
- Se encontró que la termoestabilidad de las unidades de las lactamaimidas es parecido a la de sus equivalentes bisimidas, hecho corroborado por los datos obtenidos del TGA.

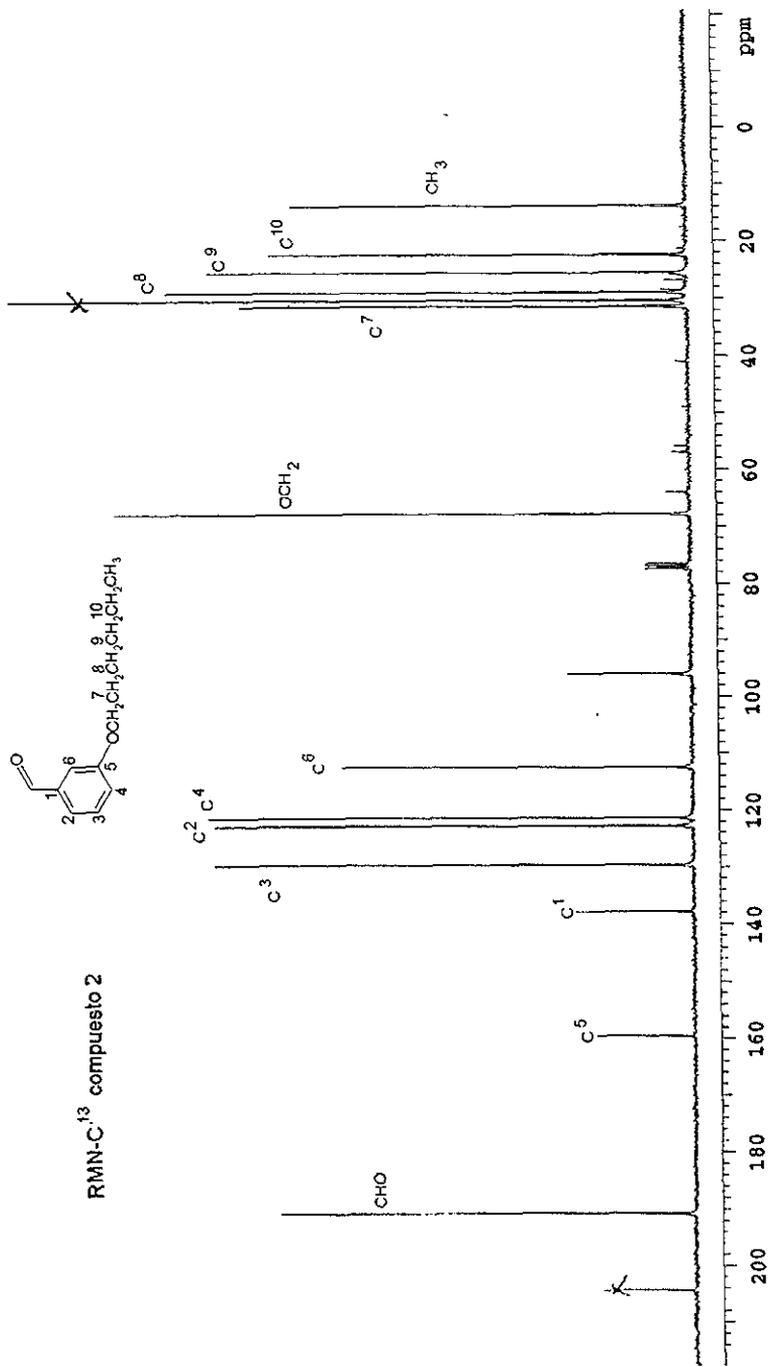
BIBLIOGRAFIA

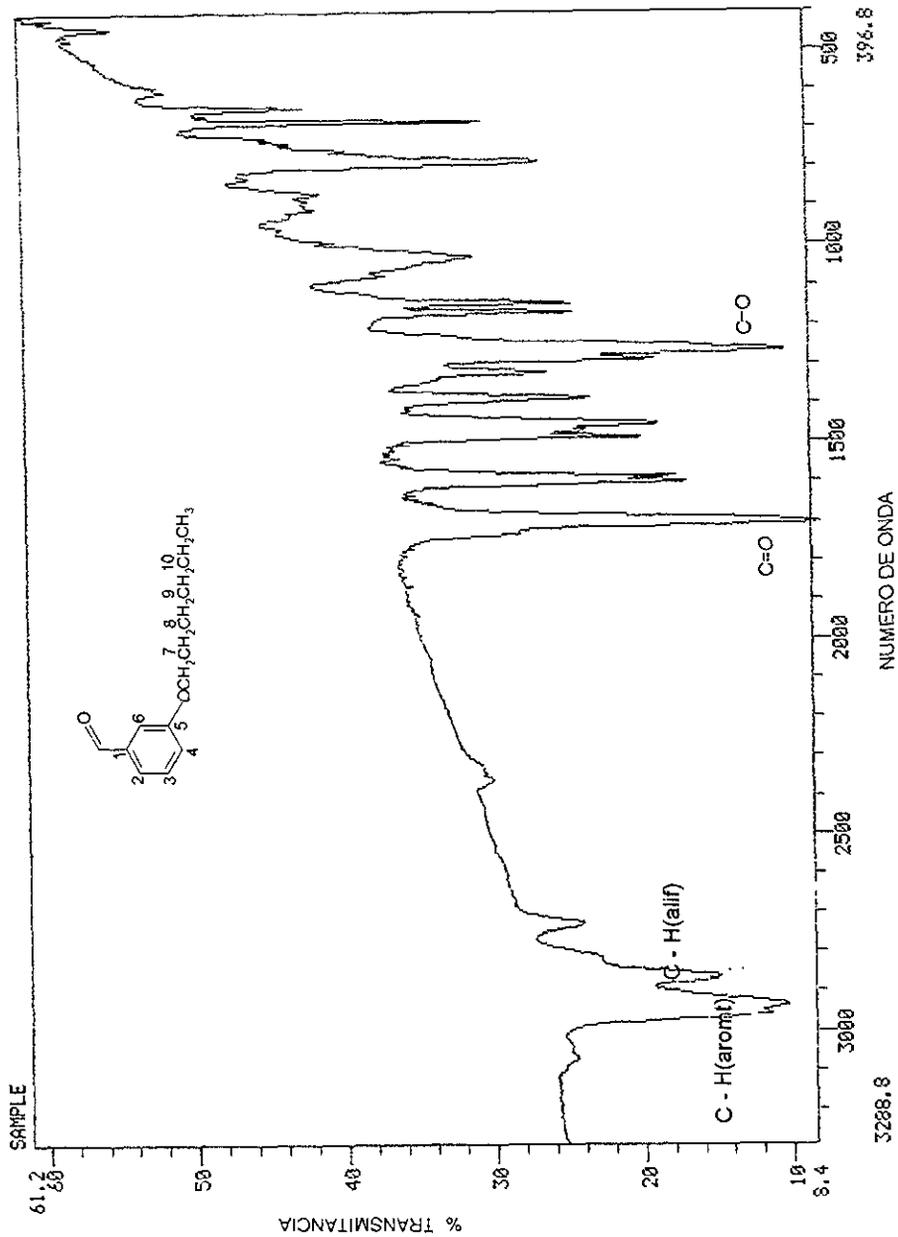
1. Feiler, H. Langhals, K. Polborn. *Liebigs Ann.* 1229 (1995).
2. Bondarenko, V. Shigalevskii. *J. Org. Chem. USSR* (Engl. Transl.), 22, 1155 (1986).
3. Langhals and P. Unold. *Angew. Chem. Int. de. Engl.* 34, 2234 (1995).
4. Fomine, L. Fomina, V. García, and Ruben Gaviño *Polymer* aceptado para publicación.
5. P. Steward, *J. Comp. Chem.* 10, 209 (1989).
6. Billmeyer, Fred W. *Text Book of Polymer Science* 2o. Edition Wiley-Interscience.
7. *Handbook of Polymer Synthesis*, Edited by Kricheldorf, Marcel Dekker Inc.
8. *Thermally Stable Polymers synthesis and properties* Patrick E. Cassidy Marcel Dekker Inc., New York.
9. Ravve, *Principles of Polymer Chemistry*, Plenum Press, New York, 1995.
10. Morrison and Boyd. *Química Orgánica* Ed. Addison-Wesley Iberoamericana.
11. Graham Solomons T. W. *Química Orgánica* Ed: Noriega.
12. McMurry J. *Química Orgánica* Ed. Iberoamérica.
13. Guilbault, *Practical Fluorescence, Theory, Methods and Techniques*, Marcel Dekker, New York
14. Douglas A. Skoog and James J. Leavy *Análisis Instrumental* Ed. Mc Graw Hill (1994)
15. Silvestry, G. C. Bassier, T. C. Morril, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1981, 4. Ed.
16. Robert T. Conley *Espectroscopia infrarroja*.
17. Joseph-Nathan, Pedro and Diaz T. Eduardo *Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear* Ed. Limusa-Wiley, S.A. México 1970.
18. Ault and G. O. Dudek, NMR, *An introduction to Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry*, Holden-Day, San Francisco, 1976.
19. *Characterization of polymers* John Wiley and Sons New York.
20. *Thermal Characterization of polymeric Materials*, Ed. A. Tury Academic Press (1980).

RMN-H¹ compuesto 2

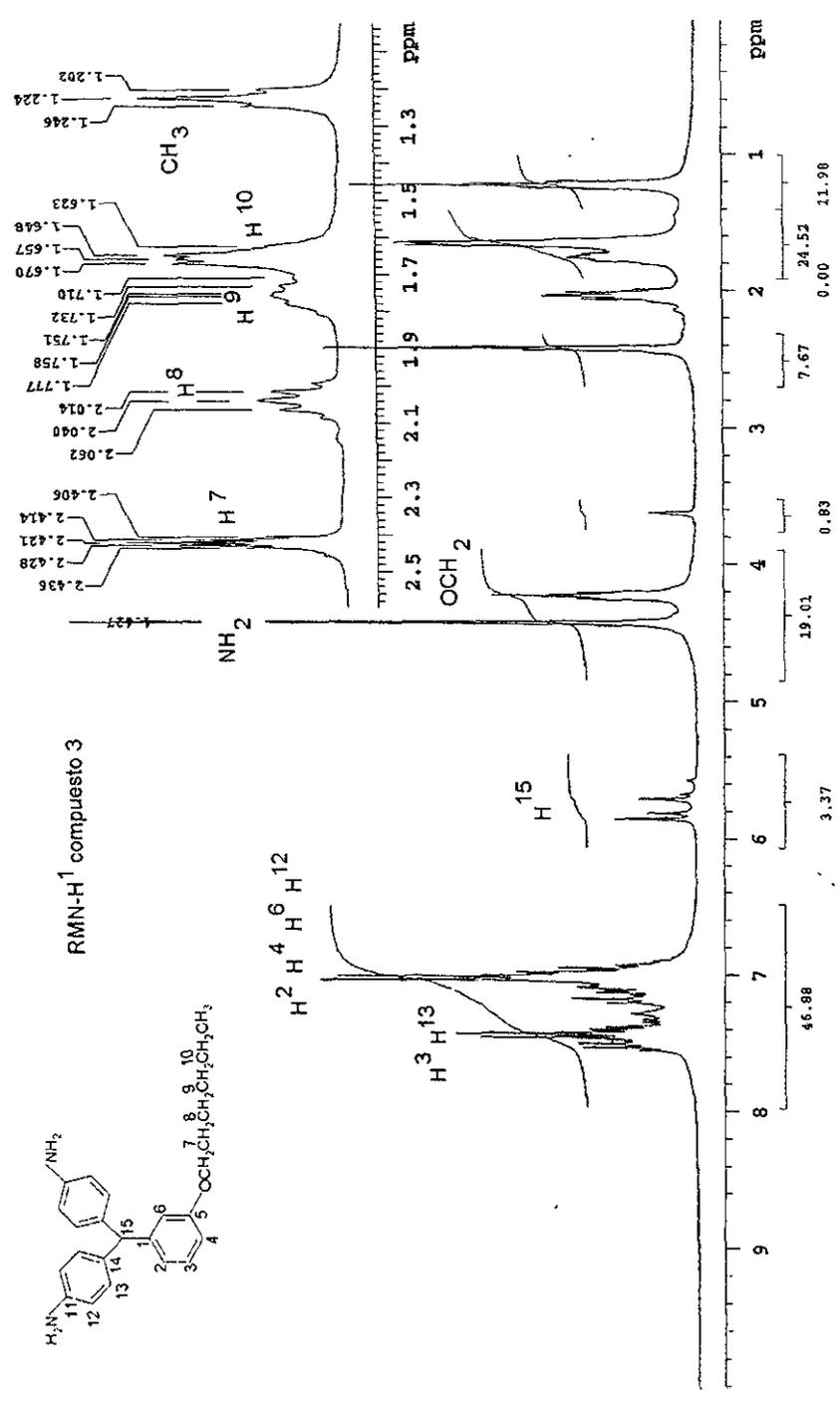
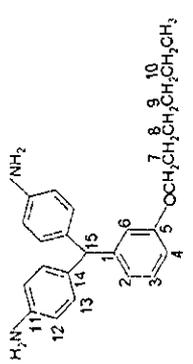


RMN- C^{13} compuesto 2

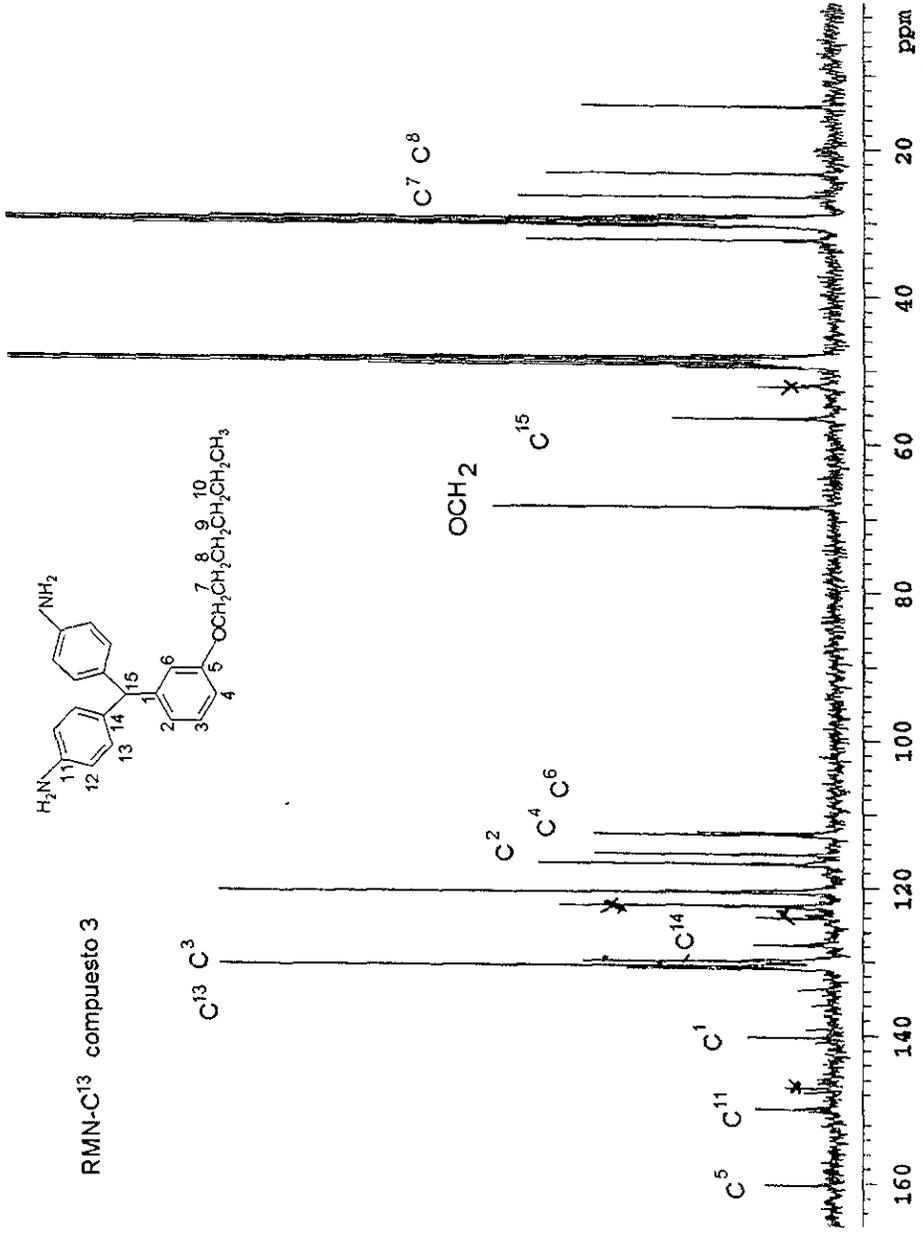
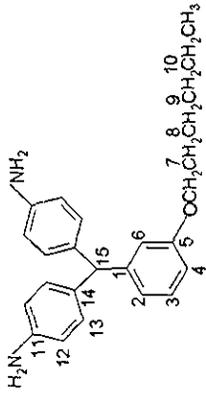


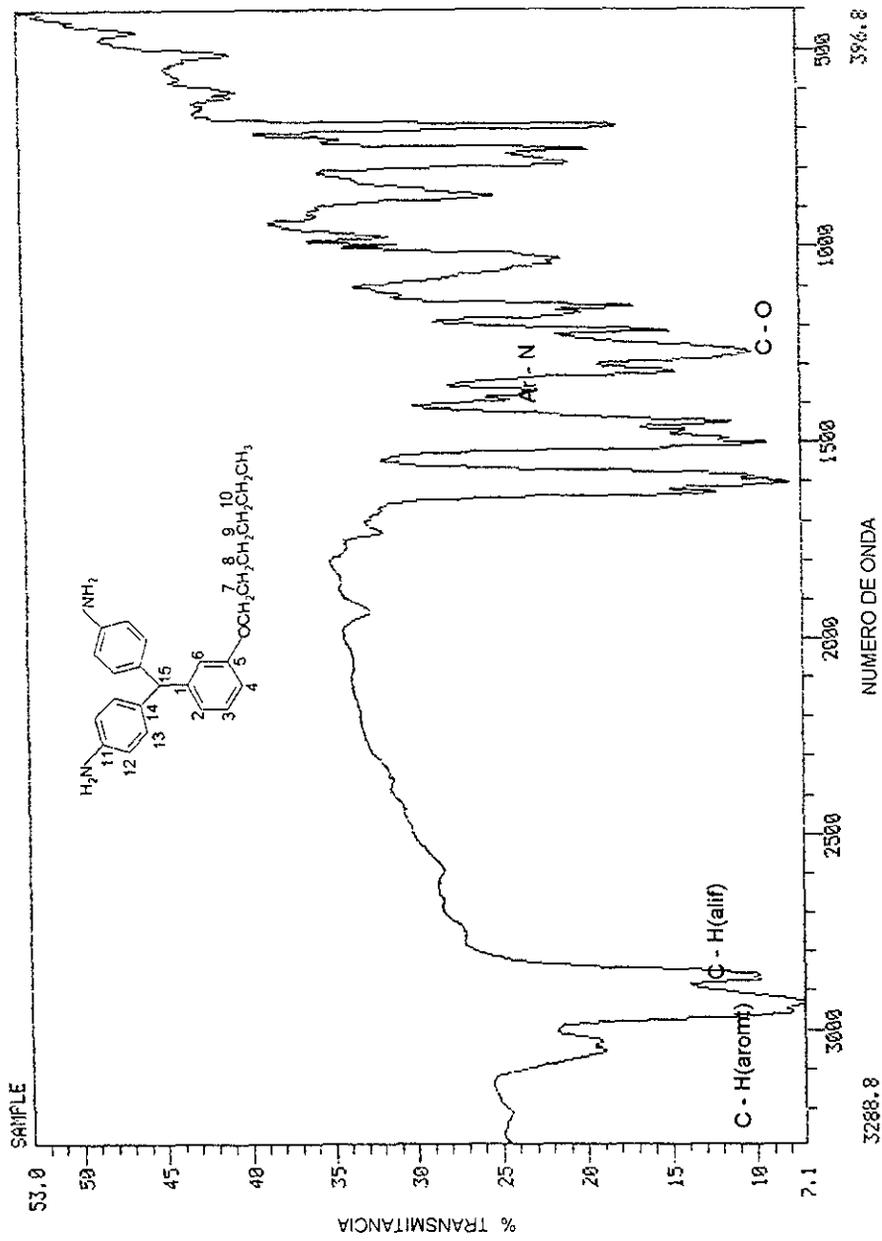


RMN-¹H compuesto 3

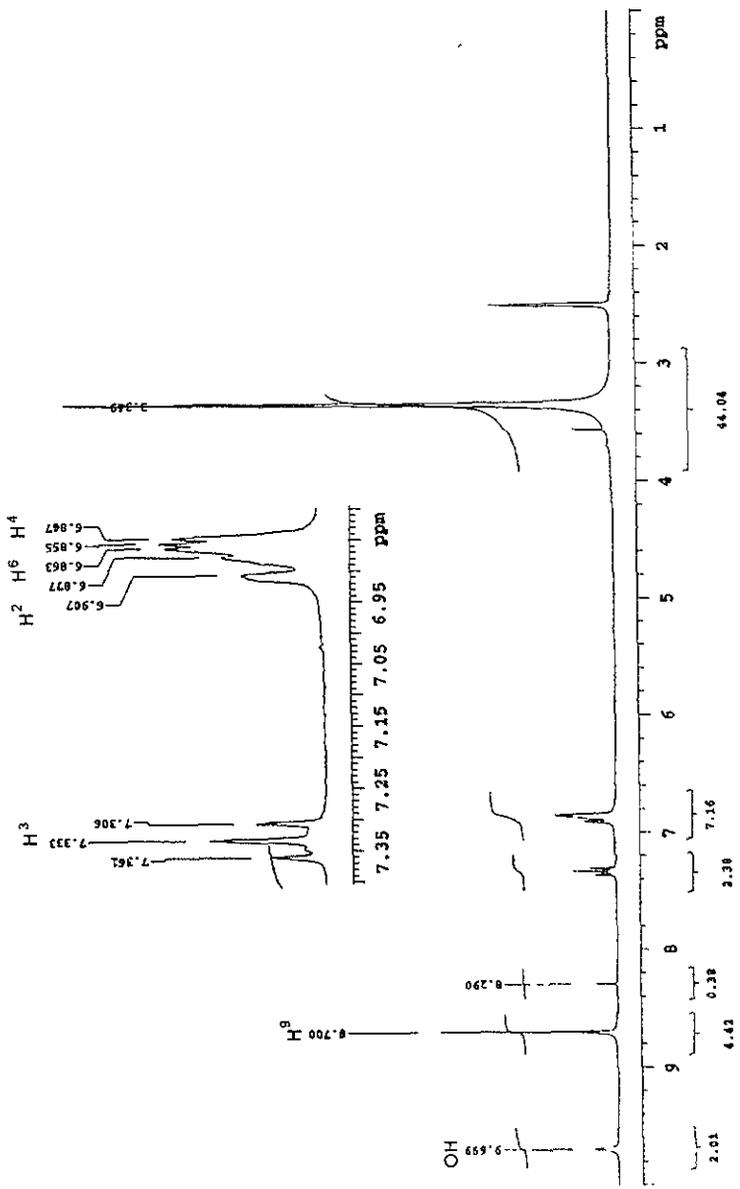
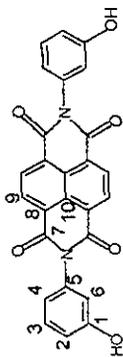


RMN- C^{13} compuesto 3

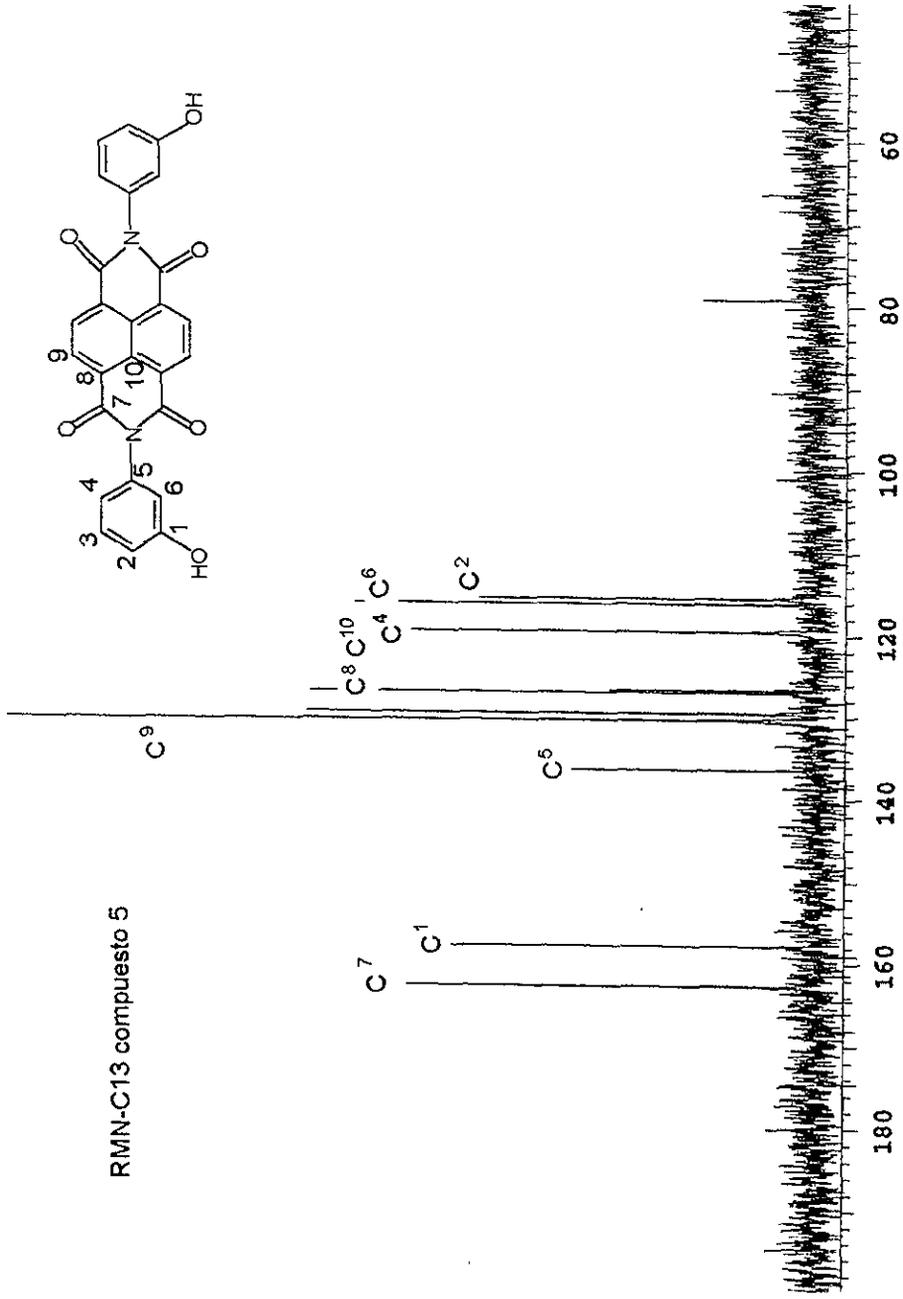
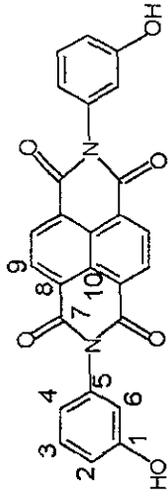


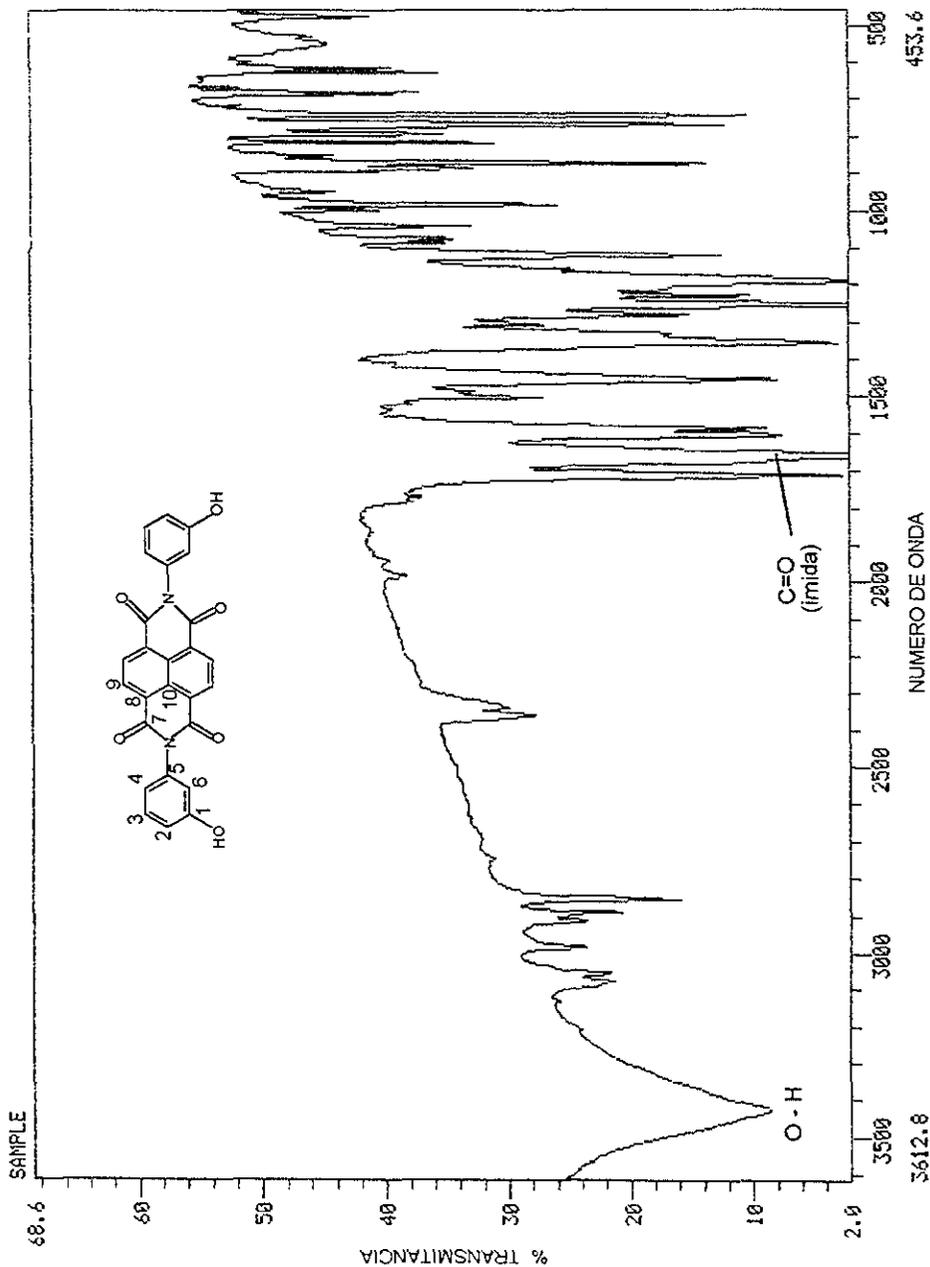


RMN-H1 compuesto 5

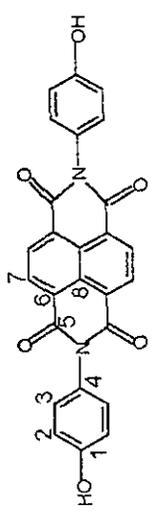


RMN-C13 compuesto 5

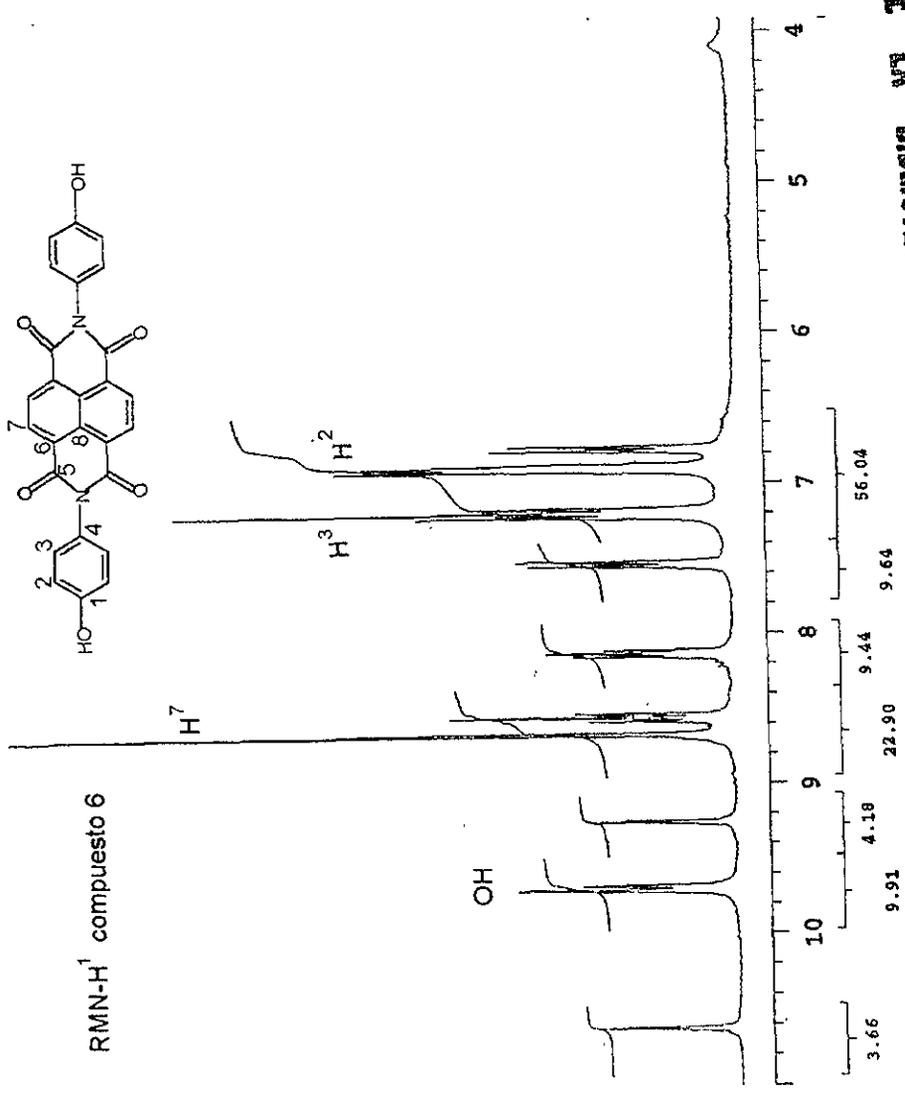


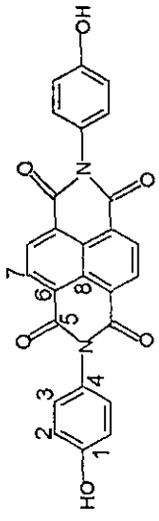


ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

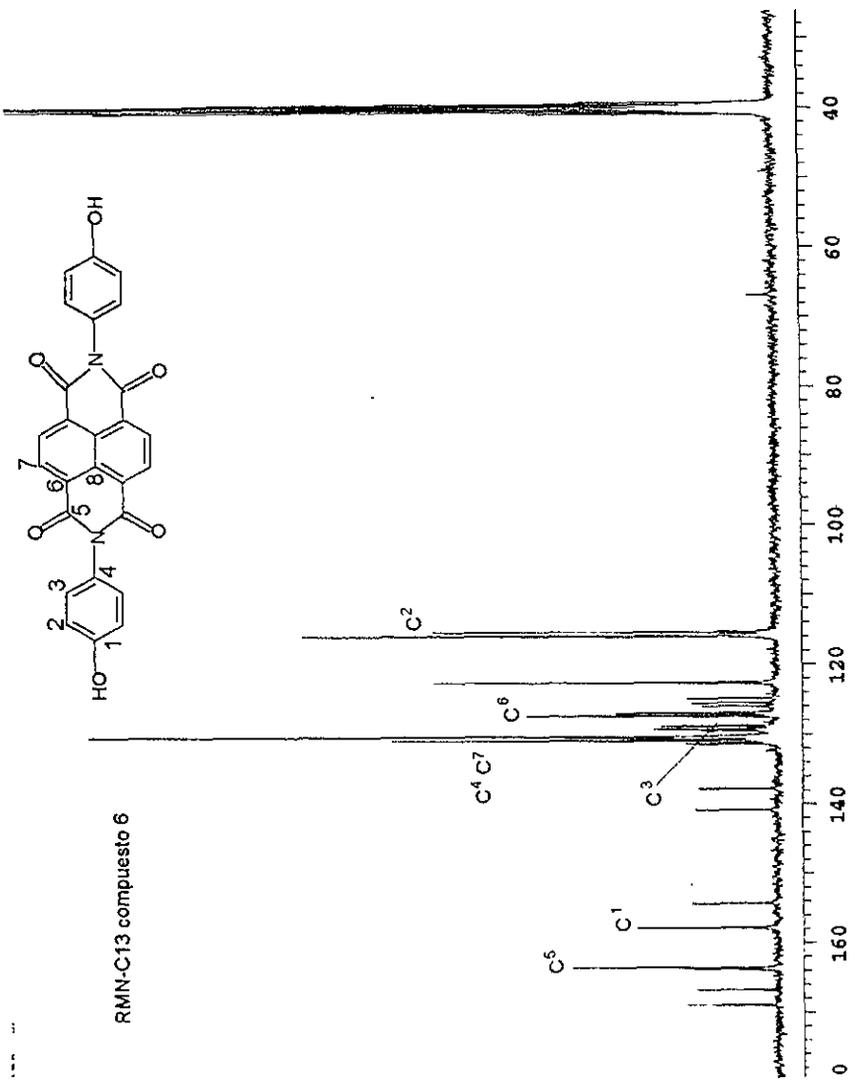


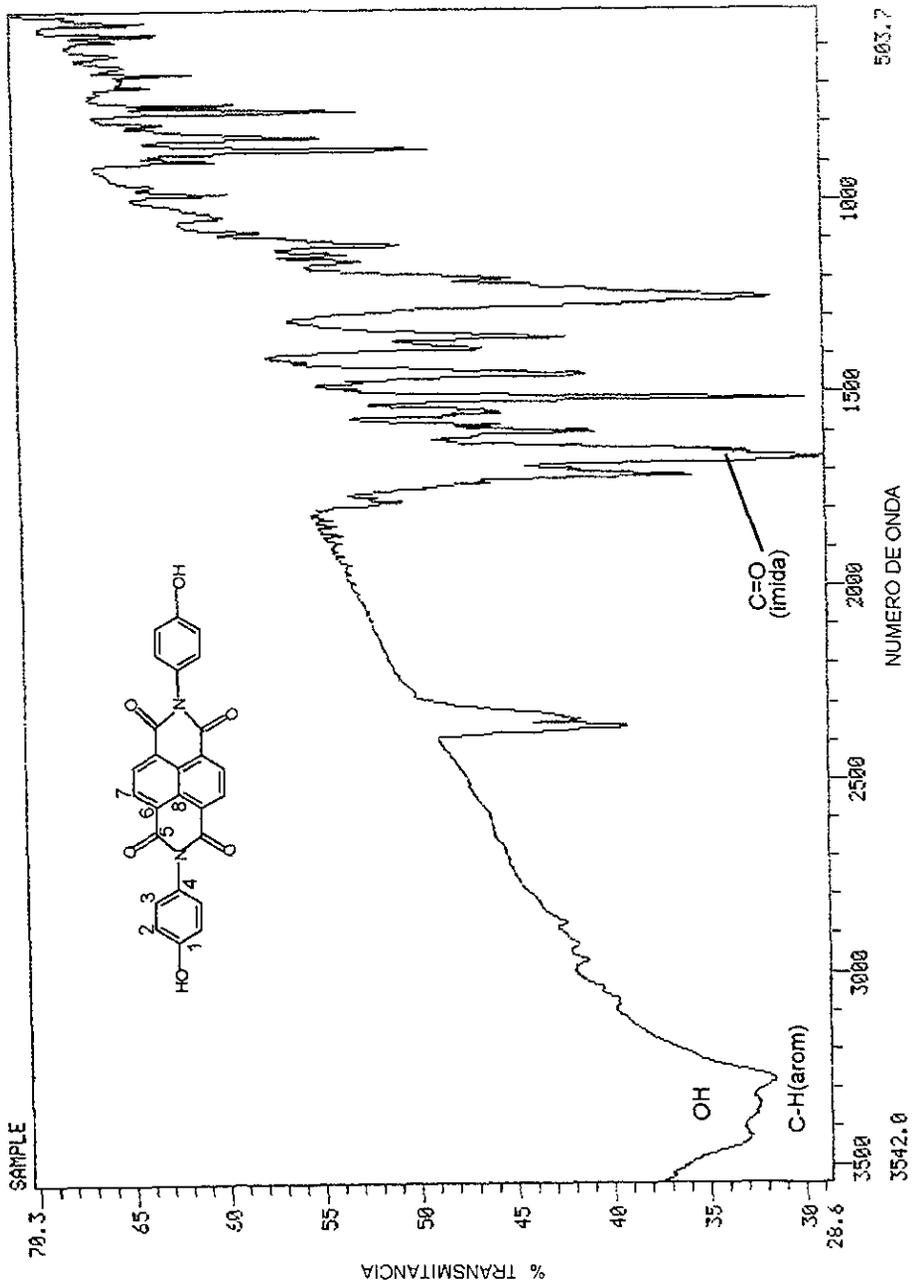
RMN-H¹ compuesto 6

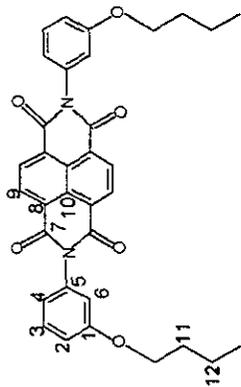




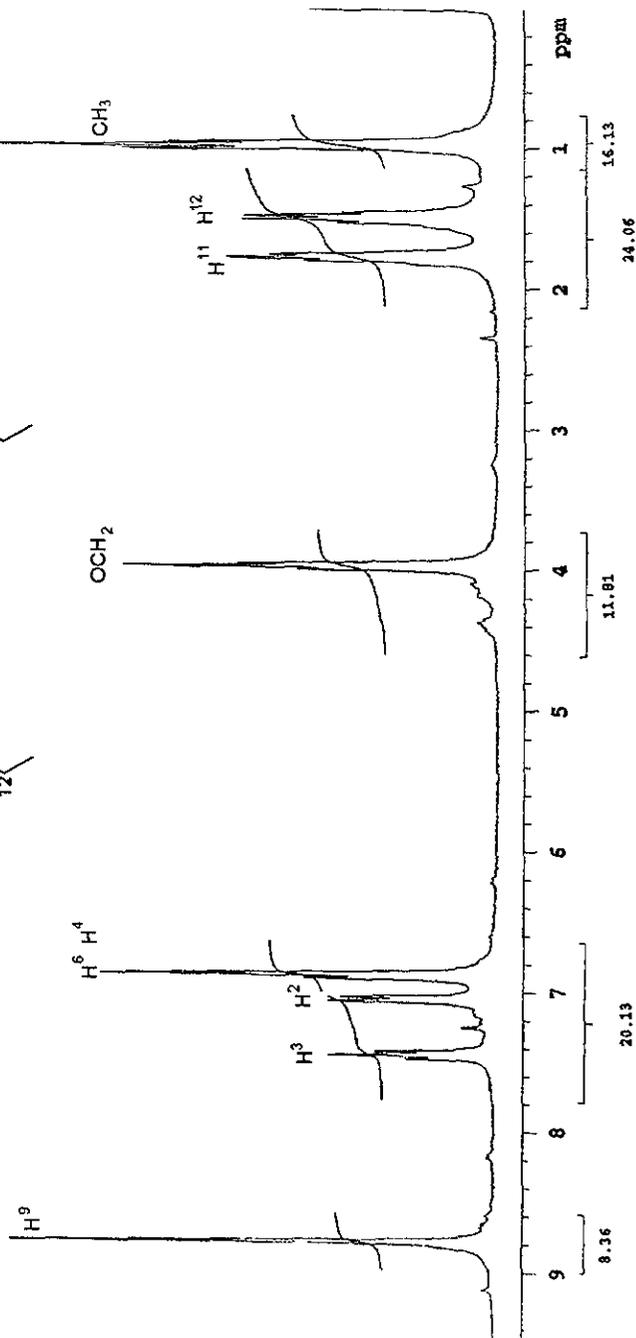
RMN-C13 compuesto 6



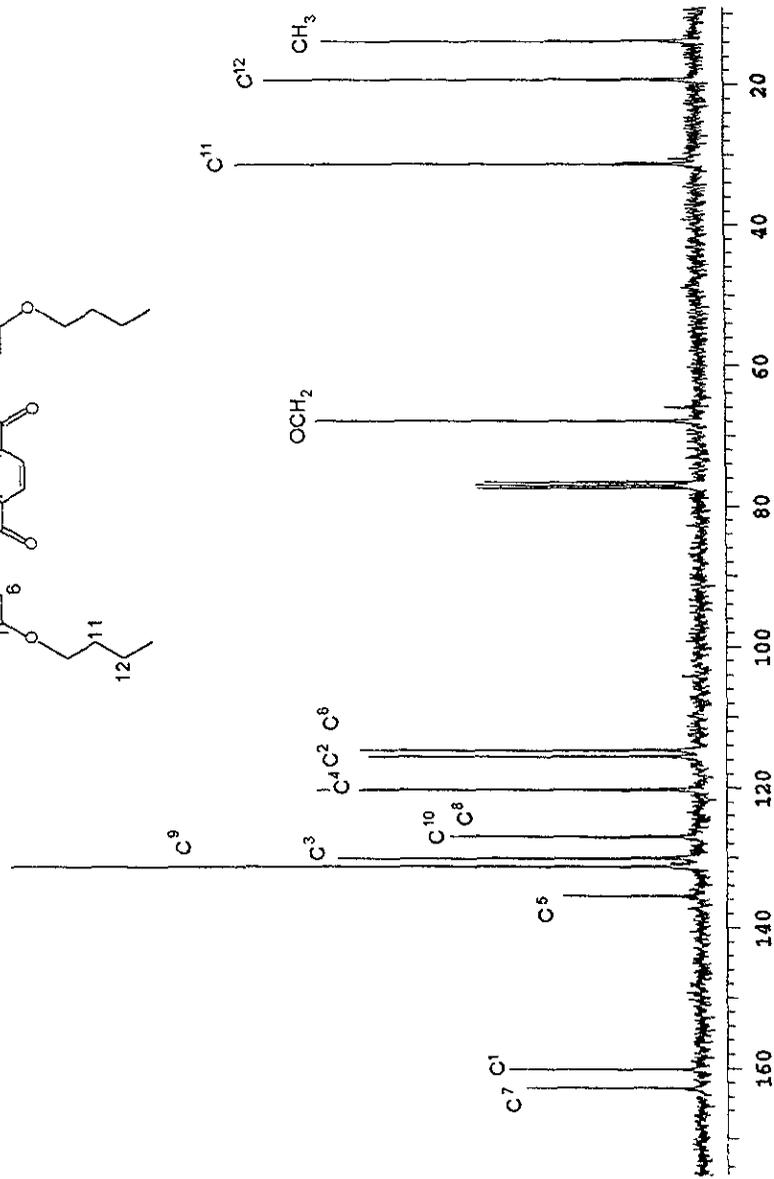
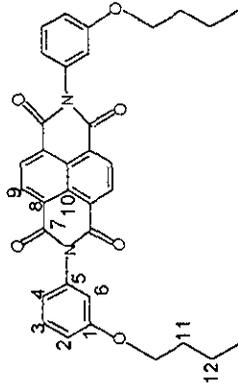




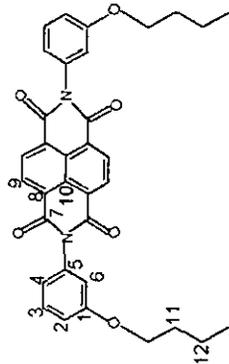
RMN-H¹ compuesto 7



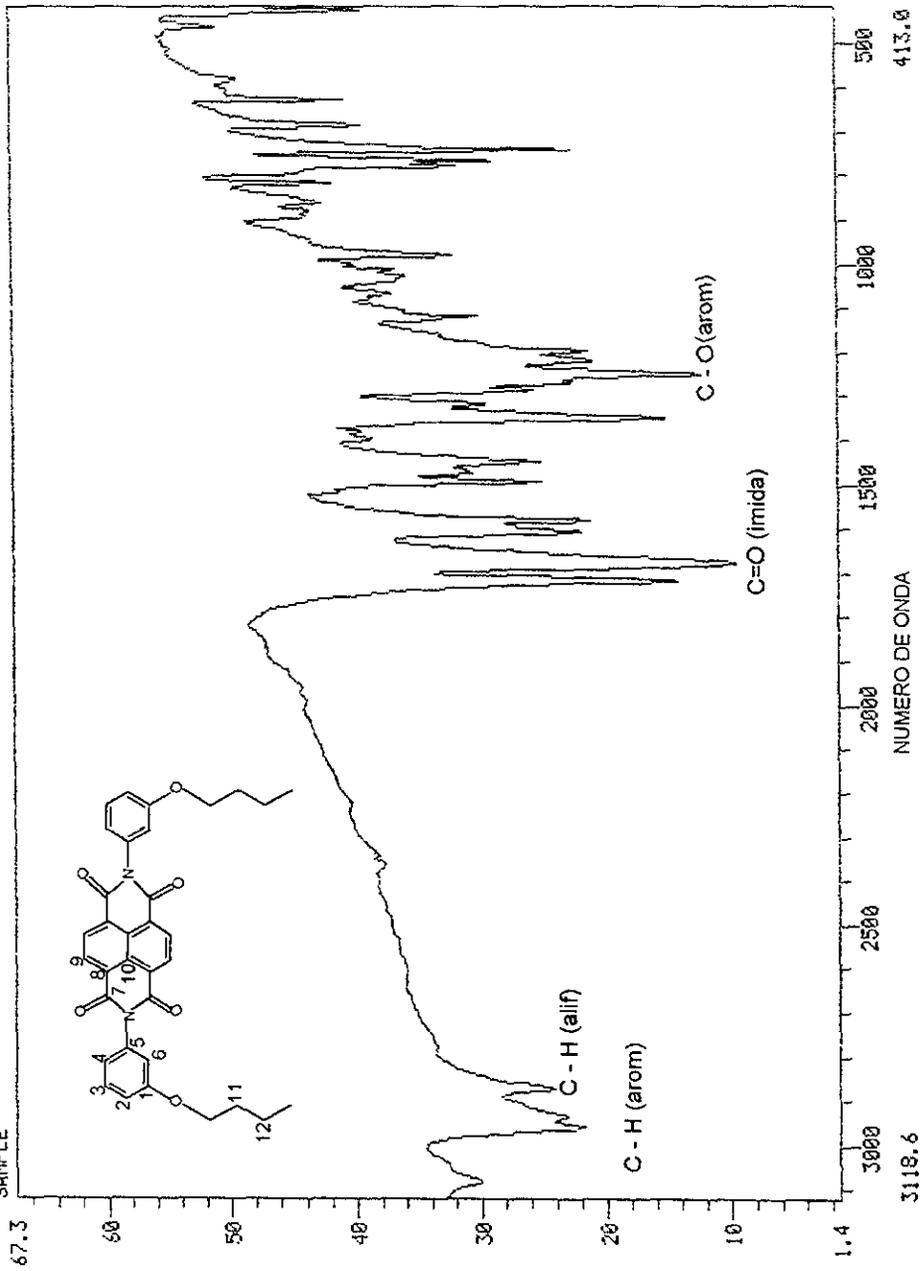
RMN-C¹³ compuesto 7



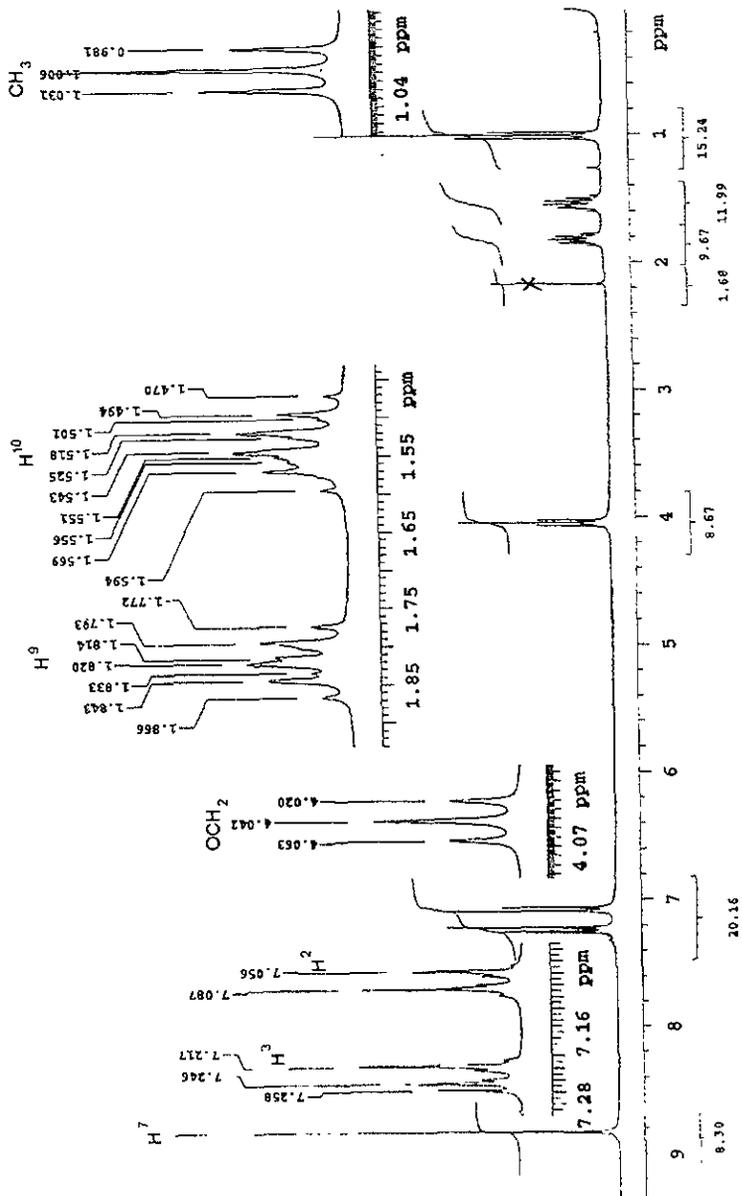
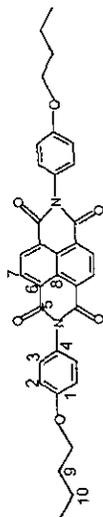
SAMPLE
67.3



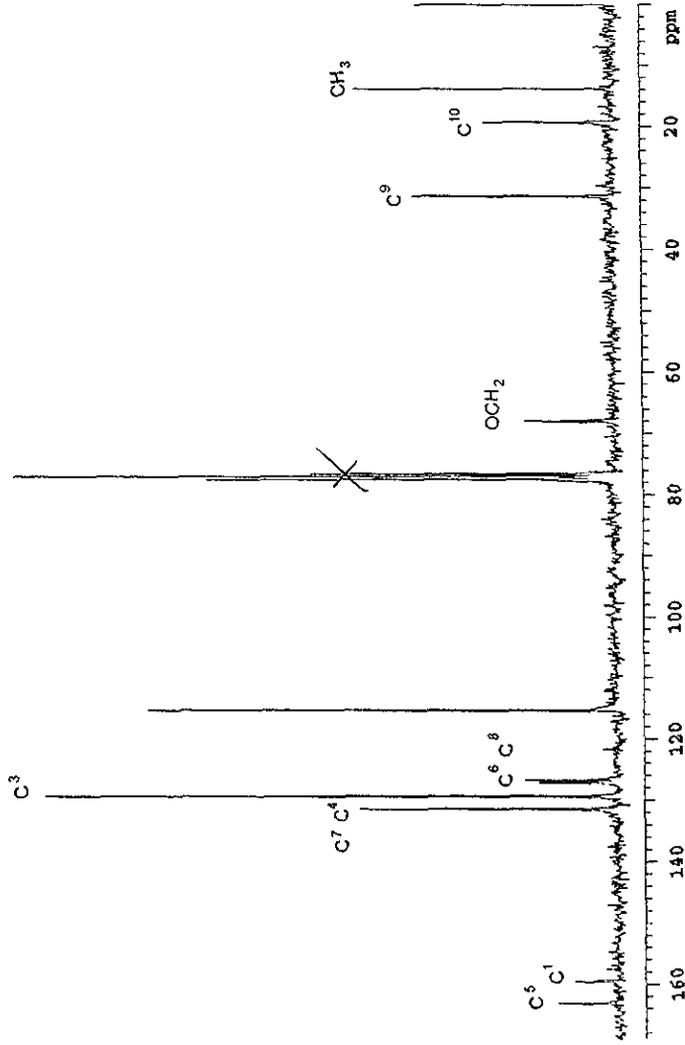
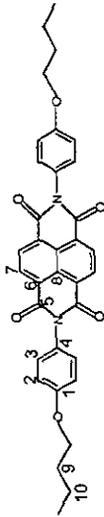
% TRANSMITANCIA

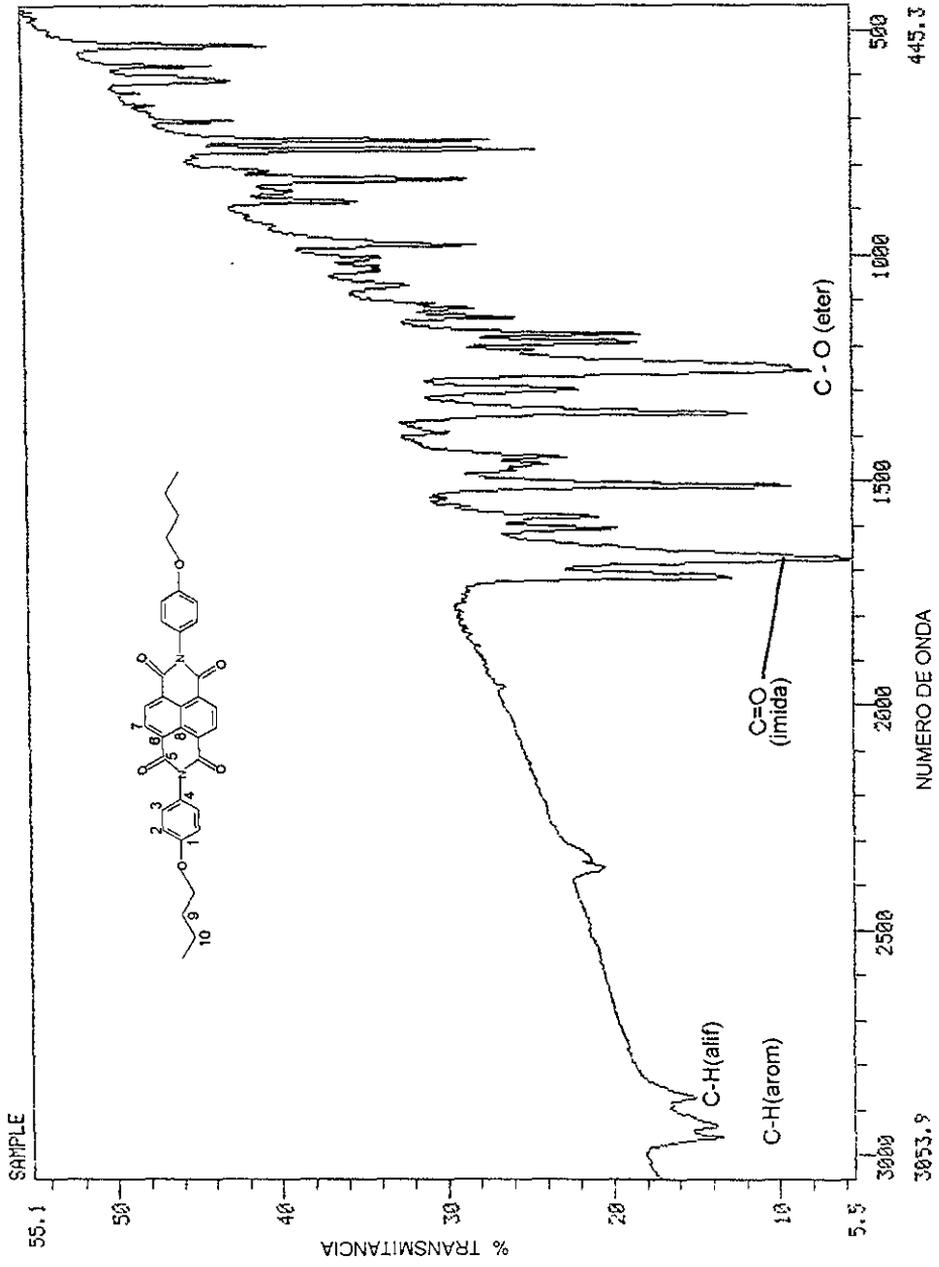


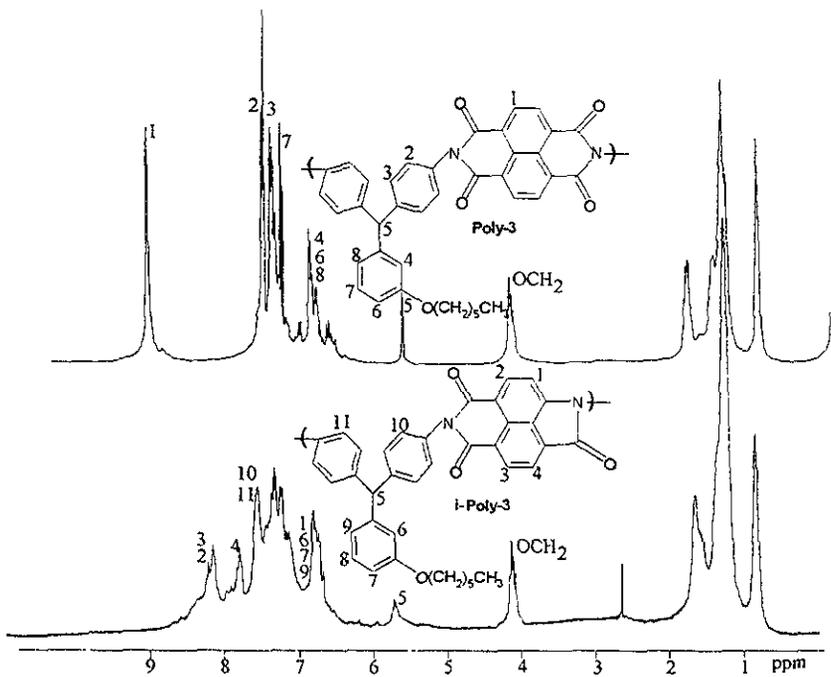
RMN-H1 compuesto 8



RMN- C^{13} compuesto 8



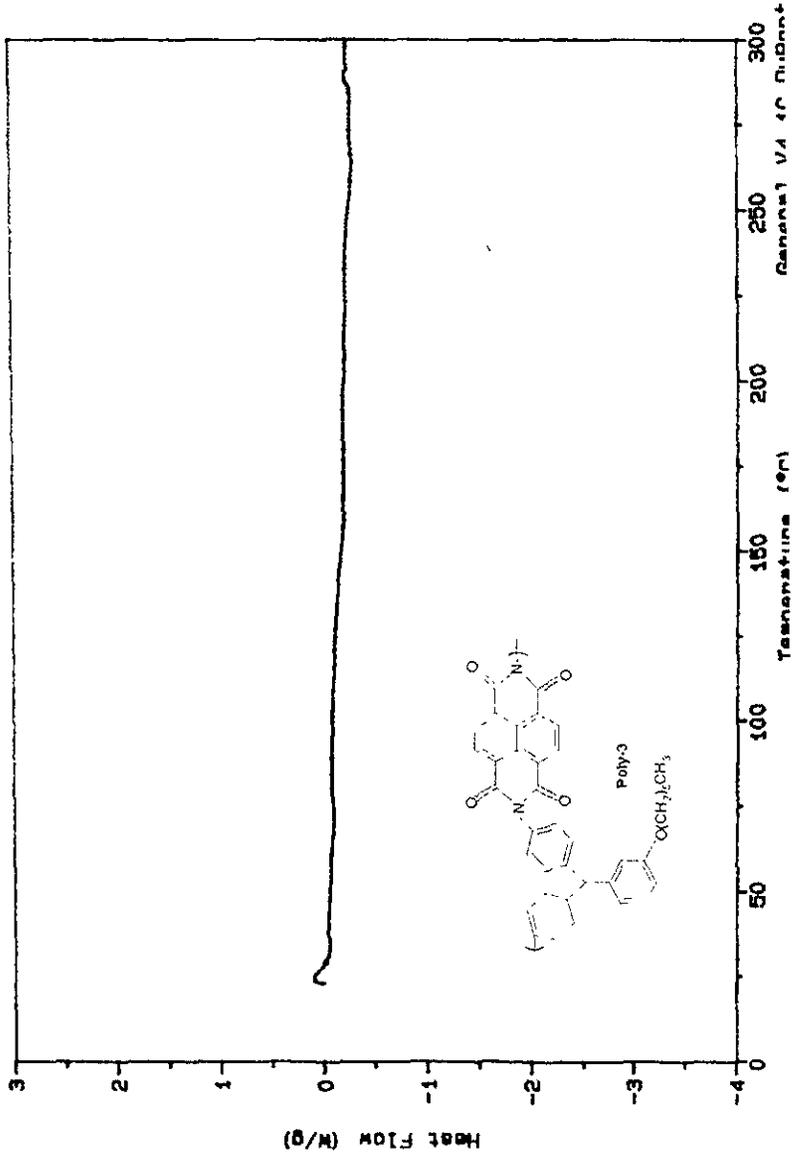




Sample: POLIMERO R91 (1)
Size: 3.2000 mg
Method: S. FOMINE
Comment: ATM N2 CAL 5°C/MIN.

DSC

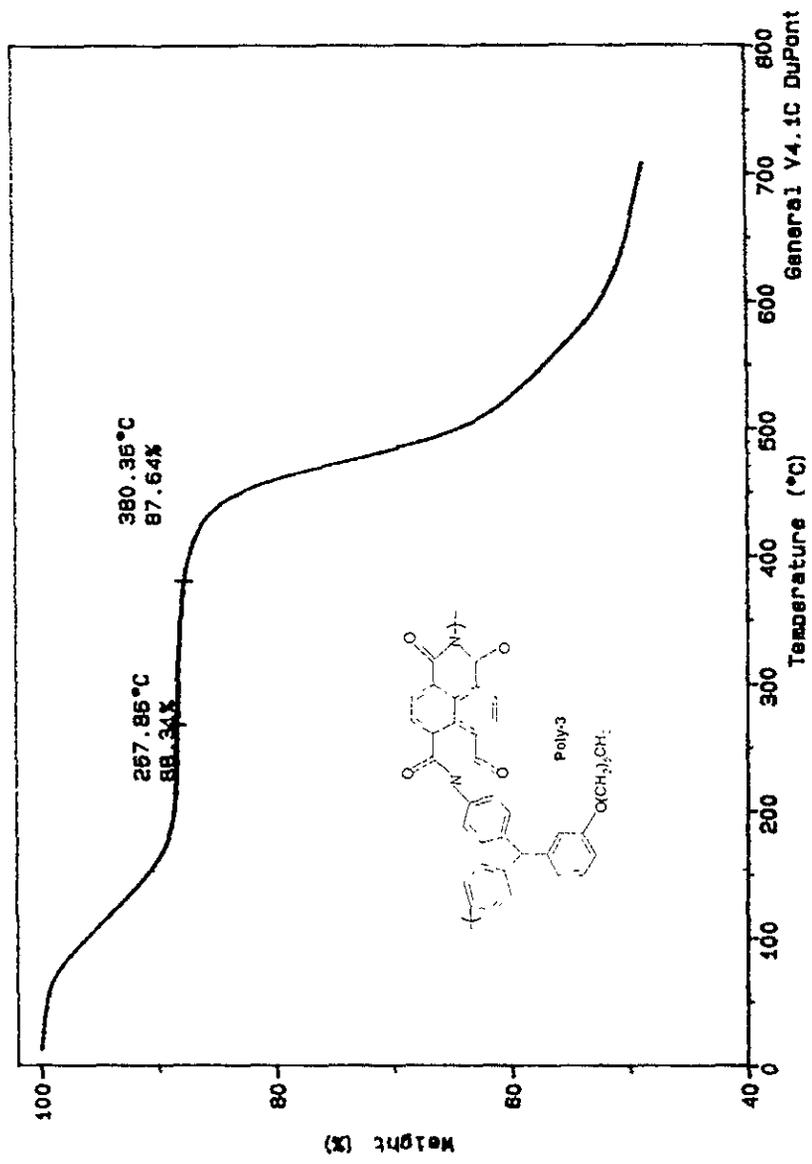
File: C:SERDSRIG.04B
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 6-Feb-98 14:16



TGA

File: C: SERTGAPOL.111
Operator: M. A. CANSECO
Run Date: 6-Feb-98 04:01

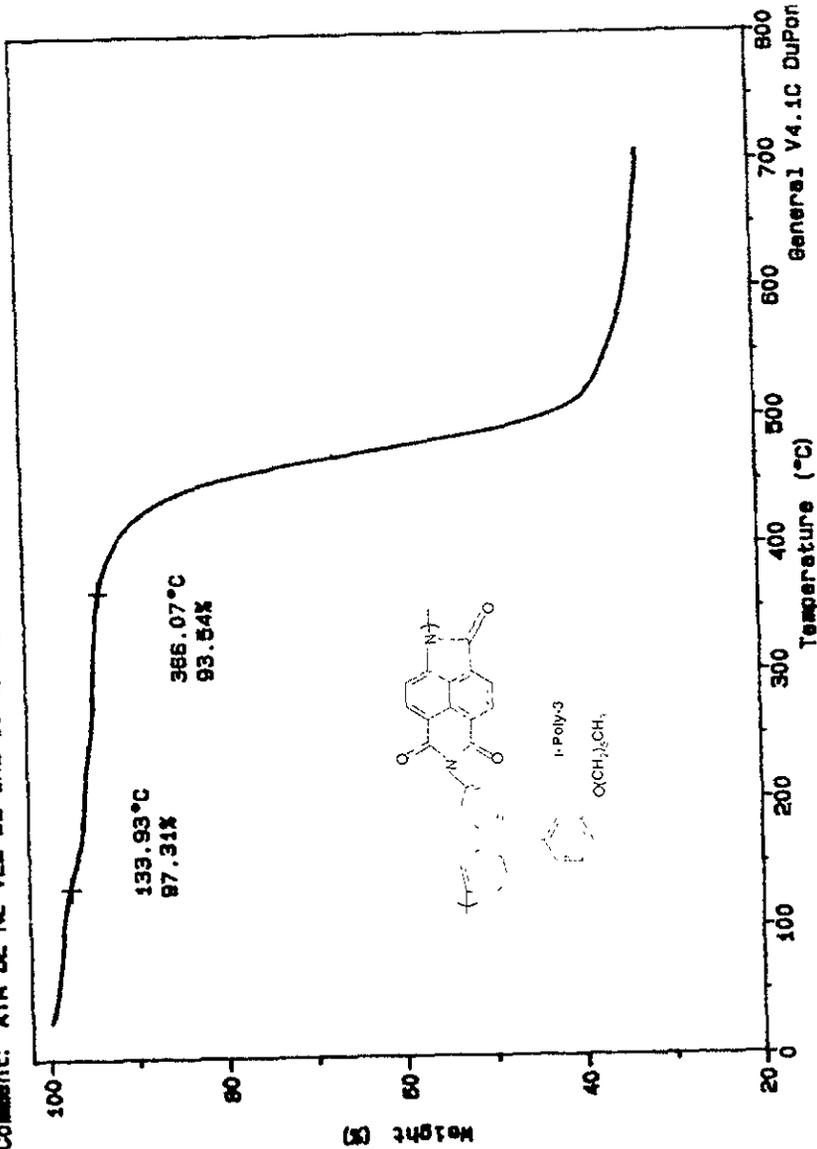
Sample: POLIMERO R81 (1) Poly-3
Size: 8.0370 mg
Method: S FOMINE
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/ MIN.

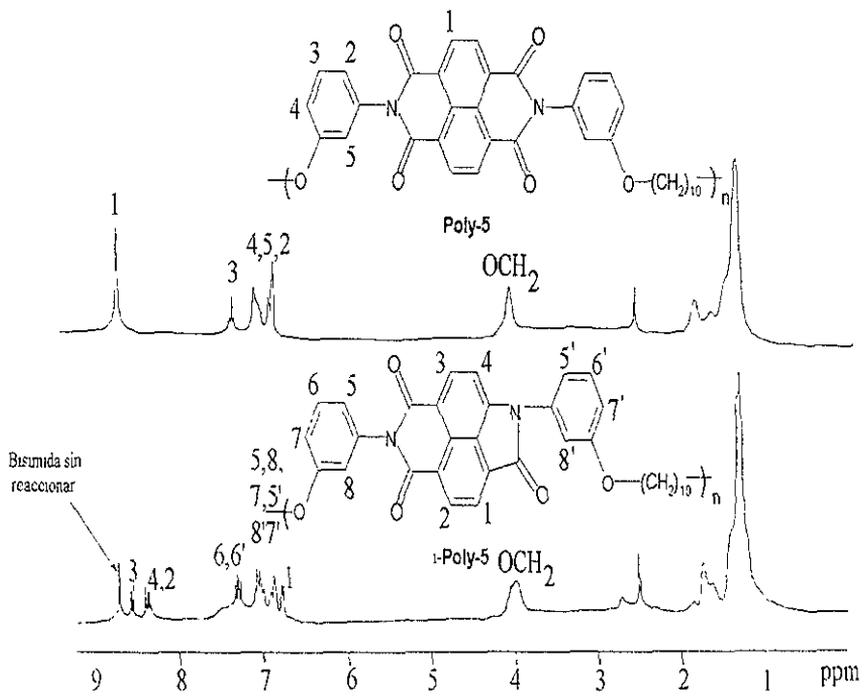


TGA

F11e: C SERT6APOL.112
Operator: M. A. CANSECO
Run Date: 6-Feb-98 08:42

Sample: POLIMERO R81B (2)
Size: 6.0660 mg
Method: S FONTINE
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/ MIN.

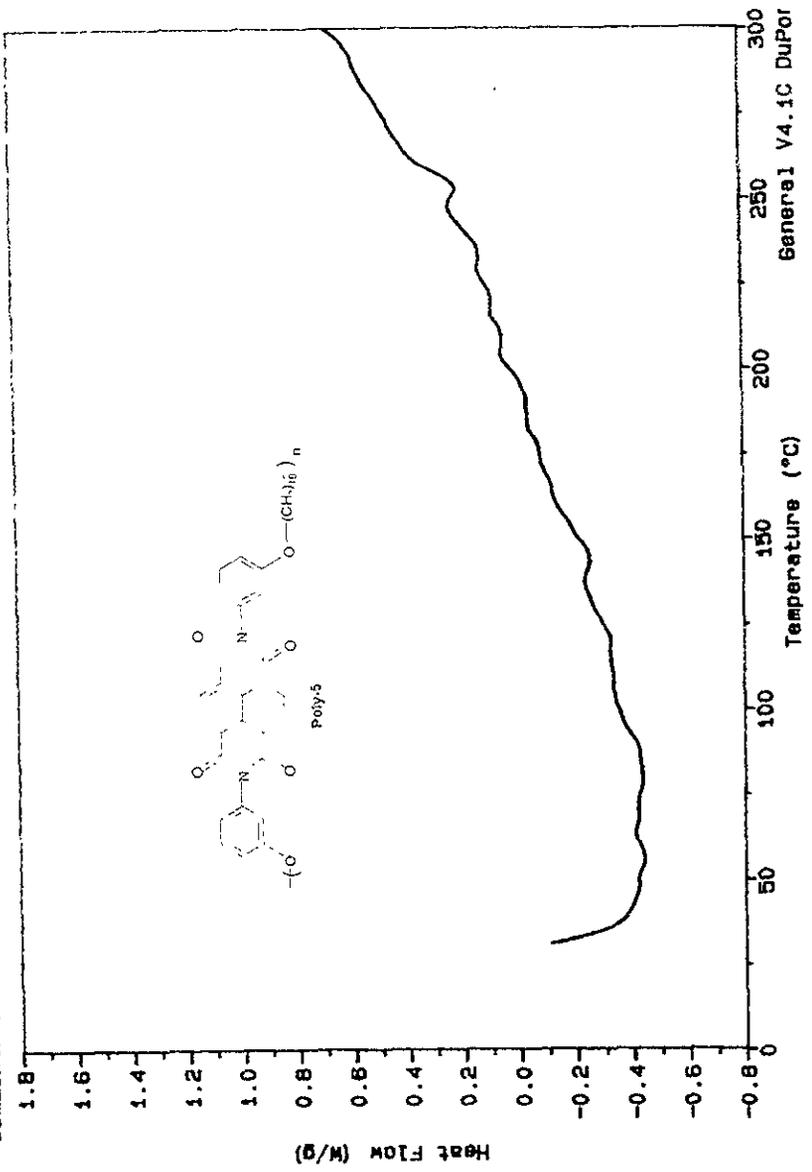




DSC

File: C: PAMDSC.031
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 18-Mar-98 06:25

Sample: PR81 (4)
Size: 3.6000 mg
Method: GOWA
Comment: ATM N2 CAL 10°C/MIN.

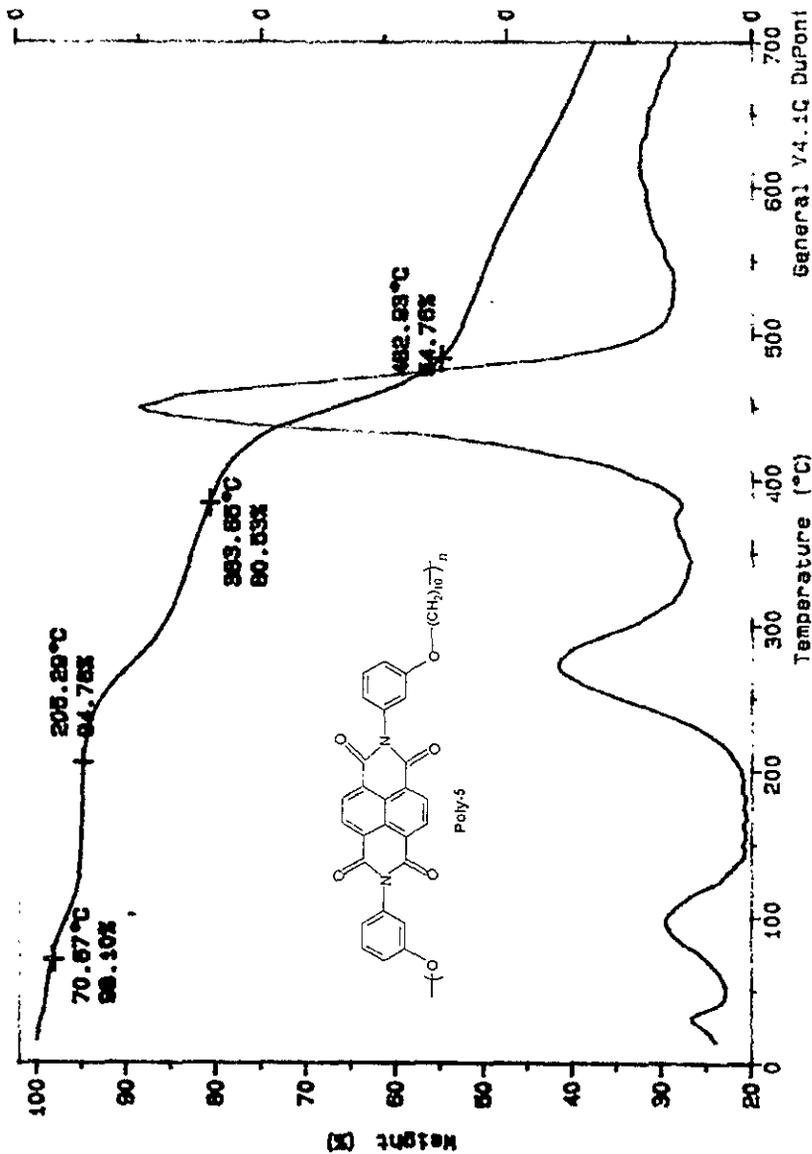


General V4.1C DuPor

Sample: MUESTRA PR9 (4) CORRIDA 2
 Size: 3.8910 mg
 Method: S FOMINE
 Comment: ATM DE N2 VEL 10°C/MIN.

TGA

File: C: PAKITGA.144
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 24-Mar-98 09:16

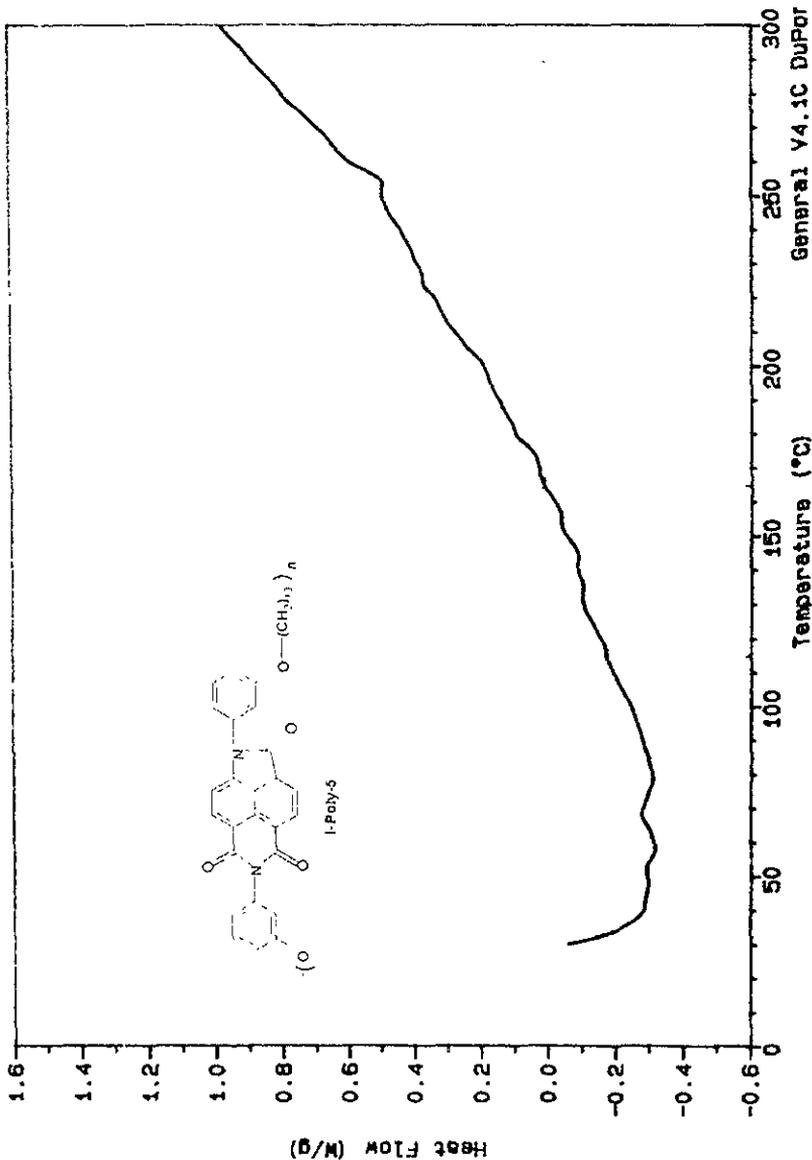


General V4.1G DuPont

Sample: PAM-II (2)
Size: 3.4000 mg
Method: GOMA
Comment: ATM N2 CAL 10°C/MIN.

DSC

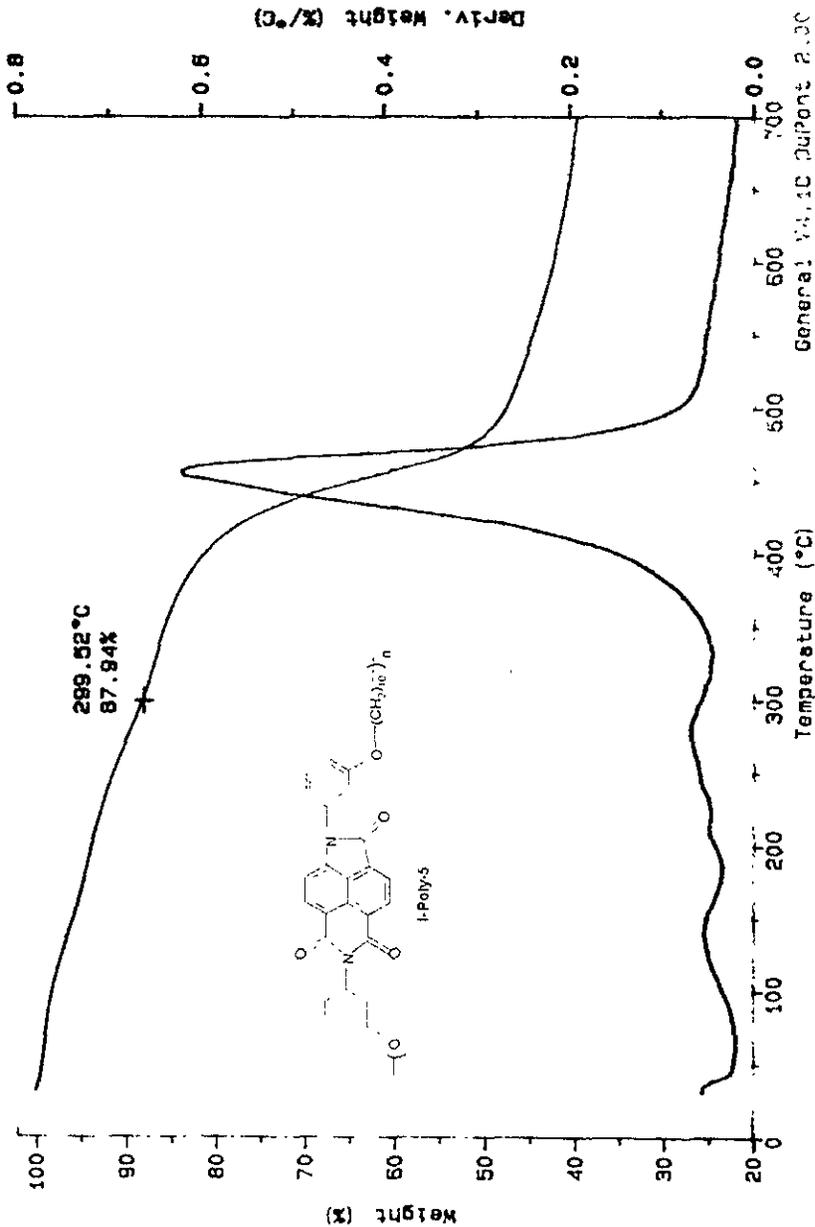
File: C:PAMDSC.029
Operator: M.A. CANSIECO
Run Date: 18-Mar-98 07:02



Sample: PAK-II (2)
Size: 11.4500 mg
Method: S FOMINE
Comment: ATK DE N2 FLO 10.0°C/MIN.

TGA

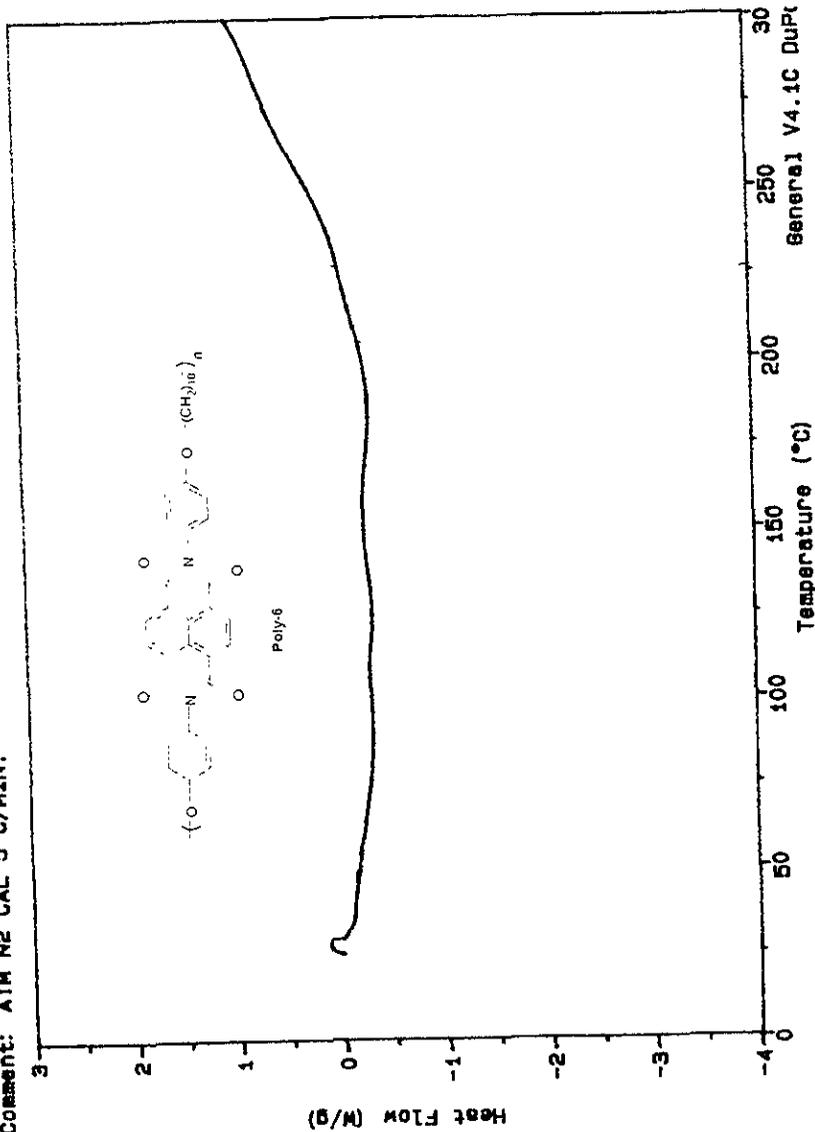
File: C:\PAM\BSC.130
Operator: M.A. CANFICO
Run Date: 16-Mar-98 11:40



Sample: POLIMERO PLM2-1 (6)
Size: 2.5000 mg
Method: S. FOMINE
Comment: ATM M2 CAL 5°C/MIN.

DSC

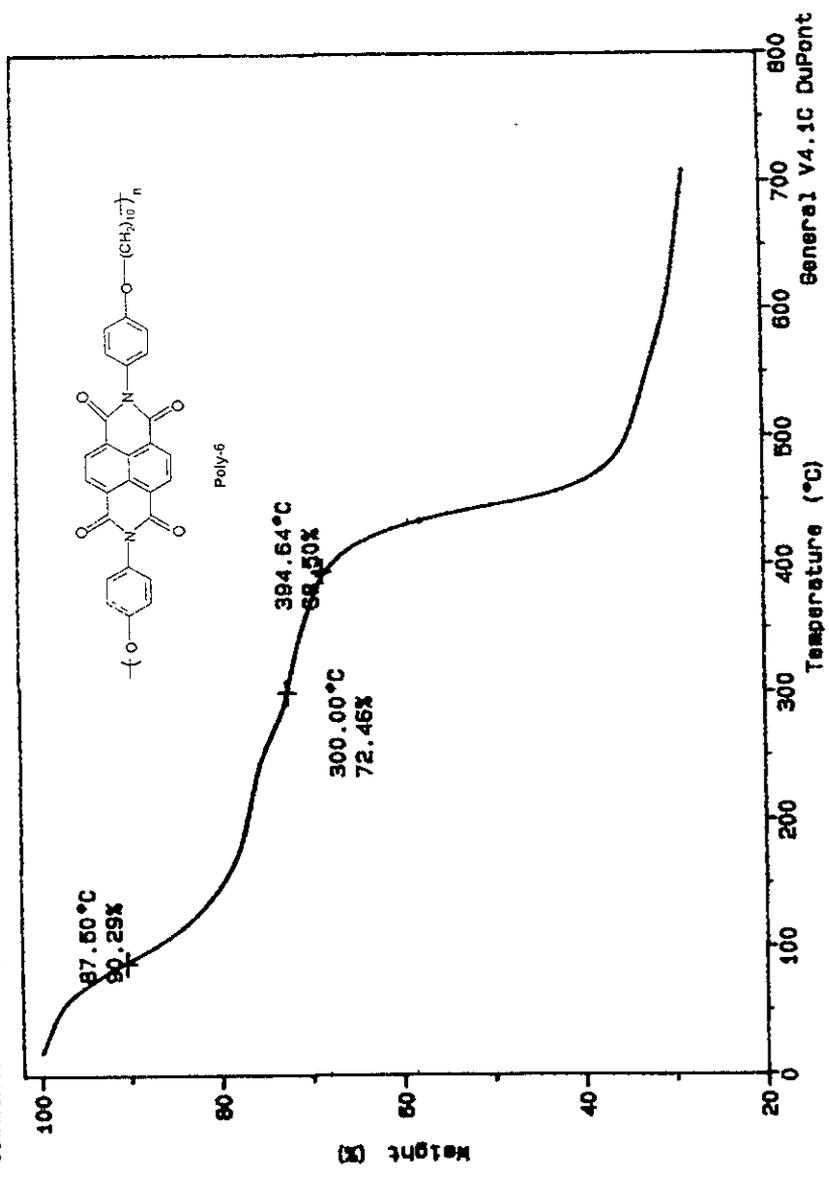
File: C:SERDSCRG.052
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 9-feb-98 07:18



TGA

File: C: SERTGAPOL.11B
Operator: M. A. CANBECCO
Run Date: 6-Feb-98 13:31

Sample: POLIMERO PLX2-1 (5)
Size: 8.1380 mg
Method: 8 FOMINE
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/ MIN.

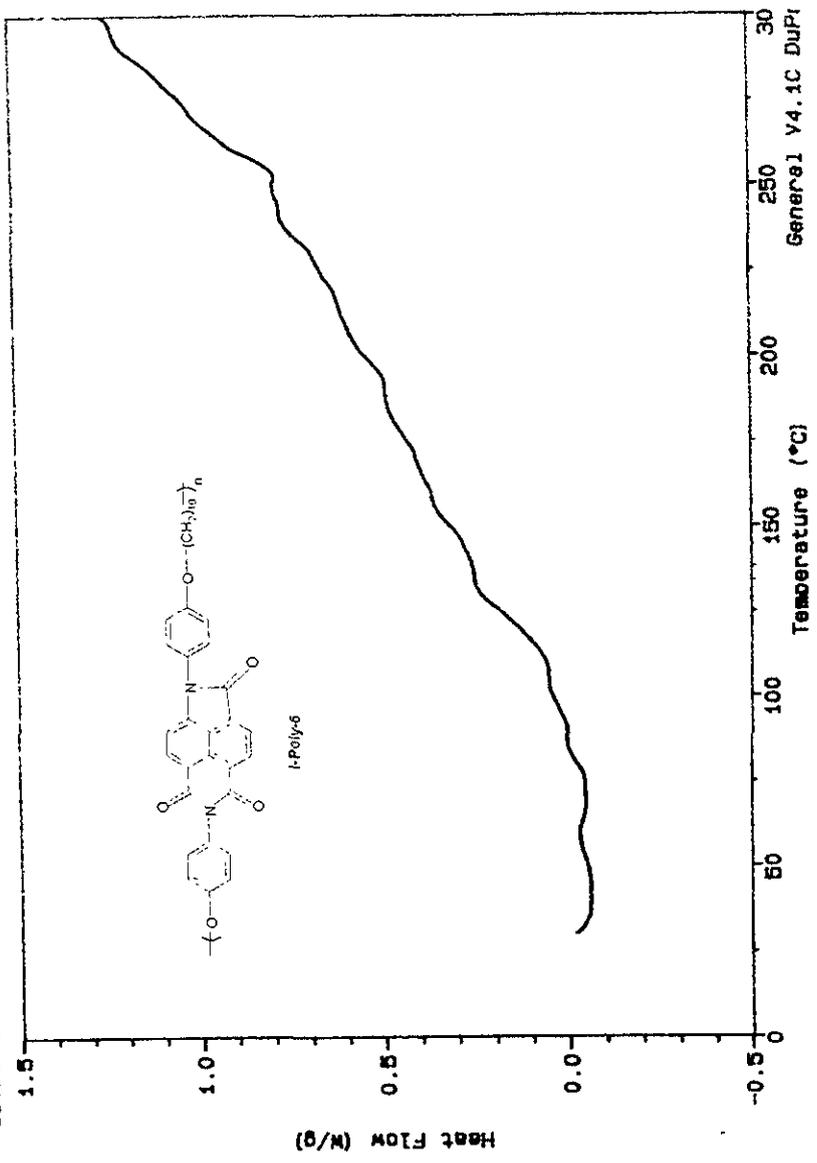


General V4.1c DuPont

Sample: PLB-II (3)
Size: 3.4000 mg
Method: GOMA
Comment: ATM N2 CAL 10°C/MIN.

DSC

File: C: PAMDSC.030
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 18-Mar-98 07:44



Sample: POLIMERO PLB (4)
Size: 4.7840 mg
Method: 8 FOMINE
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/ MIN.

TGA

File: C:SERTGAPOL.114
Operator: M. A. CANSECO
Run Date: 6-Feb-98 10:13

