

00584



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Síntesis de oligómeros dendriméricos conjugados bien definidos y polímeros hiper-ramificados con propiedades electroluminiscentes y de óptica no lineal mediante el uso de soportes poliméricos.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ORGANICA)

P R E S E N T A :

M. en C. Patricia Guadarrama Acosta

Asesor: Dr. Serguei Fomine



MEXICO, D. F.

379251

2000



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.

COORDINACIÓN DEL PROGRAMA
DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE

Jefe de la Unidad Administrativa del Posgrado.
Presente

Me es grato informarle que la alumna Patricia Guadarrama Acosta presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor correspondiente al Programa de Doctorado en Ciencias Químicas, adecuado al Reglamento General de Estudios de Posgrado, (clave 5005), quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "Síntesis de oligómeros dendriméricos conjugados bien definidos y polímeros hiper-ramificados con propiedades electroluminiscentes y de óptica no lineal mediante el uso de soportes poliméricos", ante el siguiente jurado:

Presidente	Dra. Guillermina Burillo Amezcua	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Primer vocal	Dr. Cecilio Álvarez Toledano	Instituto de Química, UNAM
Segundo vocal	Dr. Joaquín Palacios Alquisira	Facultad de Química, UNAM
Tercer vocal	Dr. Francisco Yuste López	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo	Instituto de Química, UNAM
Primer suplente	Dr. Leovigildo Quijano	Instituto de Química, UNAM
Segundo suplente	Dr. Roberto René Salcedo Pintos	Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Atentamente

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Ciudad Universitaria, D. F., 10 de marzo, 2000

DRA. NORÁH BARBA BEHRENS.

Coordinadora del Programa de Maestría
y Doctorado en Ciencias Químicas

c.c.p.: Integrantes del Jurado
Coordinador del Área
Departamento de Control Escolar
Interesado

Noráh Barba Behrens.
Facultad de Química
Tel./Fax 5 50 91 96

A mis padres y hermanos
por el apoyo y cariño de toda
la vida.

A Luis por todo ese tiempo.

A mis amigos de siempre.
Ni siquiera hace falta nombrarlos.

A Rogelio. Una ilusión que me mueve y
me hace muy feliz.

Agradecimientos.

A mi asesor, el Dr. Serguei Fomine. Gracias por todo el apoyo y disposición para la realización de este trabajo y gracias por compartir toda tu experiencia y conocimientos con las personas que iniciamos un camino, eso es muy valioso y motivante.

A mis compañeras de Laboratorio: Paty Ponce, Susana y Brenda por su comprensión y compañía (por los 15 minutos diarios).

A Wilber Matus por su ayuda en la obtención de los espectros de RMN.

Agradezco a todos los investigadores integrantes del jurado por su tiempo en la revisión y corrección de este trabajo.

A CONACyT por la beca otorgada para la realización del doctorado y culminación de la tesis.

Mención.

El presente trabajo forma parte de las siguientes publicaciones:

"Solid-Supported Synthesis of Hyperbranched Polymer with Discrete Conjugated Units". P. Guadarrama; L. Fomina; V. Pankov; W. Matus; S. Fomine. *Polym. J.* **1999**, *31*, 423.

"Solid-Supported Synthesis of Hyperbranched Polymer with β,β -diethynylstyryl units. ACEPTADO en Polymer International.

CONTENIDO

PÁGINA

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	4
CAPÍTULO II. OBJETIVOS	18
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	33
CAPITULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
ESPECTROS DE RMN, IR Y UV-VIS	E-1 a E-33
CAPÍTULO VI. ESTUDIO TEÓRICO	59
CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES	88
ANEXOS	
ANEXO I. MÉTODOS AB INITIO PARA CALCULAR DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS	90
ANEXO II. MECÁNICA Y DINÁMICA MOLECULAR	94
ANEXO III. MATERIALES LUMINISCENTES	98
REFERENCIAS	100

Resumen.

En años recientes se ha dado considerable importancia a estructuras poliméricas topológicamente más complicadas en comparación con los polímeros lineales convencionales. Tal es el caso de los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados. Los dendrímeros son estructuras perfectamente definidas, monodispersas, que por sus características estructurales presentan propiedades difíciles de encontrar en sus análogos lineales, como por ejemplo, alta solubilidad, baja viscosidad inherente y un gran número de grupos terminales en la periferia aún en moléculas de peso molecular alto. Sin embargo, la preparación de este tipo de macromoléculas requiere de procedimientos de síntesis por pasos que implican mucho esfuerzo para obtener al final productos solo en cantidades limitadas.

Las macromoléculas hiper-ramificadas por otro lado, se presentan como una alternativa a los dendrímeros ya que tienen propiedades similares y pueden prepararse mediante polimerizaciones en un solo paso a partir de monómeros tipo AB_x donde $x \geq 2$; sin embargo, una característica indeseable de este tipo de síntesis es la pérdida de control tanto en estructura como en peso molecular. El empleo de soportes sólidos en síntesis de macromoléculas altamente ramificadas ha demostrado ser una buena alternativa a la síntesis en solución en cuanto al control estructural y a la simplificación del proceso de purificación de los productos. En el presente trabajo se describe la síntesis de cuatro nuevos soportes sólidos con grupos funcionales amida, así como la polimerización del monómero AB_2 4-(5-hexiniloxi)- β,β -dibromoestireno tanto en solución como en presencia de dichos soportes mediante reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio. Los soportes sólidos preparados difieren entre sí principalmente en dos aspectos: Presentan diferentes distancias entre sitios reactivos (33.2 Å y 14.4 Å) y poseen diferentes grupos funcionales (PhBr, $C=CBR_2$ y I). Según resultados de GPC y RMN, los oligómeros desconectados de los soportes tienen menor peso molecular (7300, 4600 y 4200) y mayor porcentaje de ramificación (65 y 55%) en comparación con el oligómero obtenido en ausencia de soportes (PM=18300 y GR=30%). La disminución en pesos moleculares se atribuyó a efectos estéricos producidos por la presencia de los soportes y el aumento en el GR se atribuyó a un efecto tipo jaula que permite mayor permanencia de especies reactivas, formándose así estructuras mejor definidas. Algunos cálculos teóricos de mecánica y dinámica molecular mostraron que en general, a partir de la quinta generación comienza a aumentar el encumbramiento estérico; sin embargo, en algunos casos se presume que existe cierta estabilización por interacciones no enlazantes entre cadenas vecinas en crecimiento o con el mismo soporte. Otro resultado interesante fue que aunque el soporte S-3 posee una cadena más flexible, al poseer una distancia más corta entre puntos focales de crecimiento, dio lugar a un polímero con menor peso molecular en comparación con aquél desconectado del soporte S-2 cuya distancia entre puntos focales es prácticamente el doble. Así, se pone en evidencia que más que la flexibilidad del soporte y además de la reactividad de sus grupos funcionales, es importante la distancia entre puntos reactivos vecinos.

En la siguiente Tabla se resumen algunos resultados obtenidos:

	Peso Molecular (GPC)	D*	abs. UV-VIS (nm)	GR**
Polímero formado				
en solución	18,300	2.2	240,282,320,340	30-35%
Polímero desconectado				
del soporte S-2 (=CBr ₂)	7,300	1.8	240,282,320,340	60-65%
Polímero desconectado				
del soporte S-3 (Ph-Br)	4,600	1.6	240,282,320,340	50-55%
Polímero desconectado				
del soporte S-4 (Ph-I)	4,200	1.4	240,282,320,340	50-55%

* Polidispersidad

** Grado de ramificación estimado mediante RMN.

El grado de ramificación fue un parámetro importante a considerar ya que permite estimar el grado de imperfección de los polímeros obtenidos^ξ. Por otro lado, de la Tabla se observa que la distribución de pesos moleculares es más homogénea para los polímeros desconectados (polidispersidades menores) en comparación con el polímero obtenido en solución; resultado que se esperaba, considerando el poco control que se puede imponer en la síntesis en solución en un solo paso.

Hablando de las propiedades ópticas de los polímeros obtenidos, se observan emisiones en la región del azul en 437-442 y 527 nm cuando las muestras se excitan a 358 nm.

^ξ El grado de imperfección en una molécula altamente ramificada se refiere a los puntos posibles de ramificación que no reaccionaron dentro de la molécula.

Abstract.

In order to achieve major structural control in the preparation of hyperbranched polymers, recently has been attempted the synthesis using insoluble solid supports as an alternative methodology.

It is known that several factors must be considered to obtain well-defined, high generation hyperbranched polymers via solid support procedure: a) monomer characteristics (structure, reactivity, spacer length to prevent steric hindrances); b) kinetic considerations (rate of monomer addition) and c) topological and chemical features of solid supports, among others.

The present work deals with the synthesis of novel hyperbranched polymer by Pd-catalyzed cross-coupling reaction of 4-(-5-hexynyloxy)- β,β -dibromostyrene both in solution and using aromatic p-polyamides as solid supports which are structurally and chemically different from Merrifield's resin previously used for other authors.

According to NMR data, the degree of branching (DB) of the polymer disconnected from the polymeric support S-2 increased to 60-65 % in comparison with polymer obtained in solution (30-35 %). However, the molecular weight of detached polymer was lower than that of the polymer obtained in solution. It seems that monomer molecules trapped in the vicinity of growing polymer chain by the polymeric support have more time to react with other units of C-Br, thus increasing branching of the polymer. A drop in molecular weight in the presence of solid support is attributed to steric hindrances caused by polymeric support. Thus limiting the molecular weight of the attached polymer.

Also it has been synthesized two novel polymeric supports based on meta-substituted polyamide backbone, differing between each other by the nature of reactive functional group participating in cross-coupling Pd-catalyzed reaction, being bromine in one case and iodine in the other. The observed tendencies in solid-supported polymerization were similar to other support. The polymers disconnected from the polymeric supports are blue emitters emitting the light at 437-442 and 527 nm when excited at 358 nm.

I. Antecedentes.

En años recientes se ha dado considerable importancia a estructuras poliméricas topológicamente más complicadas que las que poseen los polímeros lineales convencionales. Tal es el caso de los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados. Los dendrímeros son estructuras perfectamente definidas, con un patrón fractal de crecimiento y que por sus características

estructurales presentan propiedades difíciles de encontrar en sus análogos lineales como por ejemplo alta solubilidad, baja viscosidad inherente y un gran número de grupos terminales en la periferia aún en moléculas de peso molecular (P.M.) alto. Sin embargo, la preparación de este tipo de macromoléculas requiere de procedimientos de síntesis por pasos que implican mucho esfuerzo para obtener al final productos en cantidades muy limitadas.

Las macromoléculas hiper-ramificadas por otro lado, se presentan como una alternativa a los dendrímeros ya que presentan propiedades similares y pueden prepararse mediante polimerizaciones de monómeros tipo AB_x en un solo paso, donde $x \geq 2$; sin embargo, una característica indeseable de este tipo de síntesis es la pérdida de control tanto en estructura como en el P.M. de las macromoléculas preparadas, lo que se traduce en porcentajes de ramificación entre 55 y 70 % y polidispersidades altas.¹ El grado de ramificación, GR, es una medida de la imperfección en el patrón fractal en este tipo de polímeros hiper-ramificados. Por definición, el GR es 1 para dendrímeros perfectos y 0 para polímeros lineales. Por otro lado, la polidispersidad es una medida del grado de heterogeneidad en la distribución de los pesos moleculares dentro de un sistema polimérico.⁵ Los dendrímeros perfectos son monodispersos; es decir, todas las moléculas presentes tienen exactamente el mismo peso molecular.

El grado o porcentaje de ramificación muchas veces es el parámetro más importante en este tipo de sistemas ya que se puede relacionar directamente con la procesabilidad de los polímeros obtenidos. Cuando se forman estructuras muy irregulares con grados de ramificación bajos ($GR \ll 1$), se tienen materiales difíciles de tratar que no pueden siquiera ser caracterizados. Por otro lado, los polímeros con grados de ramificación $\geq 0.6-0.7$ dan lugar a materiales con propiedades físicas muy interesantes tales como incremento en solubilidad y mejoras en las propiedades mecánicas cuando éstos se mezclan con otros polímeros. De ahí la importancia de buscar un control en la arquitectura molecular de los polímeros hiper-ramificados.

⁵ La polidispersidad se define por la relación: Peso molecular promedio en peso entre peso molecular promedio en número (M_w/M_n). Normalmente tiene valores entre 1.5-2.5.

A continuación se mencionan algunos ejemplos de obtención de polímeros ramificados mediante la síntesis en un solo paso en donde el grado de ramificación refleja la baja o alta eficiencia del control estructural al emplear esta metodología de síntesis.

En 1990, Kim y Webster^{2,3,4,5}, reportaron la poli condensación en un solo paso del ácido (3,5-dibromofenil)borónico en presencia de cantidades catalíticas de tetrakis(trifenilfosfín)paladio (0) a reflujo en solución acuosa de carbonato, obteniendo macromoléculas de polifenileno.

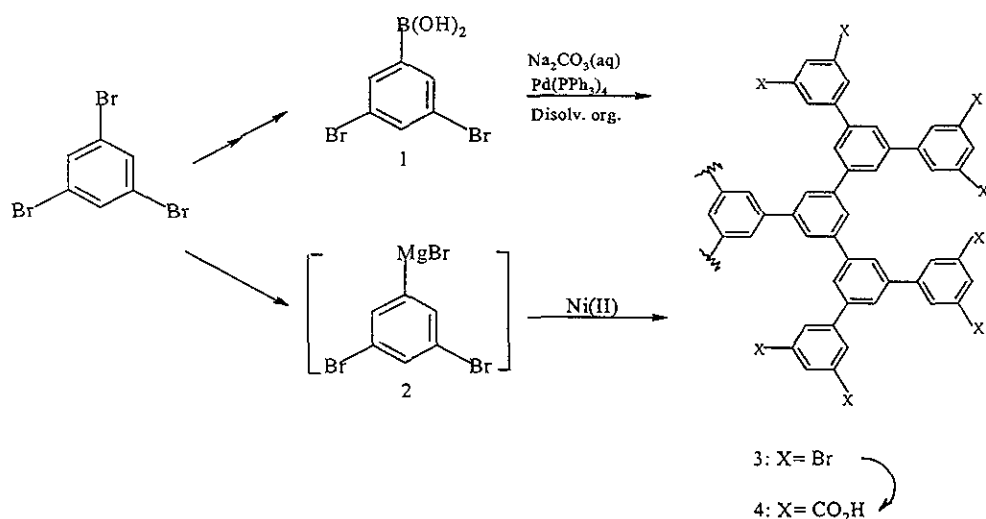


Figura 1. Preparación de polifenileno mediante el uso de metales de transición.

Una ruta alternativa involucra el uso del reactivo de mono-Grignard (compuesto 2 de la Figura 1). De acuerdo con RMN (análisis de grupos terminales), el grado de ramificación estimado fue de 70%, con P.M. de 2000-4000. La limitación del peso molecular se atribuyó a impedimentos estéricos en el centro organometálico o bien, a ciclizaciones intramoleculares. El valor de GR es alto, considerando la metodología de síntesis utilizada; sin embargo, es lógico pensar que mientras menores son los pesos moleculares como en este caso, es más factible tener estructuras mejor definidas.

Por otro lado, Fréchet y colaboradores⁶ reportaron la preparación del poliéster aromático hiper-ramificado (5) que se muestra en la Figura 3, mediante la auto condensación del cloruro de 3,5-bis(trimetilsiloxi)benzoílo (monómero tipo AB₂; donde A= cloruro de benzoílo y B= oxígeno del grupo trimetilsiloxi).

Considerando el método de síntesis aplicado y, luego de analizar los espectros de RMN, se asumió que, a diferencia de lo que se obtiene empleando metodologías convergente o divergente por pasos, en este caso se producen estructuras dendriméricas irregulares; es decir, estructuras en donde no todos los sitios activos reaccionaron. Se menciona que pueden estar presentes 3 diferentes tipos de subunidades además del punto focal de crecimiento: unidades terminales (sustitución nula), unidades dendriméricas (perfectamente ramificadas) y unidades lineales (semi-ramificadas); definiéndose así el grado de ramificación de la siguiente manera:

$$GR = \frac{(\text{No. de unidades dendriméricas}) + (\text{No. de unidades terminales})}{\text{No. total de unidades}}$$

Para calcular el grado de ramificación se llevó a cabo la preparación de compuestos modelo de bajo peso molecular (Figura 2), que poseen estructuras similares a las unidades lineales, dendriméricas y terminales de los polímeros hiper ramificados, caracterizándolos por RMN. Comparando la intensidad de las señales de las diferentes unidades y, mediante análisis de grupos terminales en RMN, se aplicó la fórmula antes mencionada, determinándose un porcentaje de ramificación de 55-60%.

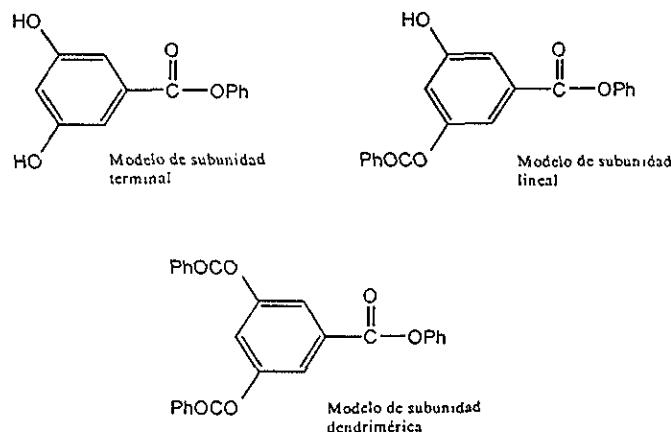


Figura 2. Compuestos modelo para determinar el grado de ramificación mediante análisis de grupos terminales vía RMN de ¹H y ¹³C.

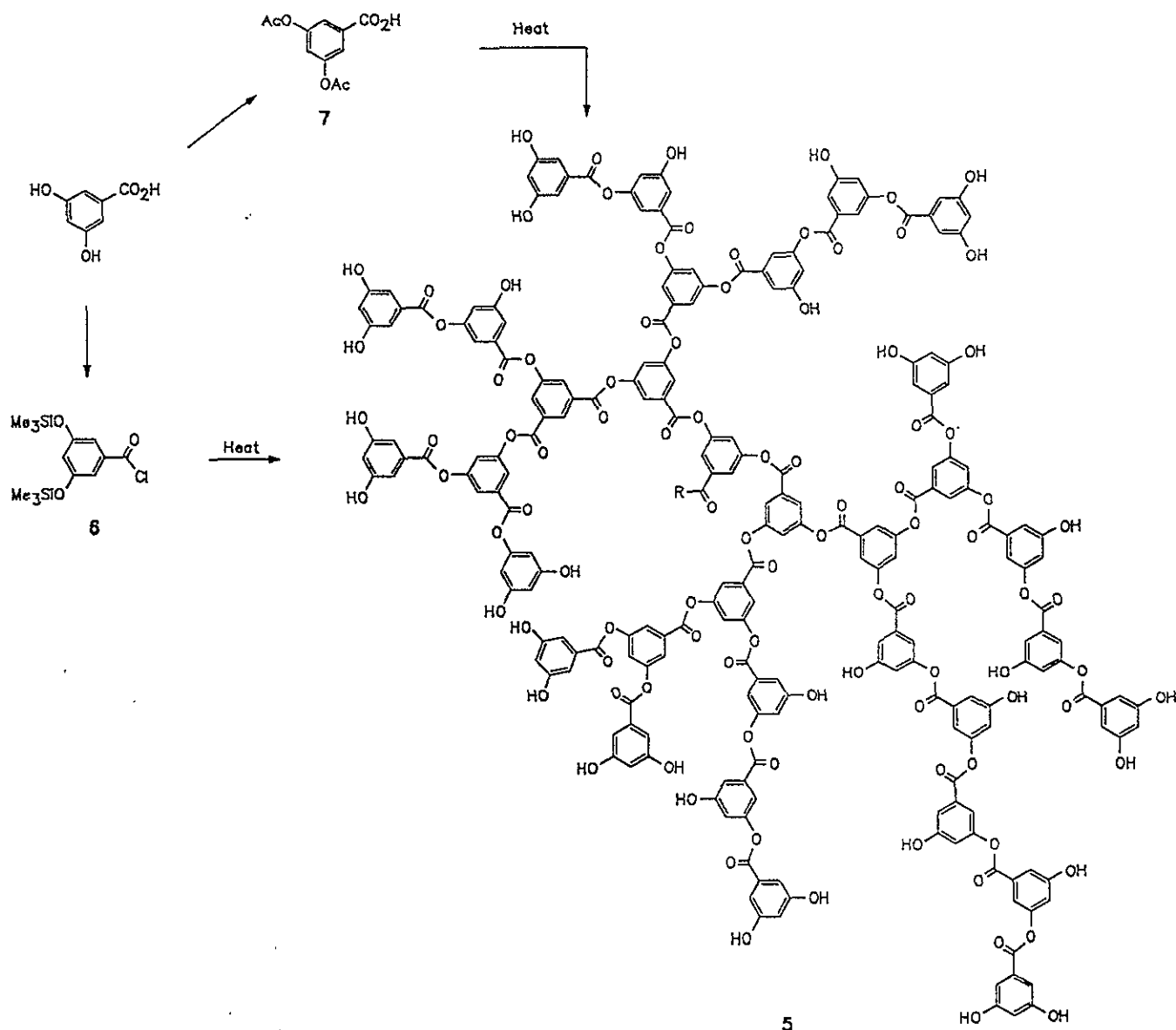


Figura 3. Condensación de un monómero tipo AB₂ para obtener poliésteres de alto P.M. (180,000 a 1,000,000)

Acerca de la definición del grado de ramificación propuesta por Hawker y Fréchet, Frey y colaboradores⁷ en 1998 llevaron a cabo un estudio teórico sobre la reacción de acoplamiento $B_f + AB_m \rightarrow B_{f+m-1}$, basándose en la adición aleatoria de monómeros AB_m ($m=2,3$) a un núcleo de moléculas B_f ($f=2$ a 12), excluyendo constricciones de tipo estérico. De este trabajo se desprende una nueva fórmula para calcular el grado de ramificación ($GR = 2D/(2D + L)$ donde D= unidad dendrimérica y L= unidad lineal), y se mencio-

na que la definición antes establecida por Fréchet sobreestima los valores de GR sobre todo a P.M. bajos ya que se toman en cuenta las unidades terminales, de tal modo que, aún a PM bajos, nunca se tiene un grado de ramificación igual a cero.

Además de RMN, también se han utilizado métodos degradativos para determinar el GR (métodos de funcionalización-degradación)⁸.

Mediante la síntesis en un solo paso en solución, se han preparado polímeros hiper-ramificados con conectividad tipo amida,^{9,10} carbamato,¹¹ uretano,¹² éster¹³ y tioéter¹⁴ por mencionar algunos.

Considerando la naturaleza química de las unidades que forman estos polímeros hiper-ramificados, se han diseñado materiales con características de cristales líquidos, sistemas micelares, sistemas catalíticos y antenas moleculares entre otros.

En el caso de materiales aplicables en foto y electroluminiscencia, así como óptica no lineal, se ha observado que se requiere la presencia de unidades insaturadas discretas dentro de la estructura de dichos materiales. Al respecto, se han realizado varios trabajos que anteceden al presente y que describen la preparación y caracterización de nuevos materiales con las características mencionadas. A continuación se hace referencia a algunos de estos trabajos:

Recientemente se prepararon dendrímeros hasta de tercera generación (Figura 4) con cromóforos de tipo estilbena incorporados en la estructura para su posible aplicación en dispositivos emisores de luz y óptica no lineal:¹⁵

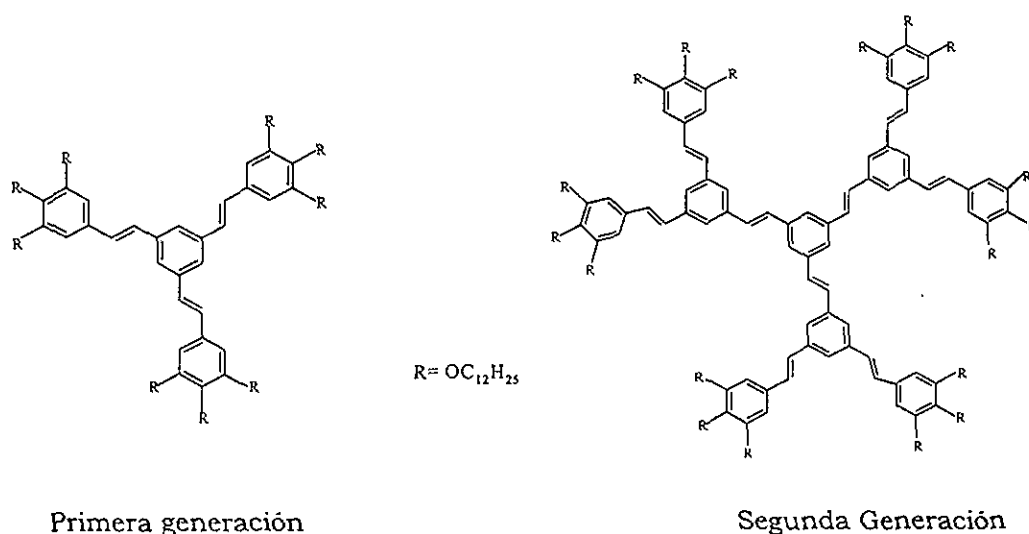


Figura 4. Dendrímeros tipo estilbena.

El dendrímico de segunda generación, por ejemplo en ciclohexano presentó dos máximos de fluorescencia a $\lambda=399$ y $\lambda=419$ nm. En CH_2Cl_2 los dendrímicos de las tres generaciones mostraron una λ máxima de absorción en 329 nm. Estos compuestos también presentaron propiedades de cristales líquidos.

Otro ejemplo de compuestos altamente ramificados y poliinsaturados es la síntesis mediante reacciones de Diels-Alder de dendrímicos de polifenileno:¹⁶

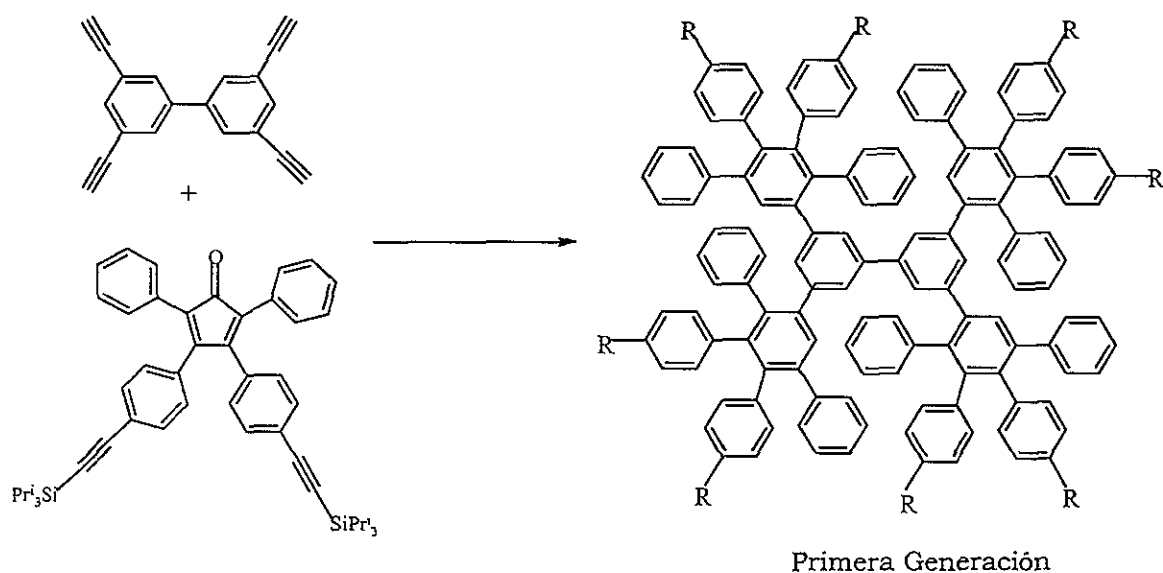


Figura 5. Dendrímicos de polifenileno.

Mediante la secuencia de cicloadición-desprotección (remoción del grupo triisopropilsilil con Bu_4NF) se preparó hasta la tercera generación y los dendrímicos resultantes fueron solubles en disolventes orgánicos comunes. Una de las características especiales de este trabajo es que a diferencia de las reacciones típicas de acoplamiento catalizadas por metales para construir compuestos hiper-ramificados de polifenileno, en este caso se utilizan reacciones de cicloadición [2+4] seguidas por desililación y descarbonilación.

Por otro lado, en 1996, L. Fomina y R. Salcedo¹⁷ reportaron la síntesis y polimerización en un solo paso del β,β -dibromo-4-etinilestireno, obteniéndose un polímero hiper-ramificado (P.M.>70000) poli-conjugado luminiscente en solución ($\lambda_{\text{abs}} = 377$ nm, $\lambda_{\text{emisión}} = 500$ nm (región del azul)).

Comparando con un compuesto modelo de P.M. bajo (654 u.a.) cuya λ_{abs} fue de 404 nm, se determinó que la menor λ_{abs} del polímero hiper-ramificado daba cuenta de la interrupción de la conjugación debido a impedimentos estéricos. Este hecho se corroboró mediante cálculos teóricos (AM1). Considerando lo anterior, S. Fomine y colaboradores¹⁸ llevaron a cabo la síntesis de polímeros hiper-ramificados con unidades insaturadas discretas empleando la reacción de Heck:

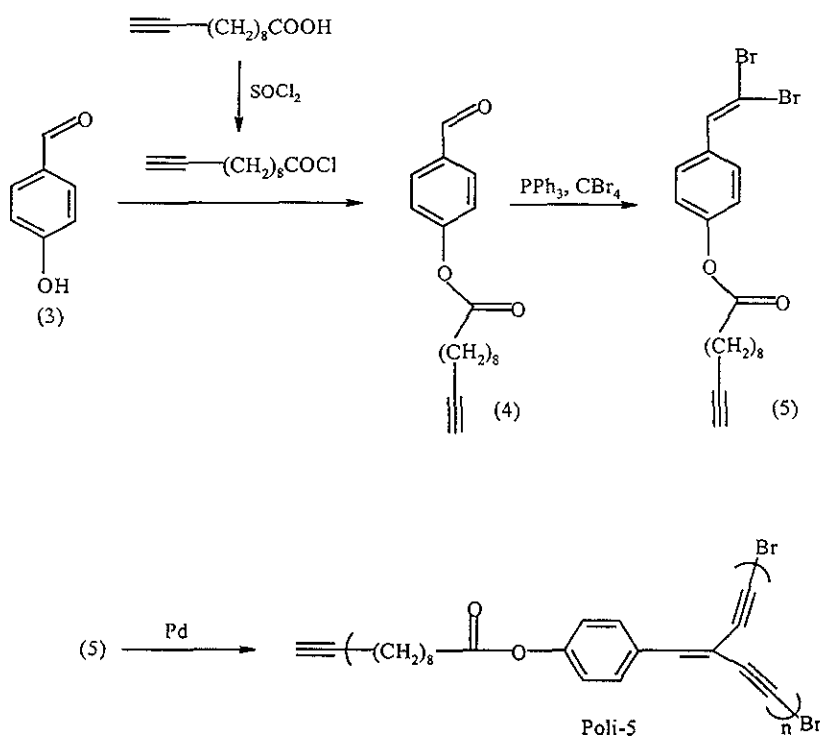


Figura 6. Síntesis del monómero β,β'-Dibromo-4-(10-undecinoiloxi)estireno y su polimerización.

En este trabajo se asume que la incorporación de espaciadores alifáticos dentro de la estructura del polímero hiper-ramificado podría dar lugar a estructuras en donde los efectos estéricos se presentaran a P.M. mayores.

El polímero Poli-5 resultó soluble en disolventes orgánicos comunes como CHCl_3 o CH_2Cl_2 (hecho importante con fines de purificación y caracterización y que se debe a la presencia de fragmentos alifáticos flexibles) y mostró fuerte fotoluminiscencia azul ($\lambda_{\text{emisión}}=468 \text{ nm}$). En cuanto a la estructura, no fue posible determinar el grado de ramificación debido a la superposición de señales en los espectros de RMN, pero el índice de polidispersidad fue mayor a 1.7, lo cual habla de cierta pérdida de control en el peso molecular promedio del polímero preparado.

Una de las mayores limitaciones para llevar a cabo investigaciones sistemáticas de tipo *estructura - propiedades* de polímeros hiper-ramificados es la falta de control sobre parámetros como el grado de ramificación y la polidispersidad.

Con el propósito de preparar oligómeros de estructura bien definida para su posible aplicación en foto y electroluminiscencia, se llevó a cabo la síntesis por pasos (metodología convergente) de oligómeros hiper-ramificados policonjugados de primera y segunda generación a partir del monómero β,β -dibromo-4-etinilestireno¹⁹ mediante las reacciones de Heck y Wittig aplicadas de manera consecutiva, obteniéndose los compuestos que se muestran en la Figura 7.

La estructura de los oligómeros fue confirmada por técnicas espectroscópicas convencionales (excepto el compuesto 11 por su pobre solubilidad).

De acuerdo a los datos de UV-VIS, se observó un desplazamiento batocrómico directamente relacionado con el aumento en P.M. y por consiguiente, relacionado con la expansión de la conjugación de estos oligómeros. Todos los compuestos resultaron ser fotoluminiscentes en la región del azul ($\lambda_{\text{emisión}} = 440\text{-}500 \text{ nm}$).

Aunque deseable, no fue posible llevar a cabo la preparación de oligómeros bien definidos de mayores generaciones debido a problemas serios de solubilidad y por tanto de purificación y caracterización de cada compuesto obtenido.

Con base en lo anterior, surge la necesidad de aplicar una metodología diferente de síntesis que permita preparar polímeros hiper-ramificados bien definidos de mayor P.M. y con menores esfuerzos de obtención en el laboratorio. La alternativa a la vista fue la síntesis en fase sólida sobre un soporte polimérico.

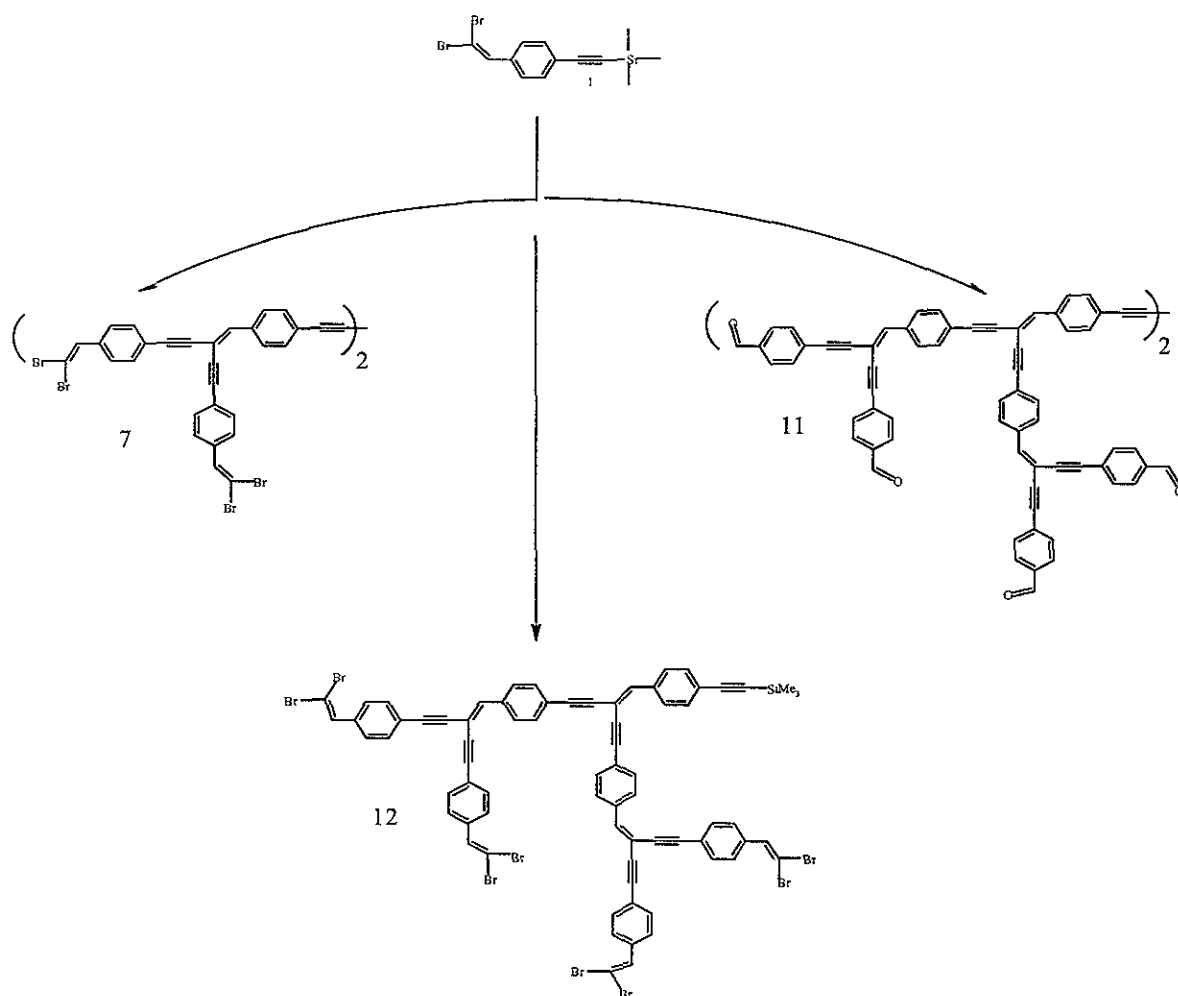


Figura 7. Oligómeros obtenidos mediante síntesis por pasos (metodología convergente).

Síntesis en fase sólida.

Más de tres décadas atrás, R.B. Merrifield²⁰ introdujo el concepto de síntesis de péptidos en fase sólida:²¹. Las reacciones empleadas son normalmente las mismas que se aplican en síntesis convencional pero en este caso uno de los reactivos se encuentra anclado a un soporte polimérico.

En la Figura 8 se muestra un ejemplo de síntesis (en este caso, de polipéptidos) en fase sólida en donde, repitiendo los pasos **C** y **D** se puede lograr el crecimiento de la cadena de aminoácidos hasta obtener el tamaño deseado de la misma y entonces llevar a cabo la desconexión entre el producto y el soporte (paso **E**).

Actualmente, cada vez con mayor frecuencia se llevan a cabo síntesis automatizadas sobre soportes sólidos de polipéptidos, oligonucleótidos y oligosacáridos así como bibliotecas de compuestos no poliméricos bajo el concepto de la Química Combinatoria.²²

Comparada con la síntesis en solución, la síntesis sobre soportes sólidos presenta varias ventajas:

i) El producto unido covalentemente al soporte se separa fácilmente del medio de reacción ya que en esas condiciones éste es insoluble en disolventes orgánicos comunes; **ii)** Los excesos de reactivos así como subproductos y el disolvente mismo pueden removerse rápidamente mediante lavados con disolventes adecuados; **iii)** La purificación de las especies poliméricas es rápida y completa y **iv)** Existe la posibilidad de regenerar el soporte polimérico para su posterior uso.

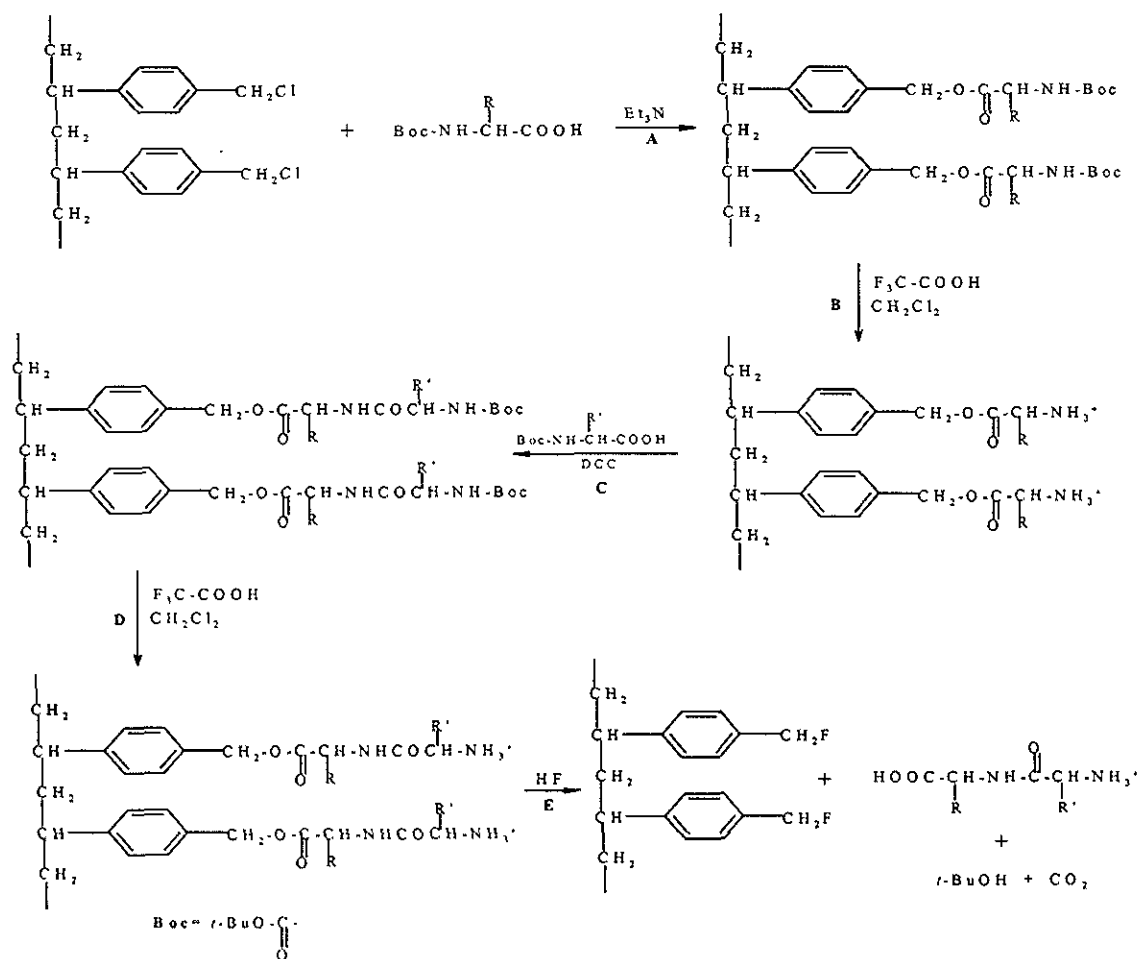


Figura 8. Síntesis de un dipéptido mediante la técnica en fase sólida de R.B. Merrifield.

Algunos soportes sólidos conocidos son los siguientes²³:

- Copolímero de PS/DVB (1-5% de entrecruzamiento).
- Resinas hexametilén diamin-poliacrílicas.
- Poli(N-(2-(4-hidroxifenil)etil)acrilamida).
- Resinas de poli(N-acriloilpirrolidina).
- Polietileno funcionalizado con ácido acrílico.
- Copolímero de PS/polidimetilacrilamida.
- Copolímeros de PEG-PS/DVB.

En el área de los compuestos dendriméricos, cuya síntesis representa siempre un reto en el laboratorio, se ha considerado el uso de soportes poliméricos con la idea de simplificar la preparación y purificación de este tipo de compuestos.

Al respecto, Fréchet y colaboradores aplicaron este concepto a la preparación de poliamidas dendriméricas²⁴ (Figura 9) a partir del ácido 3,5-diaminobenzoico protegido en presencia de poliestireno clorometilado como soporte sólido (soporte originalmente utilizado por Merrifield):

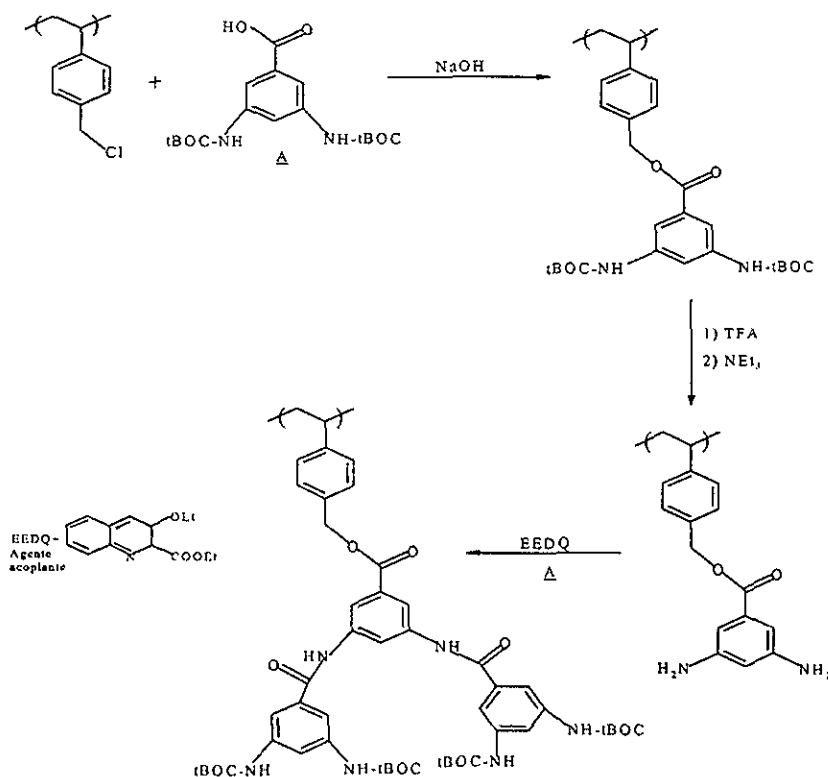


Figura 9. Síntesis de poliamidas dendriméricas en fase sólida.

Según los autores, los bajos rendimientos obtenidos en generaciones mayores probablemente se debe a un problema de confinamiento de tal modo que el soporte restringe la accesibilidad de los grupos terminales de las cadenas en crecimiento de la macromolécula dendrimérica.

Se obtuvieron PM bajos (900-1000) y polidispersidades altas (2.5 a 3.6), lo cual llevó a los autores a concluir que el uso de soportes sólidos para la preparación de poliamidas dendriméricas a partir del ácido 3,5-diaminobenzoico, presenta severas limitaciones.

El grupo de investigación de Jeffrey Moore por su parte, ha reportado varios trabajos en donde hacen uso de soportes sólidos para la síntesis de dendrímeros de fenilacetileno.

En 1995 por ejemplo, se desarrolló el siguiente esquema de síntesis (Figura 10):²⁵

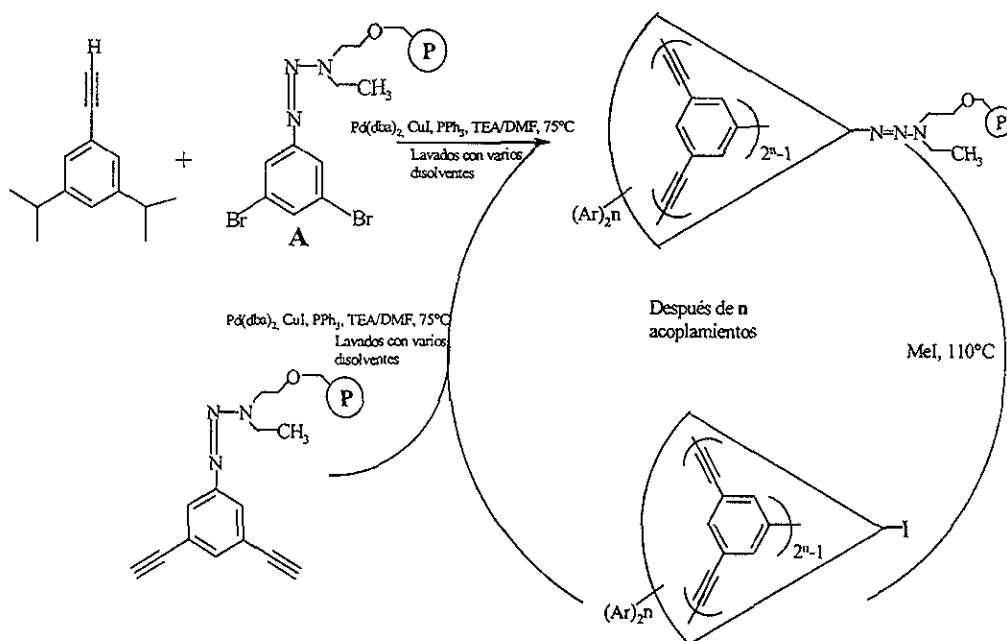


Figura 10. Síntesis de monodendrones de fenilacetileno empleando un método convergente en fase sólida.

El dibromoarilo **A** se obtuvo mediante una eterificación sobre el soporte polimérico clorometilado de Merrifield como se muestra en la Figura 11. El proceso esquematizado en la Figura 10 se repitió sin complicaciones

hasta obtener la tercera generación dendrimérica; sin embargo, la cuarta generación es difícil de obtener, presumiblemente por la *no accesibilidad* de sitios reactivos. Los productos obtenidos tanto en solución como en fase sólida son idénticos (según espectros de IR) y se obtienen prácticamente en los mismos rendimientos, con la ventaja de que en fase sólida la obtención de productos es más fácil y rápida.

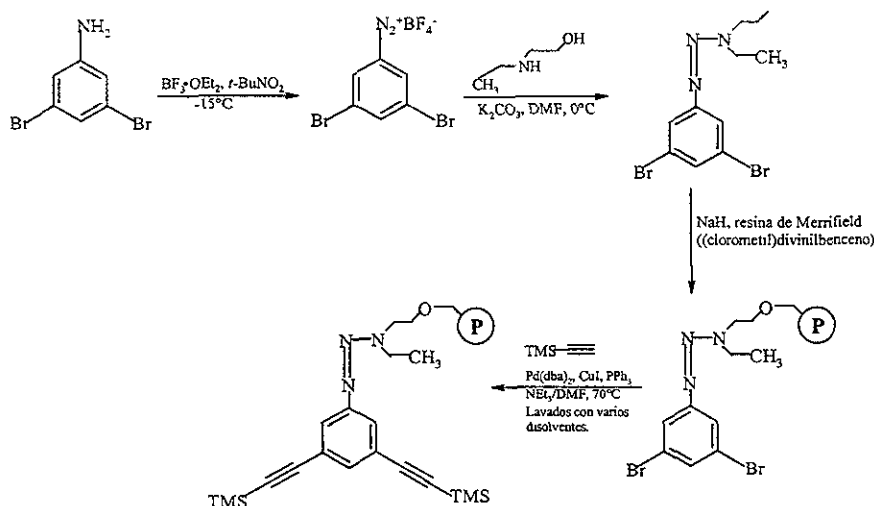


Figura 11. Síntesis del punto focal monomérico unido a un soporte sólido.

Por lo anterior, se menciona que el método convergente en fase sólida es útil particularmente en la obtención de monodendrones de generaciones pequeñas incluso a gran escala. Otra ventaja de esta metodología es que las reacciones de acoplamiento se pueden seguir por IR sin necesidad de aislar los productos.

Más tarde, en 1997, Moore y Bharathi²⁶ describieron un nuevo procedimiento para obtener macromoléculas hiper-ramificadas sobre un soporte sólido, obteniendo polímeros con polidispersidades < 1.3 (a diferencia del producto obtenido en solución, cuya polidispersidad fue mayor a 2.5) y buen control en el P.M. en el rango de 5000-25 000 u.a., lo cual se atribuye a la presencia del soporte.

Los autores ponen de manifiesto la notable simplificación en procesos de purificación cuando se emplean soportes sólidos.

Así, en el presente trabajo se plantea un esquema de síntesis en fase sólida sobre cuatro nuevos soportes poliméricos con unidades de poliamida. Los oligómeros hiper-ramificados obtenidos a partir de la polimerización del monómero 4(5-hexiniloxi)- β,β -dibromoestireno sobre los distintos soportes, se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas comunes. Adicionalmente, se llevaron a cabo cálculos teóricos tanto ab initio como de Mecánica Molecular con el fin de tratar de explicar una serie de observaciones experimentales. Los métodos ab initio se emplearon principalmente para calcular tensores isotrópicos de desplazamiento de compuestos modelo para asignar señales de RMN. La Mecánica Molecular se utilizó principalmente para evaluar efectos estéricos en sistemas altamente ramificados. A continuación se mencionan los objetivos generales y específicos del presente trabajo.

capítulo II. Objetivos

Capítulo II. Objetivos

Objetivos Generales.

- * Llevar a cabo la preparación de oligómeros hiper-ramificados bien definidos con unidades insaturadas discretas para su posible aplicación en foto y electroluminiscencia²⁷ así como en óptica no lineal²⁸.
- * Aplicar el concepto de síntesis en fase sólida con el fin de simplificar los procesos de purificación y obtención de compuestos hiper-ramificados de generaciones altas.

Objetivos específicos.

- * Desarrollar la síntesis de nuevos soportes poliméricos con unidades de poliamida aromática, funcionalizados para llevar a cabo reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio de monómeros acetilénicos de tipo AB₂ (particularmente el 4-(5-hexiniloxi)-β,β-dibromoestireno en donde A= HC≡C y B= CH=CBr₂).
- * Preparar un monómero de tipo AB₂ que incluya unidades insaturadas discretas así como grupos alifáticos espaciadores que incrementen tanto la solubilidad como el tamaño del patrón fractal que se reflejará en la posibilidad de alcanzar generaciones mayores al evitar impedimentos estéricos en etapas muy tempranas.
- * Llevar a cabo la polimerización del monómero de tipo AB₂ tanto en solución como en presencia de los soportes poliméricos preparados con la finalidad de comparar las características estructurales (grado de ramificación) y los pesos moleculares de las macromoléculas obtenidas.
- * Llevar a cabo la caracterización tanto de los soportes preparados como de los polímeros hiper-ramificados obtenidos mediante FT-IR, RMN ¹H y ¹³C, análisis elemental (en el caso de los soportes), GPC y UV-VIS (espectros de absorción y emisión de los polímeros obtenidos).
- * Realizar un estudio teórico que permita entender con mayor claridad el comportamiento de este tipo de sistemas dendríméricos y ayude a explicar las observaciones experimentales que resulten.

Metodología Experimental

Capítulo III. Metodología Experimental

III. Metodología experimental²⁹.

La metodología seguida fue: 1) Preparación de los soportes funcionalizados, 2) Preparación del monómero de tipo AB₂, 3) Conexión soporte-monómero, 4) Polimerización sobre el soporte, 5) Desconexión soporte-producto, 6) Extracción del producto y 7) Caracterización.

Soportes S-1 y S-2.

A la fecha se han preparado diversos soportes para diversos fines sintéticos; sin embargo, en nuestro caso fue necesario preparar nuevos soportes sólidos que tuvieran ciertas características para nuestros propósitos. Por un lado, que poseyeran esqueleto aromático que les confiriera cierta estabilidad térmica considerando las condiciones de reacción en que se llevan a cabo los acoplamientos catalizados por paladio y, más importante aún, que fuera posible funcionalizarlos para llevar a cabo dichos acoplamientos. Así, se prepararon 4 nuevos soportes con esqueleto de poliamida aromática.

La síntesis de los soportes poliméricos S-1 y S-2 se muestra en los esquemas I y II

Monómero AB₂.

Conociendo las características que deben tener los materiales potencialmente útiles para foto y electroluminiscencia, así como para óptica no lineal, se preparó un monómero tipo AB₂ que al polimerizar da origen a unidades insaturadas discretas constituidas por un anillo aromático, una unidad de etileno y otra de acetileno:

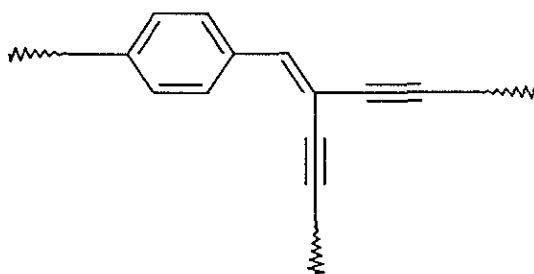
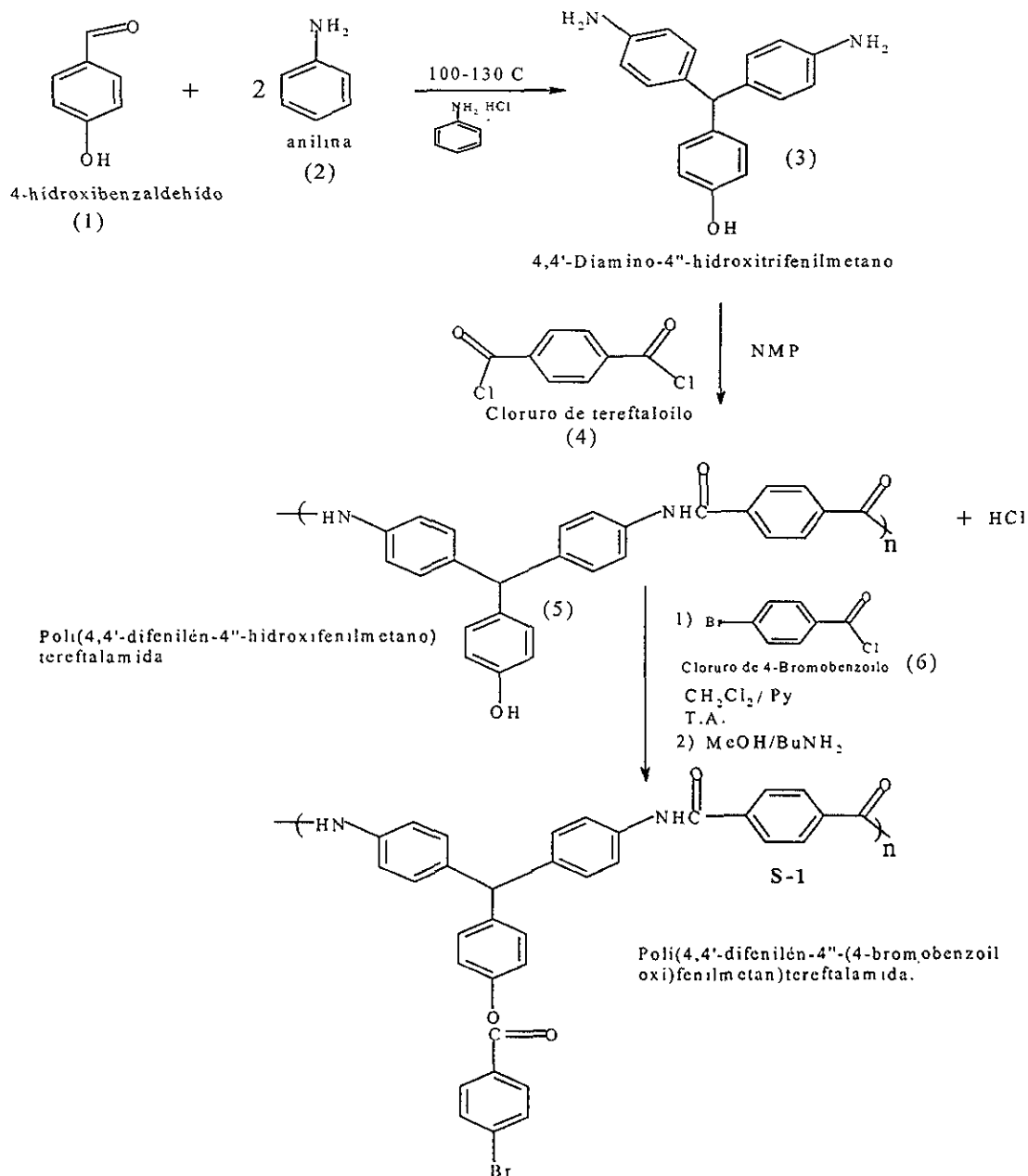


Figura 12. Unidad insaturada discreta.

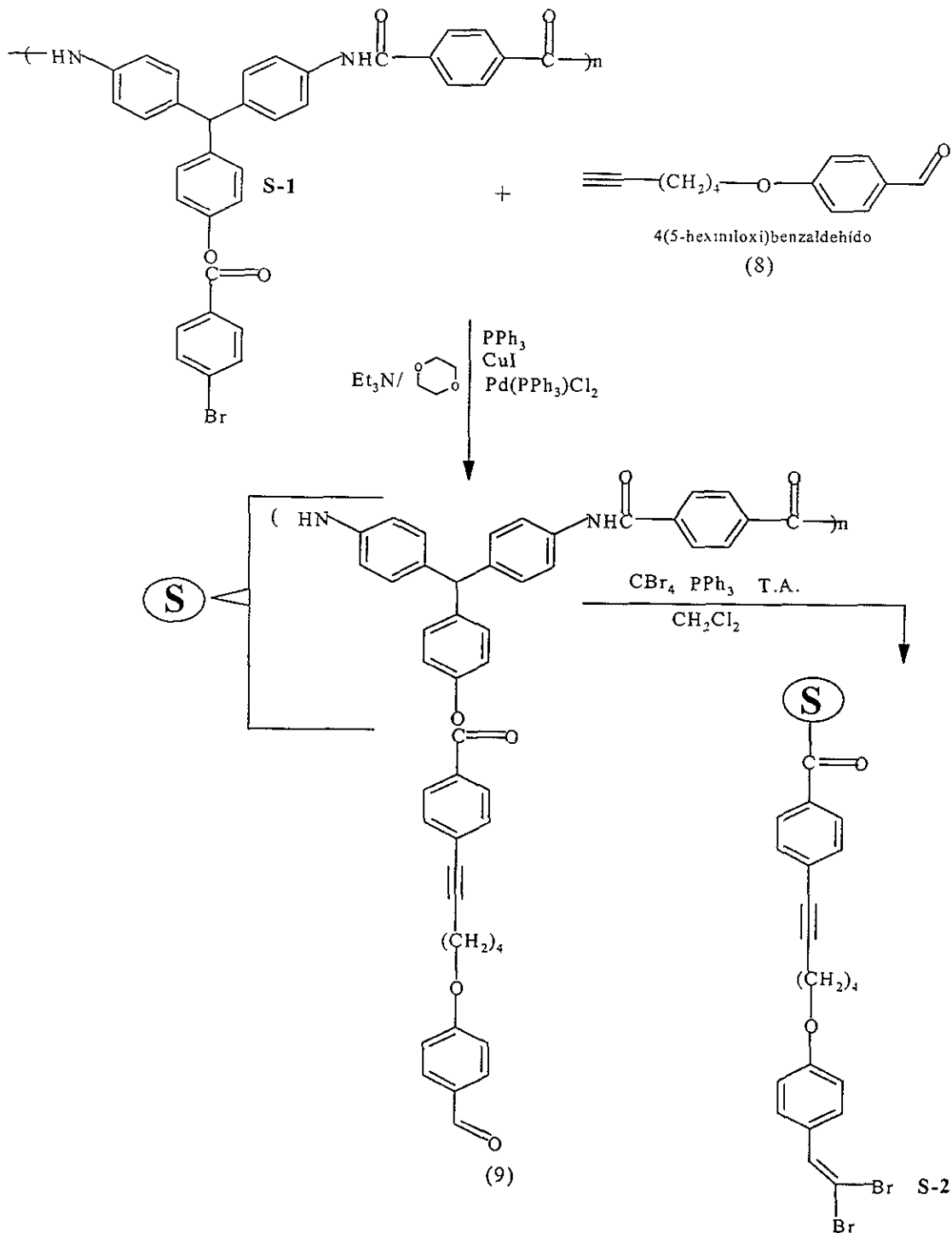
Adicionalmente, tomando en cuenta los problemas de procesamiento por falta de solubilidad de los materiales, se introdujo una cadena alifática de 4 carbonos que además de mejorar la solubilidad de los polímeros obtenidos, les confiere mayor flexibilidad al tener un patrón fractal de mayor longitud, lo cual es conveniente en este tipo de arreglos moleculares.

La síntesis del monómero de tipo AB₂ 4-(5-hexiniloxi)-β,β-dibromoestireno; (15), se muestra en el esquema III.

Esquema I. Síntesis del soporte S-1

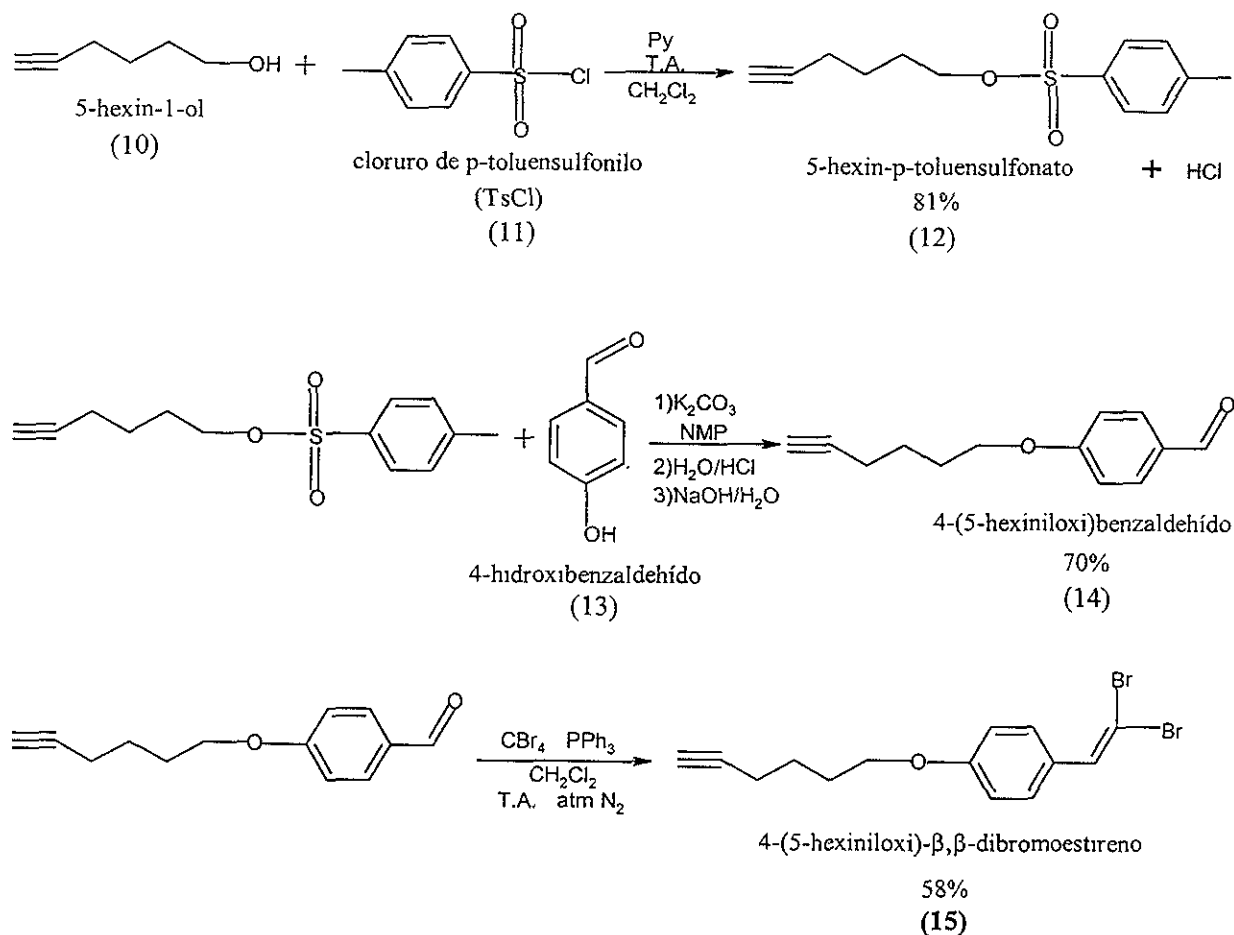


Esquema II. Síntesis del soporte S-2



Poli(4,4'-difenilén-4''-(4-(6-(β,β-dibromo-4-estiriloxi)hexin-1-il))benzoiloxi)fenilmetano.

Esquema III. Obtención del monómero 4(5-hexiniloxi)- β,β -dibromoestireno:



Dos de las reacciones más importantes empleadas en el presente trabajo son la reacción de Wittig^{30, 31, 32, 33} y la reacción de Heck.^{34, 35, 36, 37, 38, 39}

• La reacción de Wittig permite la formación de la olefina funcionalizada a partir del grupo formilo:

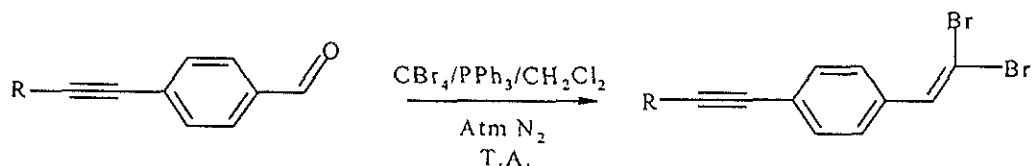


Figura 13. Reacción de Wittig.

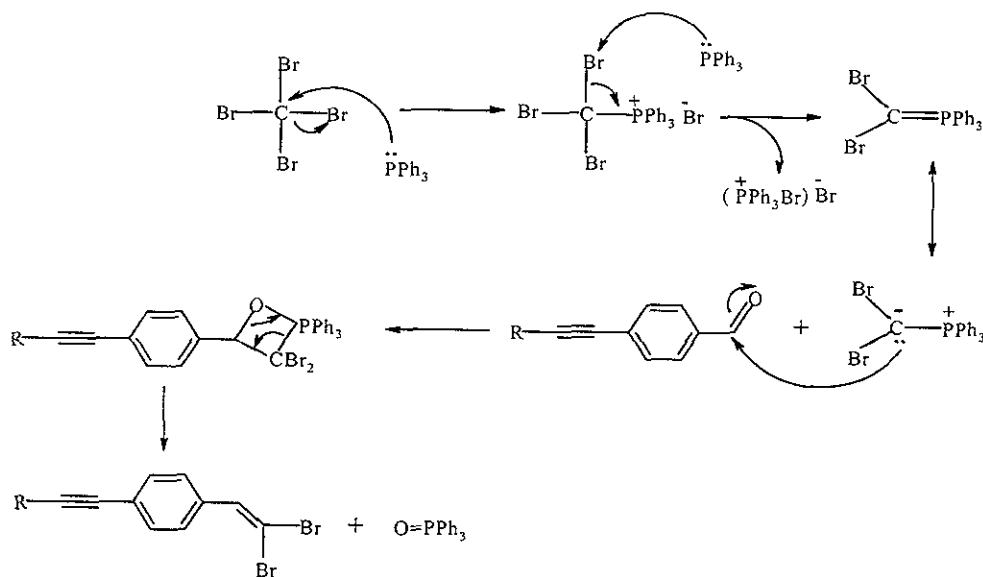


Figura 15. Mecanismo propuesto para la reacción con CBr_4 .

- La reacción de Heck permite llevar a cabo la formación de nuevos enlaces C-C.

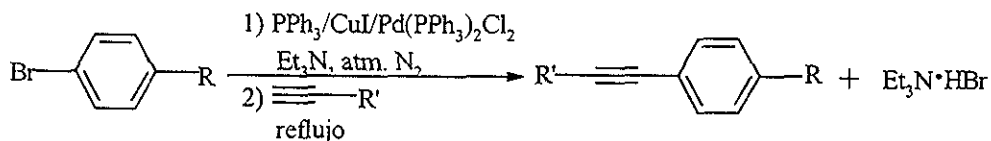


Figura 16. Reacción de Heck.

La razón por la que se emplea la reacción de Heck en este trabajo es que el sistema catalítico de paladio involucrado ha sido ampliamente utilizado en sistemas similares a los que aquí se trabajan y ha mostrado ser eficiente.^{17,18,19} Existen otros sistemas catalíticos similares que permiten llevar a cabo uniones C-C; por ejemplo, la síntesis propuesta por Miura y colaboradores⁴¹ para la formación de derivados de aril y vinilacetileno,

haciendo reaccionar yoduros de arilo y vinilo con alquinos terminales, empleando el sistema catalítico: $\text{CuI-PPH}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$. Otro ejemplo es el acoplamiento de Suzuki^{42,43,44} en donde se propone el uso de cantidades estequiométricas de sales de Cu (I). Incluso se han reportado algunas modificaciones a la reacción de Heck para halogenuros de arilo poco reactivos⁴⁵ o bien, para evitar la formación de sales empleando anhídridos aromáticos como agentes arilantes;⁴⁶ sin embargo, tendrían que determinarse las condiciones óptimas para los compuestos que nos ocupan. Recientemente se retomó el acoplamiento de Suzuki con sistemas catalíticos muy activos de paladio, especialmente, según los autores,⁴⁷ sobre sustratos con impedimentos estéricos altos. Tales sistemas catalíticos se muestran en la Figura 17:

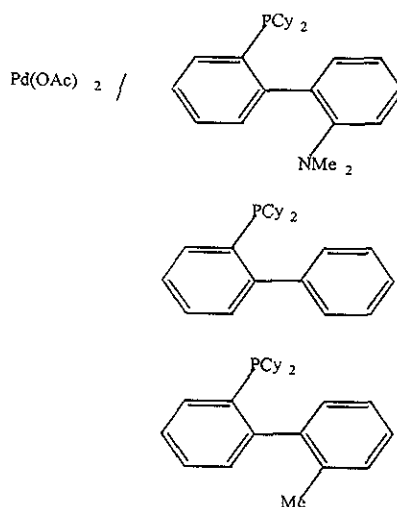


Figura 17. Sistemas catalíticos propuestos por S.L. Buchwald para sistemas impedidos.

Considerando la demanda de espacio existente en las macromoléculas hiper-ramificadas, valdría la pena considerar este tipo de sistemas catalíticos en estudios posteriores.

Regresando a la reacción de Heck, un ejemplo del ciclo catalítico que tiene lugar en estas reacciones de acoplamiento se muestra a continuación en la Figura 18:

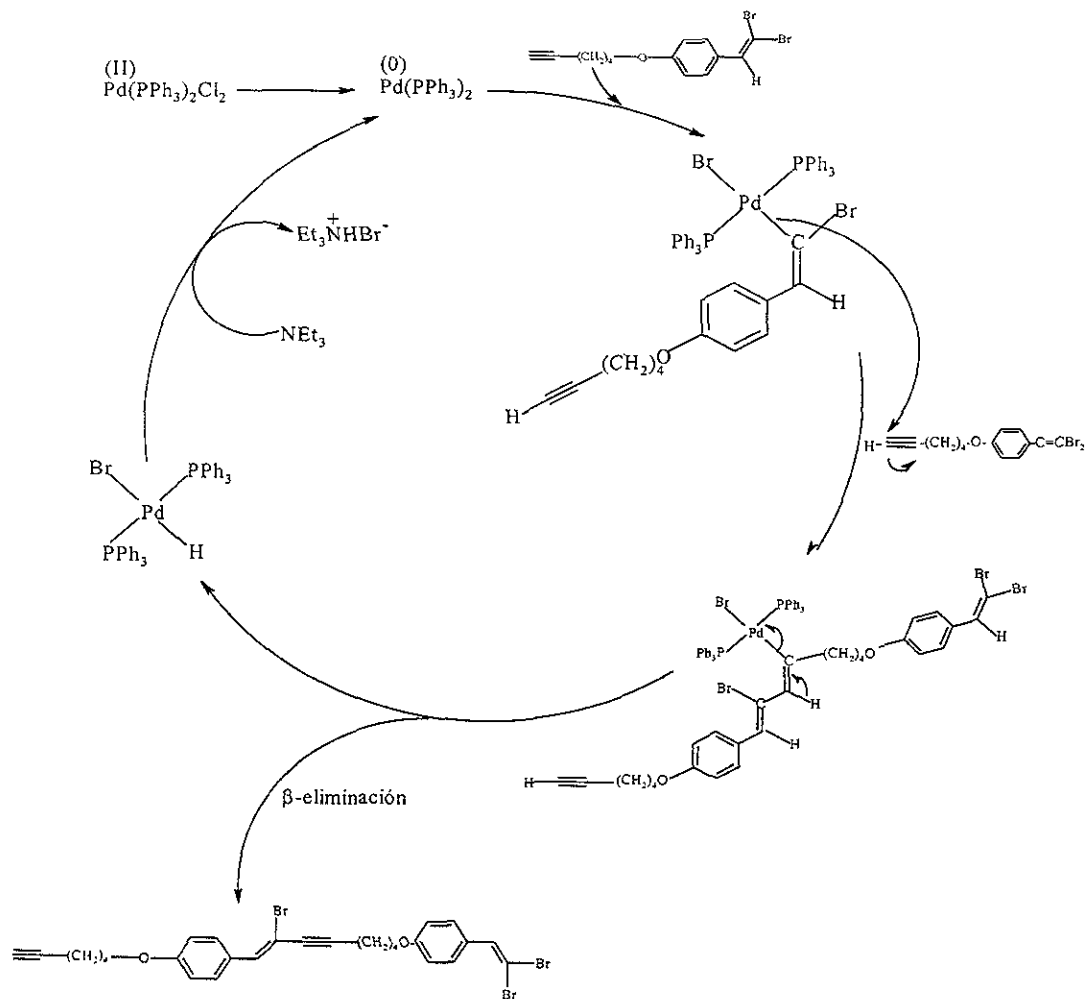
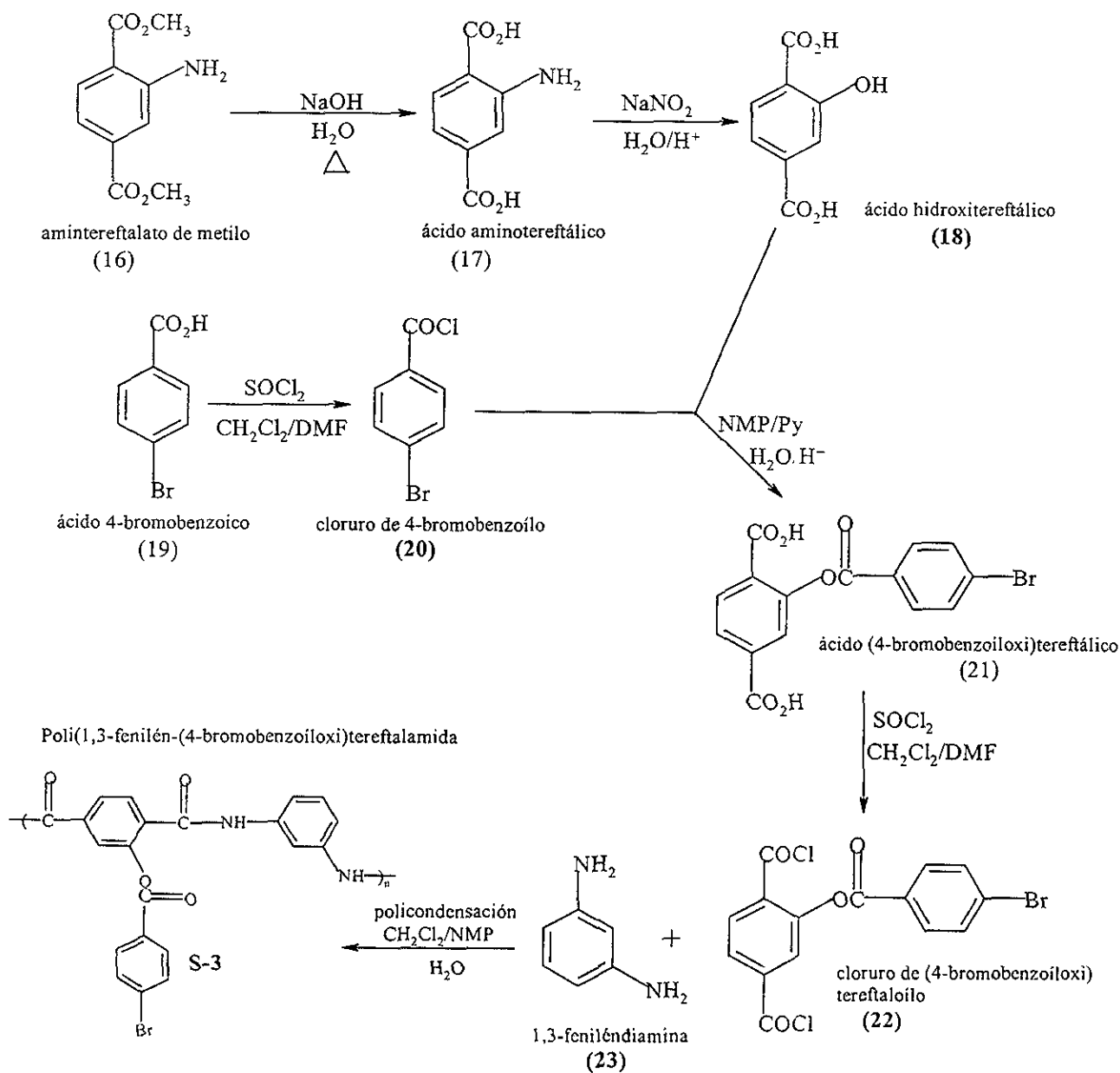


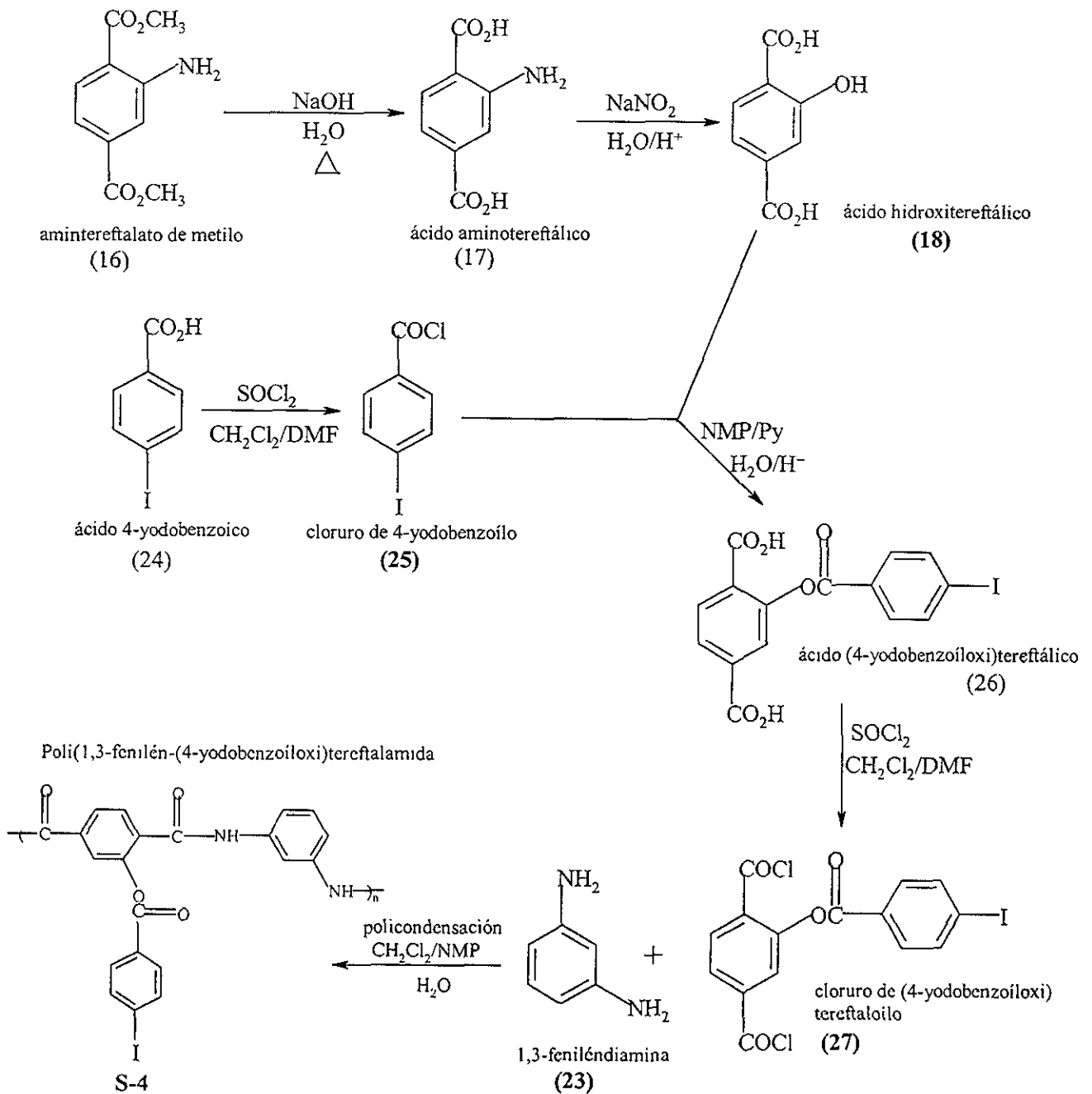
Figura 18. Ciclo catalítico de la reacción de Heck.

Posteriormente se prepararon los soportes S-3 y S-4 cuyo esqueleto está formado por una *meta*-poliamida aromática, a diferencia de los soportes S-1 y S-2 que poseen un esqueleto de *para*-poliamida. La síntesis se muestra en los esquemas IV y V:

Esquema IV. Síntesis del soporte S-3.

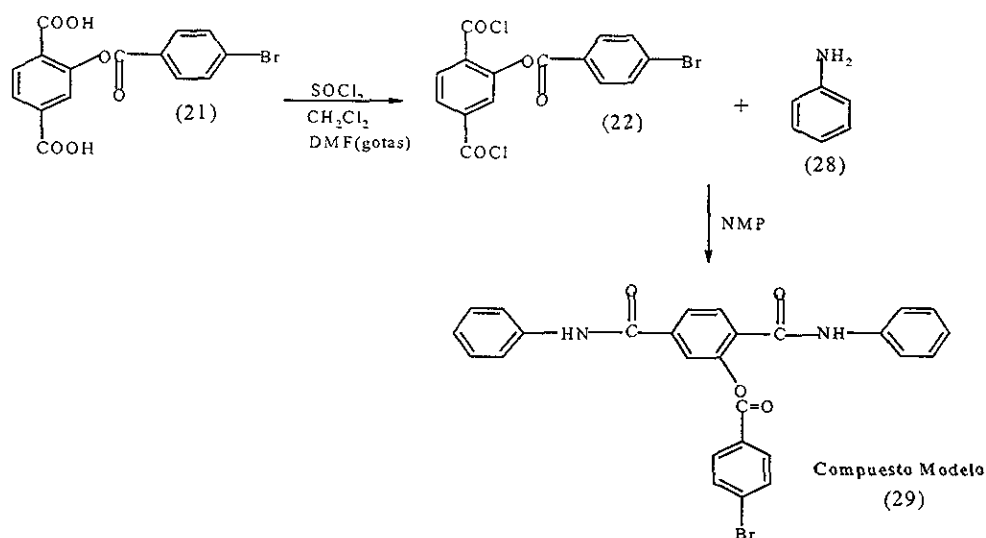


Esquema V. Síntesis del soporte S-4.



Para poder establecer la estructura del soporte **S-3** que resultó ser insoluble en disolventes comunes, se preparó el compuesto modelo 4-bromobenzoíloxitereftalanilida (29) como se muestra en el esquema VI.

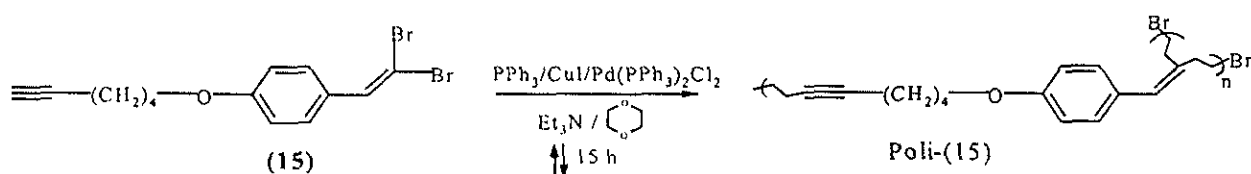
Esquema VI. Síntesis del compuesto modelo 4-bromobenzoíloxitereftalanilida; (29).



Polimerización del monómero (15) en solución (en ausencia de soportes).

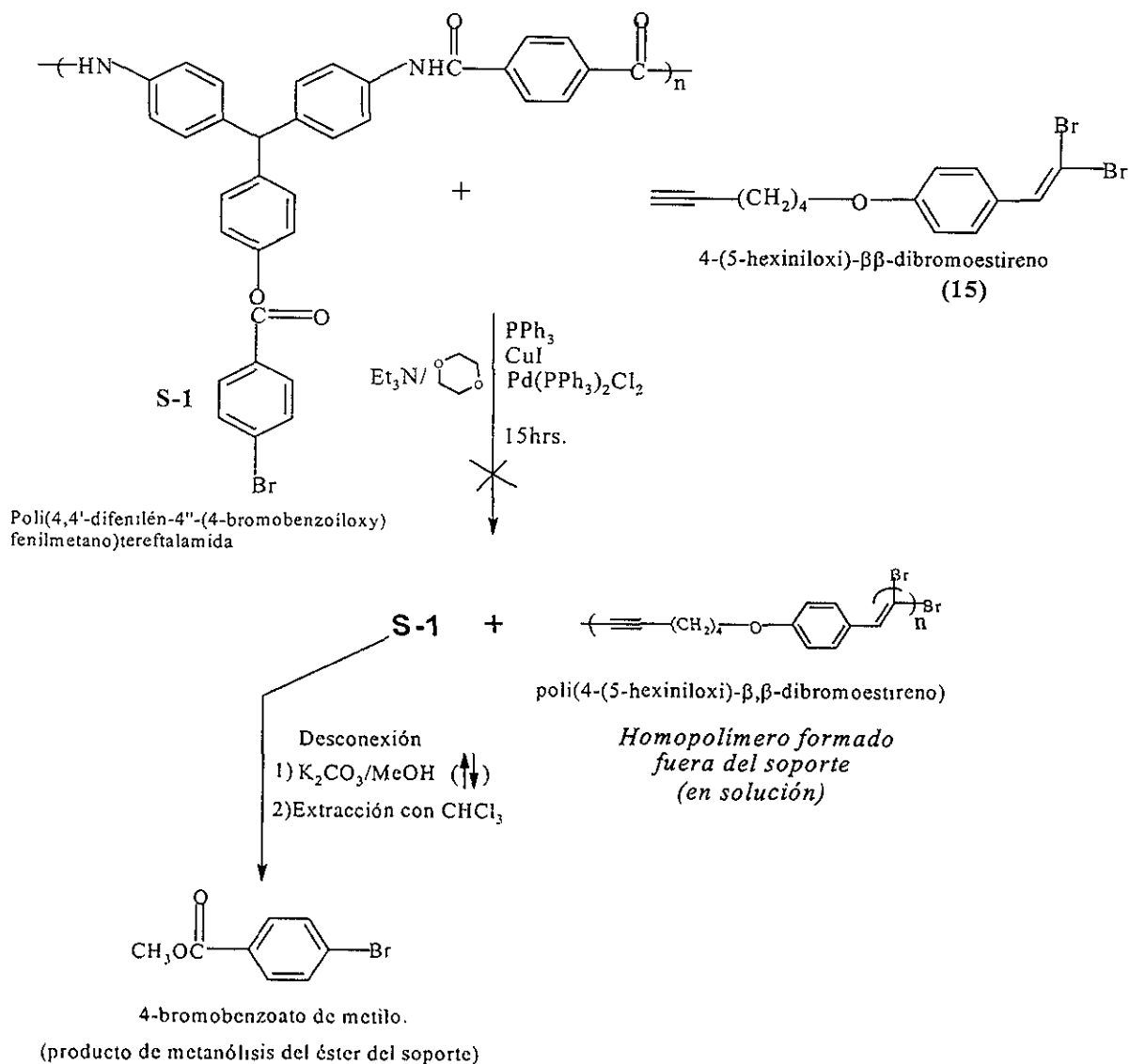
Con el propósito de contar con un punto de referencia, se llevó a cabo la polimerización del monómero 4-(5-hexiniloxi)- β,β -dibromoestireno (15), en ausencia de soportes, mediante reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio:

Esquema VII. Polimerización en solución del monómero (15).



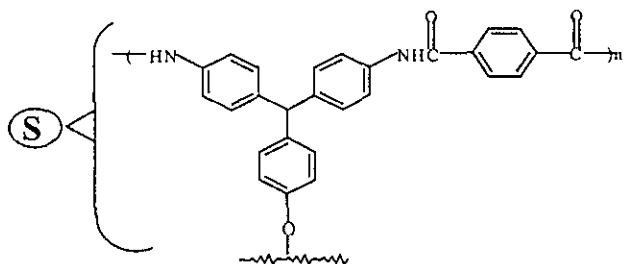
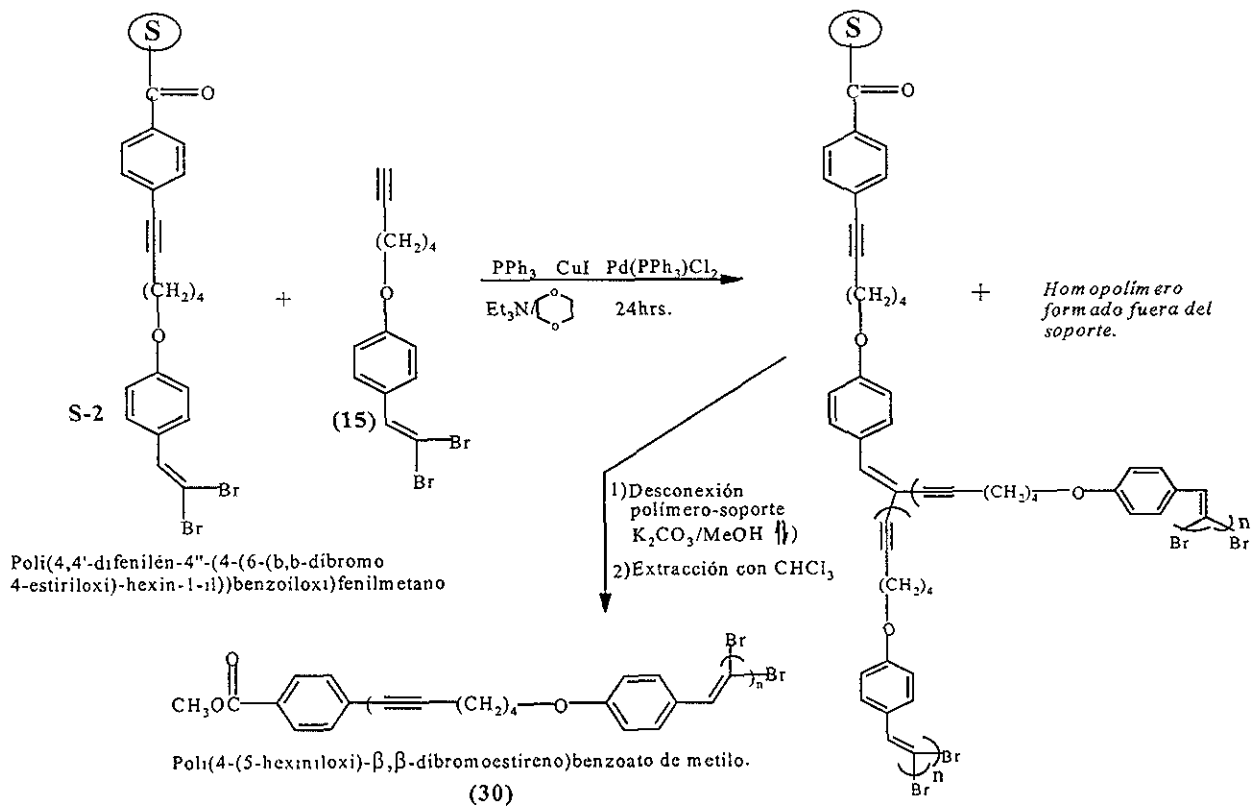
El siguiente experimento consistió en llevar a cabo la polimerización del monómero (15) en presencia de los soportes preparados. Así, el siguiente esquema muestra la polimerización sobre el soporte **S-1**:

Esquema VIII. Polimerización de (15) sobre el soporte S-1.



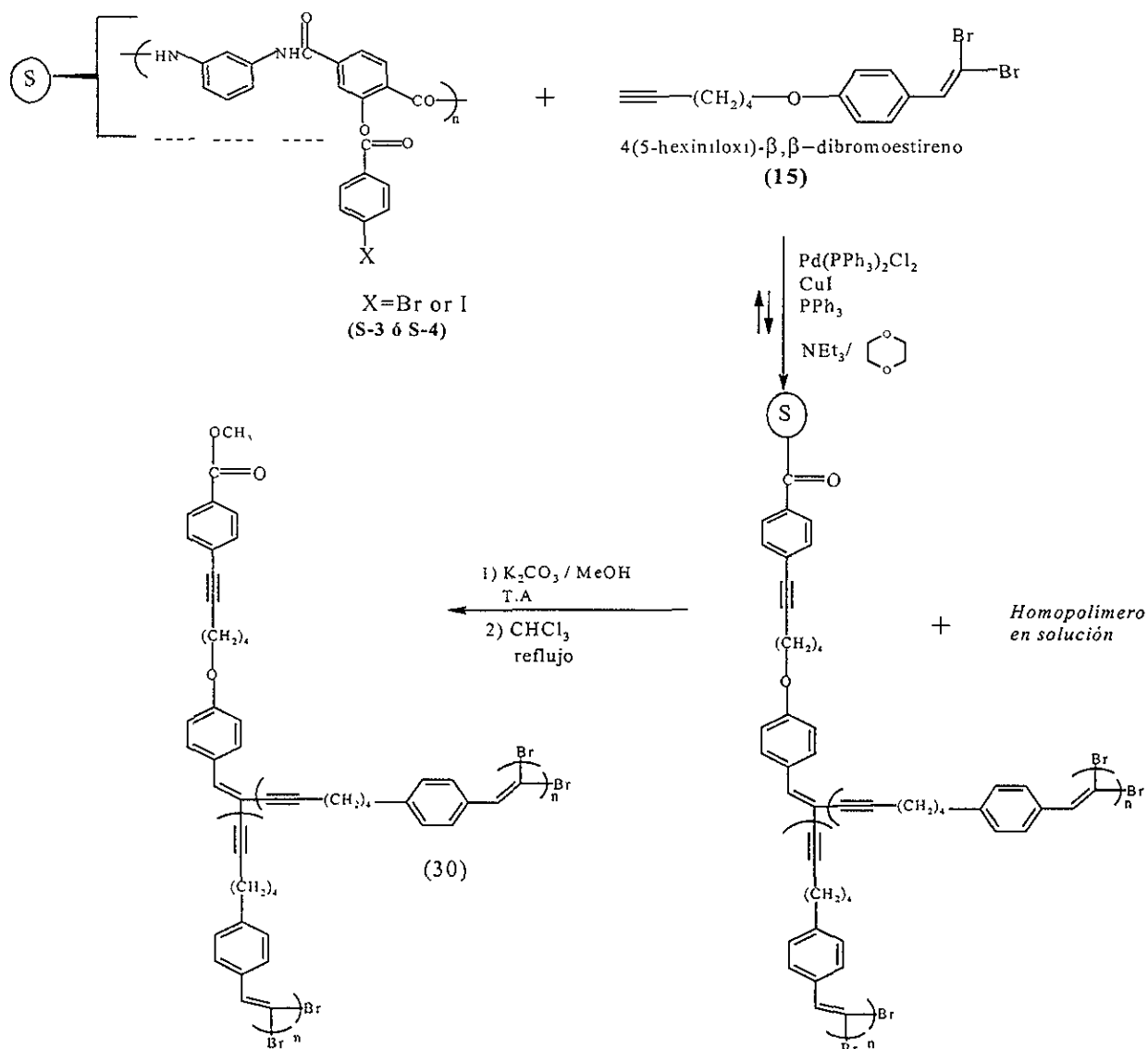
Debido a los resultados obtenidos con el soporte S-1 en donde no hubo conexión del sustrato sobre el soporte, observándose solamente la formación de polímero en solución y el producto de metanólisis del éster del soporte, se llevó a cabo la polimerización sobre el soporte **S-2** cuya funcionalidad es dibromovinílica (-C=CB₂) a diferencia del soporte S-1 que posee la funcionalidad Ph-Br.

Esquema IX. Polimerización de (15) sobre el soporte S-2.



En presencia de los soportes S-3 y S-4 se llevaron a cabo de manera similar las polimerizaciones del monómero (15) (esquema X):

Esquema X. Polimerización de (15) sobre los soportes S-3 ó S-4.



A continuación se muestran los detalles de síntesis de cada uno de los compuestos ya presentados, así como su caracterización empleando técnicas espectroscópicas comunes.

Capítulo IV. Desarrollo Experimental
y Resultados

IV. Desarrollo experimental y resultados.

Mediciones.

Los productos se caracterizaron por FT-IR empleando un espectrómetro Nicolet 510P; por análisis elemental y por RMN de ^1H y ^{13}C (espectrómetro Gemini 200) en CDCl_3 y DMSO-d_6 , a 200 y 75 MHz respectivamente con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. El peso molecular de los polímeros obtenidos se determinó por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) empleando un equipo Varian 9012 a 30°C en CH_2Cl_2 con poliestireno como estándar, con una columna universal (flujo de $1\text{mL}/\text{min.}$). También se determinaron los pesos moleculares mediante el análisis de grupos terminales de los espectros de RMN de ^1H . Para el caso del polímero preparado en solución, se consideraron las señales del acetileno terminal (1.80 ppm) y la de los hidrógenos de OCH_2 para determinar el peso molecular promedio en número. Para los polímeros desconectados de los soportes se consideró la señal del grupo metoxi terminal (3.90 ppm). Los espectros de absorción, emisión y excitación se obtuvieron con un espectrofluorímetro automatizado FluoroMax-Spex en soluciones de CHCl_3 .

Reactivos.

El cloruro de tereftaloilo se cristalizó de hexano y la 1,3-feniléndiamina se destiló a presión reducida ($T=130\text{-}150^\circ\text{C}$). Todos los demás reactivos fueron empleados tal y como se recibieron de Aldrich.

Síntesis de los soportes S-1 y S-2.

4,4'-Diamin-4''-hidroxitriphenilmetano; (3). En un matraz de 250 mL se colocaron 10 g (81.96 mmol) de 4-hidroxibenzaldehído y 1 g de cloruro de fenilamonio. Se añadieron 30 mL (329.6 mmol) de anilina. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, calentamiento (baño de aceite a $100\text{-}130^\circ\text{C}$) y agitación. Luego de 3.5 h de reacción, se realizaron cuatro extracciones con clorobenceno (100 mL c/u), obteniéndose un sólido rosado. Este sólido se trató con agua acidulada y luego con 20 mL de dietilamina hasta $\text{pH}\approx 12\text{-}13$. El sólido que se forma se lavó tres veces con H_2O (50 mL cada vez) y se recristalizó en diclorobenceno. **Rendimiento:** 46 %; **p.f.** $100\text{-}103^\circ\text{C}$; **FT-IR** (cm^{-1}): 3467 (str. asim. NH_2), 1759 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 1580 ($-\text{NH}_2$ arom.), 1330 (str. $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$), 1175 (O-H fenol).

RMN ^1H (DMSO-d_6), (δ =ppm): 9.14 (s, 1H, OH), 6.85 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, *meta* a OH), 6.68 (d, 4H, $J=8.4$ Hz, *meta* a NH_2), 6.63 (d, 2H, $J=8.4$ Hz *orto* a OH), 6.46 (d, 4H, $J=8.4$ Hz *orto* a NH_2), 5.01 (s, 1H, CH alif.), 4.83 (s, 4H, NH_2). **^{13}C :** 155.5 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$), 146.2 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$), 136.2 (C_{ar} *para* a OH), 130.2 (C_{ar} *meta* a OH), 129.8 (C_{ar} *meta* a NH_2), 126.3 (C_{ar} *para* a NH_2), 114.5 (C_{ar} *orto* a OH), 113.8 (C_{ar} *orto* a NH_2), 54.1 (C alif.).

Poli(4,4'-difenilén-4''-hidroxifenilmetan)tereftalamida; (5).

En un matraz de 250 mL sumergido en un baño de hielo se disolvieron 3.8 g (13.10 mmol) de la diamina (3) en 50 mL de N-metilpirrolidona y se agregaron lentamente 2.709 g (13.34 mmol) de cloruro de tereftaloilo a 0°C. Se observó la formación de un gel viscoso que se precipitó en agua. El polímero se filtró, se lavó varias veces con agua y se secó a vacío. **Rendimiento:** 98 %; **FT-IR** (cm⁻¹): 3388 (str. N-H amida), 3026 (str. C_{ar}-H), 2914 (str. C_{alif.}-H), 1647 (str. C=O amida (banda I)), 1597 (str. C=C arom.), 1510 (str. C-N, bend. N-H amida (banda II)).

RMN ¹H (DMSO-d₆), (δ=ppm): 10.4 (s, 2H, NH), 9.34 (s, 1H, OH), 8.09 (s, 4H, grupo tereftaloilo), 7.73 (d, 4H, J=8.4 Hz, orto a NH), 7.11 (d, 4H, J=8.4 Hz, meta a NH), 6.35 (d, 2H, J=8.4 Hz, meta a OH), 6.72 (d, 2H, J=8.4 Hz, orto a OH), 5.46 (s, 1H, CH alif.). ¹³C: 164.7 (C=O), 155.6 (C_{ar}-O), 140.1 (C_{ar}-NH), 137.4, 137.0 (C_{ar}-CO, C_{ar} para a NH), 134.2 (C_{ar} para a OH), 129.9 (C_{ar} del grupo tereftaloilo), 129.1 (C_{ar} meta a NH), 127.7 (C_{ar} orto a NH), 120.5 (C_{ar} meta a OH), 115.1 (C_{ar} orto a OH), 54.15 (CH alif.).

Poli(4,4'-difenilén-4''-(4-bromobenzoíloxi)fenilmetan)tereftalamida; (S-1).

5.27 g de la poliamida (5) se colocaron en un matraz y se añadieron 40 mL de diclorometano, 30 mL de piridina y 7.2g (33.42 mmol) de cloruro de 4-bromobenzoilo, agitándose a temperatura ambiente en condiciones anhidras. Luego de 24 h de reacción, el sólido formado se filtró a vacío y se lavó con agua acidulada, obteniéndose 6.72 g de producto (polímero insoluble). **Rendimiento:** 89 %. **FT-IR** (cm⁻¹): 3321 (str. N-H), 3032 (C_{ar}-H), 2965 (C_{alif.}-H), 1736 (C=O éster), 1664 (C=O amida (banda I)). **Análisis elemental** (C₃₄H₂₃N₂O₄Br)_n: %Br, calculado: 13.3; experimental: 11.1.

Poli(4,4'-difenilén-4''-(4-(6-(4-formilfeniloxi)-hexin-1-il))benzoíloxi)fenilmetano; (9).

En un matraz de tres bocas de 250 mL se colocaron 1.3 g del soporte monofuncional (S-1) y 40 mL de una mezcla de trietilamina/dioxano (1:1.3) bajo agitación en atmósfera inerte. Se adicionaron 0.1634 g (0.622 mmol) de trifenilfosfina, 0.0478 g (0.25 mmol) de yoduro de cobre, 0.0638 g (0.0908 mmol) de cloruro de Bis(trifenilfosfina) paladio (II) y 0.4354 g (2.155 mmol) del aldehído (8) disuelto en 20 mL de dioxano. Se calentó a reflujo durante 20 h. El sólido formado se filtró y se lavó con metanol (4 veces) y con agua y se secó a vacío. **Rendimiento:** 87 %; **FT-IR** (cm⁻¹): 3421 (str. N-H), 3045 (C-H arom.), 2933 (C-H alif.), 2850 (C-H aldehído), 2230 (-C_{ar}-C≡C-CH₂), 1735 (C=O éster), 1680 (C=O aldehído), 1655 (C=O amida), 1600 (C=C arom.).

Poli(4,4'-difenilén-4''-(4-(6-(β,β-dibromo-4-estiriloxi)hexin-1-il)) benzoíloxi)fenil metano; (S-2).

En un matraz de 250 mL de tres bocas se colocaron 2.6 g (7.808 mmol) de tetrabromuro de carbono y 70 mL de diclorometano bajo agitación en atmósfera inerte y temperatura ambiente. Se adicionaron 4.098 g (15.622 mmol) de trifenilfosfina formándose el iluro correspondiente. Se añadieron entonces 1.414 g del aldehído (9). Después de 24 h, se filtró y lavó el sólido con diclorometano y se secó a vacío. **Rendimiento:** 100 %; **FT-IR** (cm⁻¹): 3400 (N-H), 2230 (-C_{ar}-C≡C-CH₂), 1726 (C=O éster), 1647 (C=O amida), 650 (C-Br). **Análisis elemental** (C₄₈H₃₆N₂O₅Br₂)_n: %Br, calculado: 18.18; experimental: 16.0.

Síntesis del monómero (15).

5-hexin-p-toluensulfonato; (12).

En un matraz de 250 mL se colocaron 3.9 g (39.7 mmol) de 5-hexin-1-ol, 10 mL de piridina y 40 mL de diclorometano a temperatura ambiente, agitación y condiciones anhidras. Posteriormente se adicionaron 9.1 g (47.73 mmol) de cloruro de tosilo. La reacción se siguió por c.c.f. (eluyente: tolueno/acetona (3:1)). Después de 24 h, la reacción se trató con ácido clorhídrico diluido. El producto se extrajo con cloroformo, lavándose dos veces con agua y secándose con sulfato de magnesio anhidro. El exceso de disolvente se removió a vacío. El producto es un aceite amarillo.

Rendimiento: 81 %; **FT-IR** (cm⁻¹): 3288 (H-C≡), 3060 (C_{ar}-H), 2952 (C_{alif}-H), 2107 (HC≡C-), 1598 (C=C ar.), 1358 (str. SO₂), 1172 (SO₂), 970 (≡C-C).

RMN ¹H (CDCl₃), (δ=ppm): 7.76 (d, 2H, J=8.1 Hz, *meta* a CH₃), 7.32 (d, 2H, J=8.1 Hz, *orto* a CH₃), 4.05 (t, 2H, J=6.3 Hz, OCH₂), 2.41 (s, 3H, CH₃), 2.12 (m, 2H, ≡C-CH₂-), 2.0 (m, 1H, HC≡), 1.74-1.65 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.55-1.49 (m, 2H, ≡C-CH₂-). **¹³C:** 144.9 (C_{ar}-SO₂), 133.1 (C_{ar}-CH₃), 129.6, 127.9, (C_{ar}), 83.7 (-C≡CH), 70.1 (OCH₂), 69.3 (-C≡CH), 27.8 (-OCH₂CH₂), 24.3 (-OCH₂CH₂CH₂-), 21.7 (CH₃), 17.7 (-CH₂-C≡CH).

4-(5-hexiniloxi)benzaldehído; (14).

En un matraz de 250 mL, se disolvieron 12.85 g (50.98 mmol) del tosionato (12) en 40 mL de N-metilpirrolidona y se adicionaron 6.22 g (50.98 mmol) de 4-hidroxibenzaldehído y 14.2 g (101.9 mmol) de carbonato de potasio bajo calentamiento y agitación en condiciones anhidras. La reacción se siguió por c.c.f. (eluyente: tolueno/acetona (1:1)). Luego de 24 h, se precipitó la mezcla de reacción en 200 mL de agua acidulada y se extrajo el producto con

cloroformo (3 veces con 100 mL cada vez). Esta fase orgánica se trató con hidróxido de sodio al 2 % (2 veces) y agua (3 veces). Se obtiene un producto

aceitoso que se secó con sulfato de magnesio anhidro. El producto se cristalizó en hexano y se recrystalizó en metanol, obteniéndose un sólido cristalino blanco. **Rendimiento:** 70 %; **p.f.** 38-39°C; **FT-IR** (cm⁻¹): 2735 (H-C=O), 1683 (str. C=O aldehído), 1598 (C=C ar.).

RMN ¹H (CDCl₃), (δ=ppm): 9.90 (s, 1H, CH=O), 7.82 (d, 2H, J=8.7 Hz, *orto* a CHO), 6.98 (d, 2H, J=8.7 Hz, *meta* a CHO), 4.74 (t, 2H, J=6.3 Hz, OCH₂), 2.29 (dd, 2H, J₁=6.6 Hz, J₂=2.7 Hz, -CH₂-C≡), 1.99-1.90 (m, 3H, HC≡C-, -OCH₂CH₂-), 1.80-1.70 (m, 2H, -CH₂CH₂C≡). **¹³C:** 190.8 (CH=O), 164.0 (C_{ar}-O), 132.0 (C_{ar} *orto* a CHO), 129.9 (C_{ar}-CH=O), 114.7 (C_{ar} *meta* a CHO), 83.6 (-C≡CH), 68.8 (-C≡CH), 67.7 (OCH₂), 28.1 (-OCH₂CH₂CH₂-), 24.9 (-OCH₂CH₂CH₂-), 18.1 (-CH₂-C≡CH).

4-(5-hexiniloxi)-β,β-dibromoestireno; (15).

En un matraz de tres bocas, a temperatura ambiente, bajo atmósfera inerte y agitación, se colocaron 11.7 g (35.31 mmol) de tetrabromuro de carbono/diclorometano (30 mL). Se adicionaron 18.53 g (70.62 mmol) de trifenilfosfina observándose la formación del iluro correspondiente. Se agregaron entonces 7.13 g (35.31 mmol) de 4(5-hexin-oxi)benzaldehído (14) en diclorometano (40 mL). La reacción se siguió por I.R. (desaparición de la banda correspondiente al grupo aldehído en 1700 cm⁻¹). Después de 3 h, se evaporó el disolvente y se extrajo el producto con hexano caliente. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre SiO₂ (eluyente: hexano), obteniéndose un sólido blanco cristalino. **Rendimiento:** 58 % ; **p.f.** 27-29 °C; **FT-IR** (cm⁻¹): 2111 (H-C≡), 500-600 (C-Br).

RMN ¹H (CDCl₃), (δ=ppm): 7.51 (d, 2H, J=9.3 Hz, *orto* a CH=CBr₂), 7.39 (s, 1H, CH=CBr₂), 6.85 (d, 2H, J=9.3 Hz, *meta* a CH=CBr₂), 4.0 (t, 2H, J=5.7 Hz, OCH₂), 2.30 (dd, 2H, J₁=6.6 Hz, J₂=3.0 Hz, ≡C-CH₂), 1.80 (t, 1H, J=3.0 Hz, HC≡C-), 1.78-1.70 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.60-1.50 (m, 2H, ≡C-CH₂CH₂). **¹³C:** 159.1 (C_{ar}-O), 136.3 (CH=CBr₂), 129.9 (C_{ar} *orto* a CH=CBr₂), 127.7 (C_{ar}-CH=CBr₂), 114.3 (C_{ar} *meta* a CH=CBr₂), 87.2 (CH=CBr₂), 84.0 (HC≡C-), 68.7 (HC≡C-), 67.3 (OCH₂), 28.2 (OCH₂CH₂), 25.0 (CH₂CH₂C≡), 18.1 (CH₂CH₂C≡).

Síntesis de los soportes S-3 y S-4.

Ácido hidroxitereftálico; (18).

Luego de llevar a cabo una hidrólisis alcalina del aminotereftalato (16) (10 g, 47.8 mmol y 5.7 g de hidróxido de sodio) para obtener el ácido aminotereftálico (17), se hizo una reacción de diazoación. A una solución de ácido aminotereftálico (7.4 g, 40.8 mmol) en 50 mL de agua, se le adicionaron 5 g de hidróxido de sodio (125 mmol) y 2.8 g de nitrito de sodio (40.6 mmol) bajo agitación. La suspensión se agitó durante 5 min. y luego se vertió en agua acidulada con ácido sulfúrico a 0°C. La solución resultante se adicionó a una solución de agua/ácido sulfúrico caliente con algunos cristales de sulfato de cobre bajo agitación hasta que se desprendió todo el nitrógeno del seno de la reacción. El producto se filtró y se secó a vacío.

Rendimiento: 84%; **P.f.** >300°C; **FT-IR** (cm⁻¹): 3300-2848 (str. O-H y C-H de COOH), 1680 (str. C=O de COOH), 1210 (str. C-O), 870-940 (OH---O en COOH ar.).

RMN ¹H (DMSO-d₆)(δ=ppm): 14.0 (2H, COOH), 10.39 (d, 1H, 8.8 Hz, *meta* a OH), 10.0-9.95 (m, 2H, *orto* y *para* a OH), 5.01 (s, 1H, OH). **¹³C:** 171.0 (COOH *meta* a OH), 166.3 (COOH *orto* a OH), 160.5 (C_{ar}-OH), 136.8 (C_{ar}-COOH *meta* a OH), 130.5 (C_{ar}-H *meta* a OH), 119.4, 117.6 (C_{ar} *orto* y *para* a OH), 116.2 (C_{ar}-COOH *orto* a OH).

Ácido (4-bromobenzoíloxi)tereftálico; (21).

6 g de (18) (33 mmol) se disolvieron en una mezcla de N-metilpirrolidona y piridina (50 y 30 mL respectivamente) y se adicionaron 8.5 g (38.8 mmol) de cloruro de 4-Bromobenzoílo a 0°C bajo agitación. Luego de 15 h, la mezcla de reacción se precipitó en ácido clorhídrico diluido. El producto se filtró y se recristalizó en ácido acético. **Rendimiento:** 61 %; **P.f.**=222-224°C; **FT-IR** (cm⁻¹): 3065 (C-H ar.), 1739 (C=O de OCOR), 1693 (C=O de COOH), 720 (sust. arom. 1,2,4).

RMN ¹H (DMSO-d₆)(δ=ppm): 13.45 (2H, COOH), 8.30 (d, 1H, J=8.1 Hz, *meta* a OCOR), 8.09 (d, 2H, J=9.3 Hz, *orto* a COOR), 8.02 (m, 2H, *orto* y *para* a OCOR), 7.88 (d, 2H, J=9.3 Hz, *orto* a Br). **¹³C:** 165.6, 164.8, 163.9 (COOH *meta* y *orto* a OCOR), 149.6 (C_{ar}-OCOR), 135.5 (C_{ar}-COOH *meta* a OCOR), 131.9, 131.7 (C_{ar} *orto* y *meta* a Br, C_{ar}-COOR), 128.0, 127.1 (C_{ar}-COOH *orto* a OCOR, C_{ar}-Br), 126.9 (C_{ar} *orto* y *para* a OCOR), 124.4 (C_{ar} *meta* a OCOR).

Cloruro de (4-bromobenzoíloxi)tereftaloílo; (22).

Una mezcla del compuesto (21) (7.33 g, 20.0 mmol), cloruro de metileno (60 mL), cloruro de tionilo (6.0 g, 50.4 mmol) y gotas de DMF (dimetilformamida) se calentaron a reflujo hasta que la disolución se volvió transparente. Esta

disolución se filtró y el exceso de disolvente se evaporó a vacío. El producto es un aceite amarillo viscoso que se empleó inmediatamente después de que se obtuvo. **Rendimiento:** 99 % (rendimiento calculado por diferencia de peso).

Poli(1,3-fenilén-(4-bromobenzoíloxi)tereftalamida; (S-3).

8.043 g (20 mmol) del compuesto (22) se disolvieron en 15 mL de diclorometano dentro de un baño de hielo. Por otro lado, 2.1 g de 1,3-feniléndiamina (20 mmol) se disolvieron en 20 mL de N-metilpirrolidona. y se vertieron lentamente en la disolución del compuesto (22). La mezcla viscosa se agitó por 18 h. Posteriormente, el polímero formado se precipitó en agua y se secó hasta peso constante. **Rendimiento:** 100 %. **FT-IR** (cm⁻¹): 3250 (str. N-H amida), 1745 (C=O de OCOR), 1666 (banda I de amida), 1600 (C=C ar.), 1260 (C-N), ~700 (sust. 1,3 arom.), ~850 (sust. 1,4 arom.). **Análisis elemental** (C₂₁H₁₃N₂O₄Br)_n, %Br: calculado: 18.2, experimental: 17.2.

4-Bromobenzoíloxi tereftalanilida; (29). Compuesto Modelo.

A partir del dicloruro (22) (2.3 g, 5.72 mmol) y anilina (1.6 g, 17.2 mmol), se llevó a cabo una síntesis similar a la que se realizó para obtener el S-3. El producto se cristalizó en ácido acético. **Rendimiento:** 65 %; **P.f.** 264-267°C.; **FT-IR** (cm⁻¹): 3283 (N-H amida), 3058 (C_{ar}-H), 1745 (C=O de OCOR), 1653 (banda I amida), 1600 (C=C ar.).

RMN ¹H (DMSO-d₆)(δ=ppm): 9.02 (s, 1H, NH amida), 8.99 (s, 1H, NH amida), 7.76 (d, 2H, J=8.6 Hz, *meta* a Br), 7.62 (d, 1H, J=8.0 Hz, *meta* a OCOR), 7.58-7.44 (m, 2H, *orto* y *para* a OCOR), 7.38 (d, 2H, J=8.6 Hz, *orto* a Br), 7.30-7.15 (m, 8H, *meta* y *orto* a NHCOR), 7.20 (d, 2H, J=7.4 Hz, *para* a NHCOR). **¹³C:** 164.7, 164.0, 163.7 (C=O amidas y éster), 147.5 (C_{ar}-O), 138.2 (C_{ar}-CONH *meta* a OCOR), 138.7, 137.8 (C_{ar}-N), 131.9, 131.6 (C_{ar} *orto* y *meta* a Br), 129.0 (C_{ar} *meta* a OCOR), 128.9 (C_{ar} *meta* a NHCOR), 127.5 (C_{ar}-CONH *orto* a OCOR), 124.8 (C_{ar} *para* a NHCOR), 122.3 (C_{ar}-Br), 120.5, 120.2 (C_{ar} *orto* y *para* a OCOR, C_{ar} *orto* a NHCOR).

Ácido (4-yodobenzoíloxi)tereftálico; (26).

A una disolución de ácido hidroxitereftálico (18) (6.62 g, 36.3 mmol) en N-metilpirrolidona/piridina (50 y 30 mL respectivamente) se adicionó a 0°C y con agitación 9.67 g de cloruro de 4-yodobenzoílo (36.3 mmol) previamente preparado a partir del ácido 4-yodobenzoico (24) en presencia de cloruro de tionilo. Después de 15 h, la mezcla de reacción se vertió en ácido clorhídrico diluido, precipitándose el producto crudo que se lavó con agua fría y se

cristalizó en ácido acético. **Rendimiento:** 68 %. **P.f.** > 300°C. **FT-IR** (cm⁻¹): 1738 (C=O de OCOR), 1685 (C=O de COOH).

RMN ¹H (DMSO-d₆)(δ=ppm): 8.0 (d, 2H, J=8.6 Hz, *meta* a I), 7.86 (d, 2H, J=8.6 Hz, *orto* a I), 8.1 (dd, 2H, J=9.5 Hz, H's *meta* y *para* a OCOR), 7.8 (d, 1H, J=2.0 Hz, *orto* a COOH). **¹³C:** 165.8, 165.0, 164.3 (C=O de COOH y OCOR), 149.7 (C_{ar}-O), 137.9 (C_{ar} *orto* a I), 135.7 (C_{ar}-COOH *meta* a OCOR), 131.8 (C_{ar}-COOR), 131.5 (C_{ar} *meta* a I), 128.5 (C_{ar}-COOH *orto* a OCOR), 127.9 (C_{ar} *orto* y *para* a OCOR), 124.5 (C_{ar} *meta* a OCOR), 102.7 (C_{ar}-I).

Cloruro de (4-yodobenzoíloxi)tereftaloilo; (27).

3.68g (8.9 mmol) del compuesto (26) se disolvieron en 60 mL de diclorometano bajo condiciones anhidras. Posteriormente se adicionaron 4 g (33.6 mmol) de cloruro de tionilo y dimetilformamida (gotas) y se calentó hasta que la disolución fue totalmente transparente. El exceso de disolvente se evaporó y el producto se secó a vacío para ser inmediatamente utilizado. **Rendimiento:** 100 % (calculado por diferencia de peso).

Poli(1,3-fenilén-(4-yodobenzoíloxi)tereftalamida; (S-4).

La síntesis fue similar a la del soporte **S-3**, a partir del dicloruro de ácido (27) (4.80 g, 10.7 mmol) y la 1,3-feniléndiamina (23) (1.16 g, 10.7 mmol).

Rendimiento: 99 %. **FT-IR** (cm⁻¹): 3270 (N-H), 3071 (C_{ar}-H), 1732 (C=O de OCOR), 1649 (banda I amida), 1600 (C=C ar.).

RMN ¹H (DMSO-d₆)(δ=ppm): 10.65 (s, 1H, CONH *meta* a OCOR), 10.50 (s, 1H, CONH *orto* a OCOR), 8.50-7.70 (m, 7H, arom.), 7.60-7.40 (m, 2H, *orto* y *meta* a NHCOR), 7.40-7.15 (m, 2H, *orto* y *para* a NHCOR). **¹³C:** 164.0, 163.7, 163.4 (C=O de NHCOR y OCOR), 147.8 (C_{ar}-O), 139.1, 139.06 (C_{ar}-N), 137.8 (C_{ar} *orto* a I), 137.6 (C_{ar}-CONH *meta* a OCOR), 131.5 (C_{ar} *meta* a I), 129.7, 129.6 (C_{ar}-H), 103.0 (C_{ar}-I). **Análisis elemental** (C₂₁H₁₃N₂O₄I)_n: % I. calculado: 126.2, experimental: 125.6.

Polimerizaciones.

NOTA: La asignación en RMN de ¹H y ¹³C de los polímeros obtenidos se presenta en la discusión de resultados.

Polimerización del monómero (15) en ausencia de soportes. (poli-(15)).

A una disolución de 4(5-hexiniloxi)-β,β-dibromoestireno (15) (1.483 g, 4.14 mmol) en una mezcla trietilamina/dioxano. (30 mL 1:1) se adicionaron bajo atmósfera inerte 0.24 g de trifenilfosfina, 0.05 g de yoduro de cobre y 0.04 g de cloruro de Bis(trifenilfosfina) paladio (II), calentando a reflujo por 15 h.

La mezcla de reacción se filtró y el polímero formado se precipitó en 100 mL de agua acidulada, filtrándose y lavándose con metanol. El producto en forma de fibrillas se extrajo con cloroformo a reflujo y se precipitó en metanol. Producto seco: **Rendimiento**: 88 %. **FT-IR** (cm^{-1}): 3433 (str. $\equiv\text{C-H}$), 2358 y 2194 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1601 ($\text{C}=\text{C}$ arom. y olef.), 1242 y 1140 (C-O-C).

Polimerización del monómero (15) en presencia del soporte S-1.

Relación monómero-soporte 5:1.

A una suspensión del soporte **S-1** (0.67 g, 1.12 mmol) en 25 mL de trietilamina/dioxano (2:1.3) se adicionaron bajo atmósfera inerte, 0.022 g ($8.54\text{E-}2$ mmol) de trifenilfosfina, 0.0065 g ($3.41\text{E-}2$ mmol) de yoduro de cobre y 0.0087 g ($1.24\text{E-}2$ mmol) de cloruro de Bis(trifenilfosfina) paladio (II). Por otro lado, se disolvieron 2 g (5.58 mmol) del monómero (15) en 30 mL de dioxano y se adicionaron en un periodo de 2 h a la mezcla de reacción, bajo calentamiento y flujo de nitrógeno. Luego de 18 h, el sólido se filtró, se lavó con metanol y se secó a vacío. La desconexión del producto se llevó a cabo mediante el tratamiento del sólido obtenido con 1.5 g de carbonato de potasio/metanol a reflujo por 24 h. Luego de filtrar, el producto se extrajo con cloroformo caliente. Solo se aisló 4-bromobenzoato de metilo parcialmente hidrolizado al ácido (producto de metanólisis del soporte). No ocurrió la polimerización sobre el soporte. **FT-IR** (cm^{-1}). 2670 y 2553 ($-\text{COOH}$), 1684 ($\text{C}=\text{O}$ de COOH), 1590 ($\text{C}=\text{C}$ arom.). **RMN ^1H** (CDCl_3) (δ =ppm): 7.9 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, orto a COOR), 7.57 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, orto a Br), 3.92 (s, 3H, OCH_3). **^{13}C** : 167.1 ($\text{C}=\text{O}$), 132.6 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{COOR}$), 131.5 y 131.04 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$), 127.05 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{Br}$), 39.6 (OCH_3).

Polimerización del monómero (15) en presencia del soporte S-2.

Relación monómero: soporte (5:1).

A una disolución del soporte **S-2** (1.01 g) en 40 mL de trietilamina/dioxano bajo agitación y atmósfera inerte, se añadieron 0.079 g (0.301 mmol) de trifenilfosfina, 0.0115 g (0.063 mmol) de yoduro de cobre y 0.015 g (0.022 mmol) de cloruro de Bis(trifenilfosfina) paladio (II). Similar al procedimiento antes descrito para el soporte **S-1**, se adicionaron 2.07 g (5.75 mmol) del monómero (15). La desconexión del producto se llevó a cabo mediante una metanólisis en presencia de 2.5 g de carbonato de potasio y 60 mL de metanol a reflujo por 24 h. El producto se extrajo con cloroformo caliente. **Rendimiento**: 10%; **FT-IR** (cm^{-1}): 3071 ($=\text{C-H}$), 2939 (C-H alif.), 2223 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1270, 1120 (C-O-C).

Polimerización del monómero (15) en presencia del soporte S-3.

Relación monómero: soporte (5:1).

A una mezcla de 0.224 g (0.558 mmol) de **S-3**, 0.03 g (0.114 mmol) de trifenilfosfina, 0.0159 g (0.083 mmol) de yoduro de cobre, y 0.022 g (0.03 mmol) de cloruro de Bis(trifenilfosfina) paladio (II) en trietilamina/dioxano (15/10 mL) se adicionó 1.0 g (2.79 mmol) disuelto previamente en 20 mL de dioxano durante 6 h a 80°C y atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 6 h más. El sólido se filtró, se lavó con metanol y se secó a vacío. La desconexión del producto se llevó a cabo en presencia de 0.5 g de carbonato de potasio en 50 mL de metanol por 24 h a temperatura ambiente. El producto se extrajo en cloroformo caliente y se precipitó en metanol. **Rendimiento:** 21 %. **FT-IR** (cm⁻¹): 3071 (=C-H), 2939 (C-H alif.), 2223 (C≡C), 1270, 1120 (C-O-C).

Polimerización del monómero (15) en presencia del soporte S-4.

Relación monómero: soporte (5:1).

La reacción se llevó a cabo de manera similar a lo descrito anteriormente. S-4 (0.270 g, 0.557 mmol), trifenilfosfina (0.03 g, 0.114 mmol), yoduro de cobre (0.0159 g, 0.083 mmol) y cloruro de Bis(trifenilfosfina) paladio (II) (0.022 g, 0.03 mmol). **Rendimiento:** 19 %. **FT-IR** (cm⁻¹): 3071 (=C-H), 2939 (C-H alif.), 2223 (C≡C), 1270, 1120 (C-O-C). Los espectros de RMN de los polímeros desconectados de S-3 y S-4 coinciden en señales con los correspondientes al polímero desconectado del soporte S-2.

En el siguiente capítulo se presenta la discusión de los resultados obtenidos

Capítulo V. Discusión de Resultados

V. Discusión de resultados.

El monómero (15) se preparó en tres pasos a partir del 4-hidroxibenzaldehído (13) y 5-hexin-1-ol (10) (Esquema III). En el último paso, mediante la reacción de Wittig, se obtiene la funcionalidad C-Br requerida para llevar a cabo la polimerización de este monómero mediante reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio (Reacción de Heck).

Acerca de la síntesis de los soportes, el primer soporte preparado fue el soporte **S-1** y a partir de éste se preparó el soporte **S-2** (Esquemas I y II). El monómero 4,4'-Diamino-4"-hidroxitriphenilmetano; (3), común a ambos soportes, se preparó en un paso a partir de anilina y benzaldehído mediante una reacción de sustitución electrofílica. La poliamida aromática *para*-sustituída; (5), con grupos fenólicos en cada unidad repetitiva se preparó mediante una policondensación a baja temperatura en N-metilpirrolidona entre la diamina (3) y el cloruro de tereftaloilo en cantidades estequiométricas, obteniéndose un polímero soluble de estructura bien definida. Una vez preparada la poliamida (5), el soporte **S-1** se preparó mediante la reacción de ésta con el cloruro de 4-bromobenzoilo, produciéndose un polímero insoluble con un porcentaje de sustitución de $\approx 80\%$ según análisis elemental ((valor experimental/valor calculado) x 100). El análisis elemental en el caso de los soportes proporciona una idea del grado de sustitución de los grupos hidroxilo de cada unidad repetitiva. Una sustitución de más de 80% en estos sistemas se considera bastante buena. La insolubilidad de **S-1** se atribuyó al cambio desfavorable en el balance hidrofóbico/hidrofílico después de la funcionalización. El sitio funcional del **S-1** es el grupo Ph-Br que había mostrado con anterioridad ser suficientemente activo para acoplamientos C-C catalizados por paladio.¹⁹

Para tener un punto de referencia, se llevó a cabo en primera instancia la polimerización del monómero (15) en ausencia de soportes. El polímero Poli-(15) obtenido fue completamente soluble en cloroformo.

El análisis de los espectros de RMN de Poli-(15) llevó a la observación de señales adicionales a las esperadas, particularmente en la región aromática. En la región alifática todas las señales pudieron ser asignadas. El hecho de que existan diferentes ambientes para los protones aromáticos sugiere que hay diferencias estructurales en la misma macromolécula y dichas diferencias podrían corresponder a defectos en la estructura; es decir, a la ramificación incompleta en los puntos de crecimiento. Así, para la asignación de señales tanto de ^1H como de ^{13}C se llevaron a cabo cálculos teóricos de tensores isotrópicos

de desplazamiento de los compuestos modelo **A**, **B**, **C** y **D** que se muestran a continuación (Figura D-1), mediante el método de GIAO (Gauge Independent Atomic Orbitals)⁴⁸ con el nivel de teoría HF/3-21G(d) en Gaussian 94⁴⁹. (Ver Anexo I).

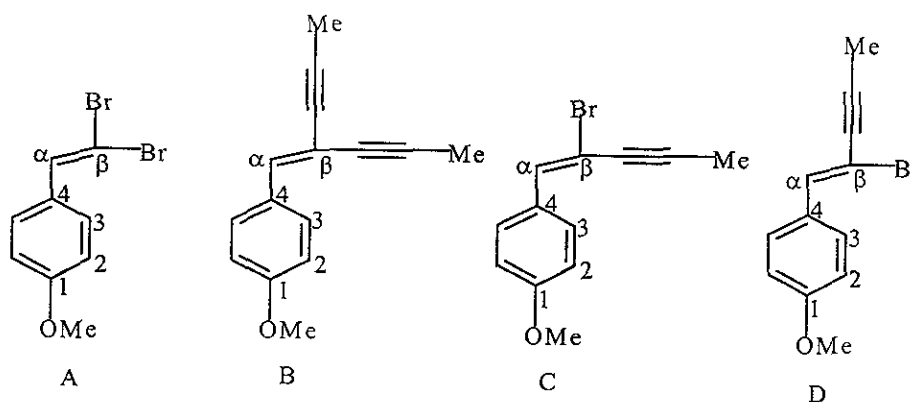


Figura D-1. Compuestos Modelo para el cálculo de tensores de desplazamiento.

La geometría de estos compuestos fue optimizada también con HF/3-21G(d) como nivel de teoría.

Los compuestos A y B representan modelos de grupos terminales y unidades repetitivas perfectamente ramificadas respectivamente mientras que los compuestos C y D son modelos de posibles defectos estructurales.

El resultado de estos cálculos se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 1. Tensores isotrópicos de desplazamiento.

Atomo	Desplazamientos químicos calculados (ppm)				
	A	A _{exp}	B	C	D
H ²	6.65	6.85	6.58	6.59	6.59
H ³	7.55	7.51	7.98	7.98	7.70
H ^α	7.21	7.39	6.78	6.68	7.22
C ^α	133.0	136.3	134.1	131.9	131.4

Todos los valores calculados están referidos al TMS, es decir, el valor del tensor isotrópico de desplazamiento del TMS (31.84 y 188.79 para ^1H y ^{13}C respectivamente) fue restado a todos los tensores calculados para los compuestos modelo.

La coincidencia entre valores de desplazamiento para las estructuras A y A_{exp} permitió extrapolar el método de cálculo a las estructuras restantes (B, C y D).

Se buscó una correlación lineal entre desplazamientos químicos calculados y experimentales (como se ha realizado antes, por ejemplo en el estudio teórico de 1,3-diheterociclohexanos⁵⁰), obteniéndose una buena concordancia entre ellos ($R=0.977$). En busca de una mejor correlación, se llevó a cabo un cálculo aplicando la teoría de funcionales de la densidad (B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d))^ξ sobre la estructura modelo A, siendo éste un nivel de teoría más alto; sin embargo, se obtuvo una correlación incluso ligeramente menor ($R=0.971$) a la obtenida con el cálculo inicialmente realizado. Una posible explicación es que al tratarse de sistemas moleculares deslocalizados con átomos polarizables como el átomo de bromo, la inclusión de bases de valencia extendida como es el caso de HF/3-21G(d), es suficiente para dar un buen resultado de la optimización de geometría y tal vez el hecho de considerar la correlación electrónica (como la hace la teoría de funcionales de la densidad) cuando están presentes átomos pesados como el bromo, resulta contraproducente para obtener una mejor optimización de la geometría, y es que se sabe que el cálculo de tensores isotrópicos de desplazamiento es muy sensible a la geometría de partida de los compuestos. De cualquier manera, el resultado que se obtuvo con el nivel de teoría HF/3-21G(d) es muy positivo ya que además de ser mejor, el tiempo de cómputo es considerablemente menor.

^ξ De la notación B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d), el método y la base referidos después de la doble línea inclinada se emplearon para la optimización de la geometría. Lo referido al principio se refiere a lo que se empleó para el cálculo específico de tensores isotrópicos de desplazamiento.

Tomando en cuenta los desplazamientos químicos calculados, la asignación se hizo de la siguiente manera:

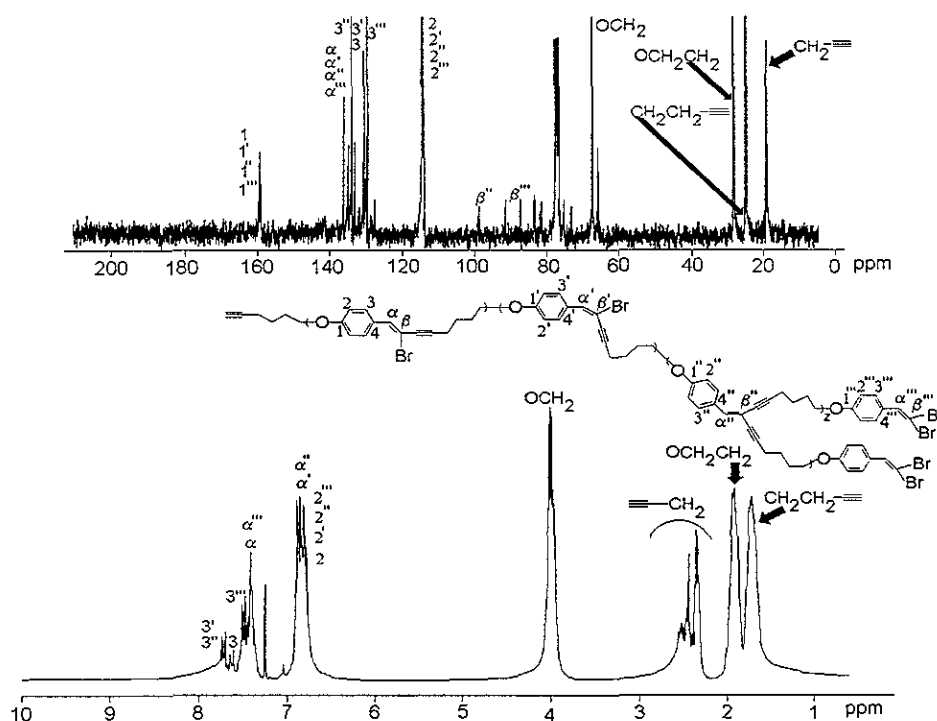


Figura D-2. RMN de ^{13}C y ^1H de poli-(15) obtenido en solución.

El doblete en 7.50 ppm se asignó a los protones aromáticos orto a los grupos $-\text{CH}=\text{CBr}_2$ terminales (H^3 del compuesto modelo A), mientras que el doblete en 7.62 ppm corresponde a los protones H^3 del defecto lineal tipo D ($\delta_{\text{calc.}}=7.70$ ppm). En 7.72 ppm se encuentra un doblete que se atribuye a una superposición de señales de H^3 de dos estructuras: La estructura modelo B (perfectamente ramificada) y la estructura modelo C (defecto lineal, $\delta_{\text{calc.}}=7.98$ ppm). El espectro de RMN de ^{13}C de Poli-(15) también confirma la existencia de defectos en el polímero. La señal en 136.3 ppm se asigna inequívocamente al C^α de los grupos dibromovinilo terminales (comparando con el espectro del monómero) y las tres señales cercanas en 134.9, 134.1 y 133.2 ppm corresponderían a las tres posibilidades estructurales restantes. La estructura única que se muestra en la Figura D-2 representa un

promedio de estructuras posibles en donde se esquematizan los defectos ya mencionados.

Cálculo del grado de ramificación; GR.

Para calcular el grado de ramificación se emplearon los espectros de RMN de ^1H tomando los valores experimentales de las integraciones correspondientes a los protones orto al doble enlace (H^3 en los compuestos modelo) que se asignaron tanto a los fragmentos lineales (estructuras modelo C y D) como a los fragmentos dendriméricos (estructura modelo B). El fragmento terminal dibromovinilo no se tomó en cuenta como ramificación.

Así, el grado de ramificación se puede estimar mediante la fórmula:

$$\text{GR} = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$$

Donde I_1 e I_2 son las integrales de los dobletes en 7.72 y 7.62 ppm respectivamente (Sección de espectros de RMN, IR y UV-VIS; ver espectro E1 de RMN ^1H).

El grado de ramificación así calculado para el polímero poli-(15), obtenido en ausencia de soportes, es de 0.30-0.35 (30-35 %).

El peso molecular promedio en número de poli-(15) determinado mediante análisis de grupos terminales en RMN de ^1H fue de 26000. En general, el análisis de grupos terminales permite determinar el contenido de estos grupos de manera cuantitativa, siendo un método muy útil para obtener el peso molecular promedio en número⁵¹. El hecho a considerar es que los grupos terminales de la macromolécula están en un entorno muy distinto a los grupos internos. En este caso en particular se consideró la relación de integraciones de señales de RMN de ^1H de los hidrógenos acetilénicos y de los hidrógenos de los grupos CH_2 vecinos al átomo de oxígeno como se muestra en la siguiente Figura (Figura D-3):

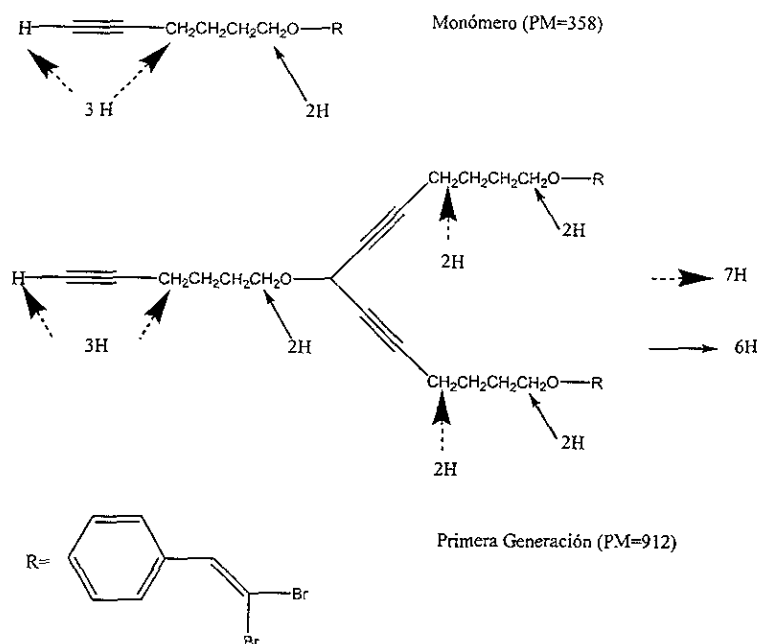


Figura D-3. Análisis de grupos terminales por RMN de ^1H .

Construyendo las generaciones subsecuentes, se pueden contar y relacionar los hidrógenos de un tipo (CH_2O) y otro ($\equiv\text{CH}_2$ y $\equiv\text{-H}$), y a esa relación se puede asociar el peso molecular correspondiente a la generación dendrimérica en cuestión. Entonces, calculando la relación de integraciones obtenidas experimentalmente por RMN de los hidrógenos $\text{CH}_2\text{O}/\equiv\text{CH}_2$ y $\equiv\text{-H}$, se asigna el peso molecular correspondiente, comparando con los valores teóricamente estimados.

Ejemplo:

Gen.	CH_2O	$\equiv\text{CH}_2$ y $\equiv\text{-H}$	PM	Relación teórica de H's
1	6	7	912	0.857
2	14	15	2020	0.933
3	30	31	4236	0.967

Por otro lado, el peso molecular obtenido por GPC (Gel-Permeation Chromatography) fue de 17500 con una polidispersidad de 3.5 (mientras más alejado de 1 es este valor, se tiene mayor heterogeneidad de pesos moleculares). En general, para macromoléculas altamente ramificadas que tienden a adoptar conformaciones globulares compactas, los pesos moleculares medidos por GPC son menores que los calculados por RMN de ^1H debido a que en GPC, al emplear como estándar un polímero lineal como el poliestireno, el peso molecular de un segmento compacto no corresponde al peso molecular de un segmento lineal aunque sean de la misma longitud por lo que el peso molecular del segmento compacto será subestimado empleando esta técnica.

Una vez que se obtuvieron datos de referencia del polímero formado en solución, se procedió a polimerizar el monómero (15) en presencia del soporte **S-1**.

Durante la síntesis se observó la formación de polímero en solución (fuera del soporte) y, después de llevar a cabo la desconexión del producto, el único compuesto que se aisló fue el 4-bromometilbenzoato parcialmente hidrolizado que es producto de la metanólisis del éster del soporte ($\sim\text{OCO-PhBr}$) como se pudo constatar en los espectros de RMN.

Esto significa que todo el monómero (15) polimerizó fuera del soporte, lo cual habla de la diferencia de reactividad entre los bromuros aromáticos del soporte y los bromuros vinílicos del monómero, siendo mayor la de estos últimos en reacciones de acoplamiento.

Adicionalmente, desde el punto de vista entrópico, es más favorable la polimerización en conformaciones aleatorias (en solución) en comparación con aquella que se lleve a cabo en alguna conformación restringida por la presencia de un soporte; sin embargo, ya en el proceso global, la presencia de un soporte podría dar lugar a una disminución de la entropía ya que al existir dos posibilidades, siendo una de ellas mucho más favorecida que la otra, se podría generar un gradiente de concentración de cadenas en crecimiento que se desplazan más frecuentemente en cierta dirección (lejos del soporte).⁵² Para tratar de contrarrestar este efecto, el parámetro que se buscó modificar fue la reactividad.

Así, se cambió la funcionalidad del soporte, transformando el grupo $\text{P}\sim\text{OCO-PhBr}$ a $\text{P}\sim\text{OCO-Ph}\equiv(\text{CH}_2)_4\text{-OPhCH}=\text{CBr}_2$ en cada unidad repetitiva, dando lugar al soporte **S-2**. (Esquema II de rutas de síntesis).

A partir del soporte **S-1** se llevó a cabo un acoplamiento catalizado por paladio con 4(5-hexinilo)benzaldehído; (8), obteniéndose el polímero (9) que se sometió a una reacción de Wittig con dibromotrifetilfosforano preparado a partir de CBr_4 y PPh_3 , obteniéndose el soporte **S-2**, insoluble, con un 88 % de sustitución según análisis elemental.

La polimerización del monómero (15) sobre el soporte **S-2** se ilustra en el Esquema IX de las rutas de síntesis. Al igual que en presencia del soporte **S-1**, se observa también la formación de homopolímero en solución. En condiciones de metanolisis se desconectó el producto (30) del soporte **S-2** en un 10% de rendimiento. Los espectros de IR de los polímeros Poli-(15) y (30) desconectado de **S-2** son muy similares como se muestra en la siguiente figura:

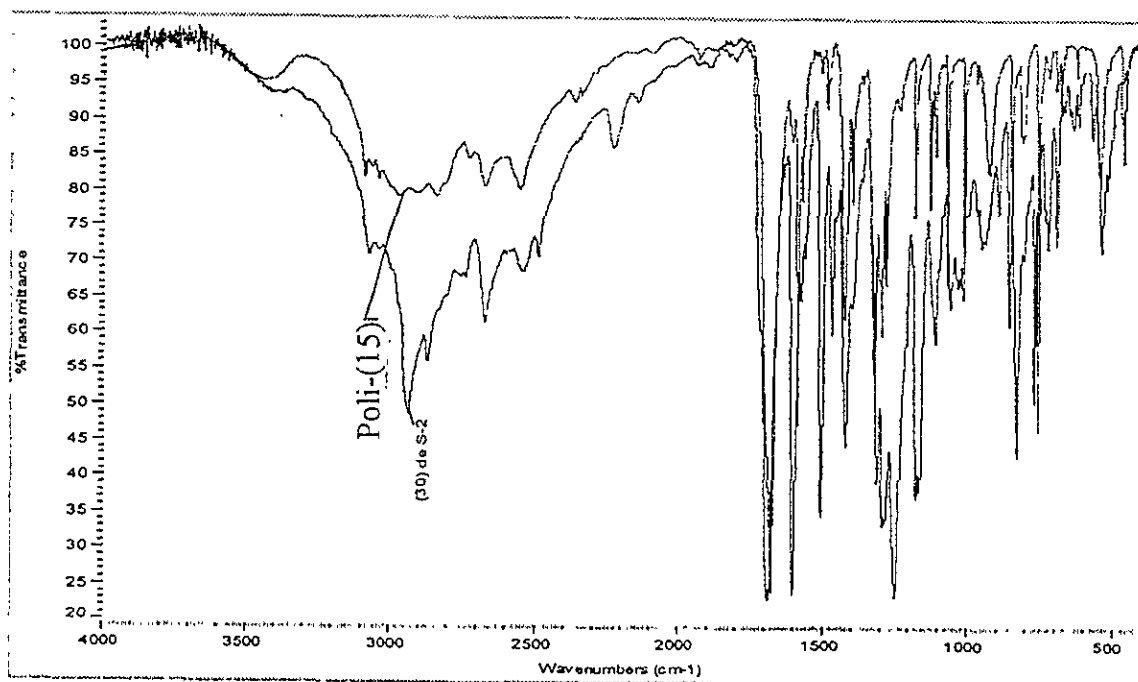


Figura D-4. Espectros de FT-IR. a) poli-(15); b) (30) desconectado de **S-2**.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C para el polímero (30) desconectado del soporte **S-2** se muestran a continuación (Figura D-5):

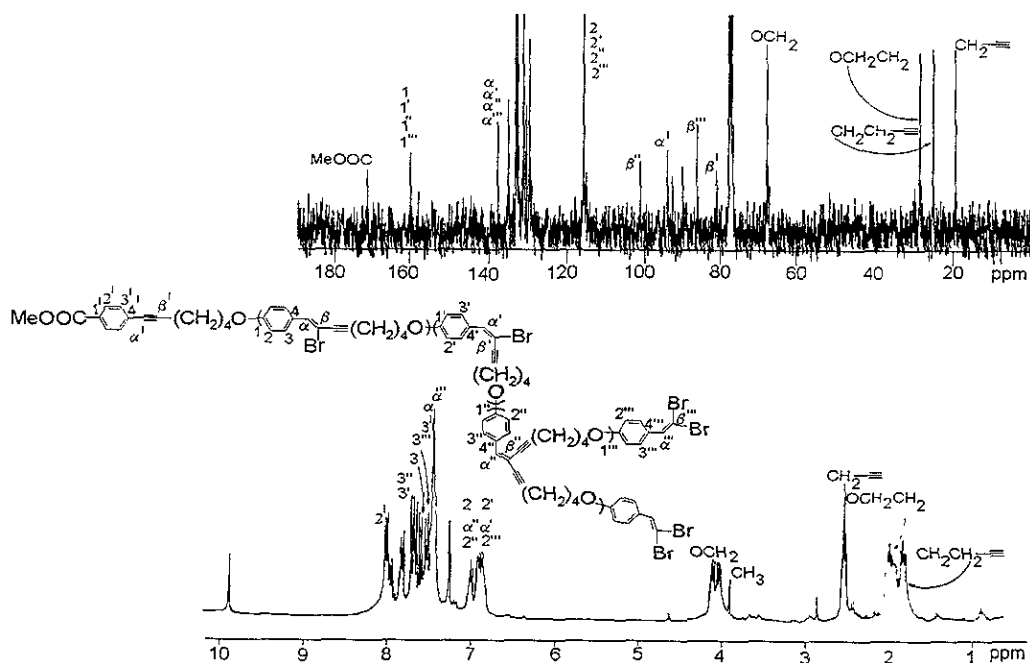


Figura D-5. RMN de ^{13}C y ^1H de (30) desconectado de **S-2**.

De manera similar al polímero poli-(15) preparado en solución, se puede observar que el polímero (30) desconectado de **S-2** tampoco posee una estructura perfectamente ramificada. Del espectro de ^1H se observa un doblete en 7.60 ppm que esta acompañado por otras señales que presumiblemente corresponden a la contribución de la estructura monosustituída (D ó C).

Aunque de características similares, la primera diferencia encontrada entre poli-(15) y (30) fue el grado de ramificación. El GR calculado para (30) desconectado de **S-2** fue de 0.60-0.65 (60-65 %); prácticamente dos veces el GR encontrado para poli-(15).

Por otro lado, el peso molecular promedio en número del polímero desconectado de **S-2**, determinado por RMN (análisis de grupos terminales) y GPC fue de 12000 y 7300 (polidispersidad de 1.8) respectivamente.

En la siguiente tabla se muestra una comparación entre oligómeros hiper-ramificados obtenidos en ausencia y presencia del soporte **S-2**.

Tabla 2. Comparación entre poli-(15) y (30) desconectado de **S-2**.

	GR	PM*	polidisp.
Poli-(15) formado en solución	30-35 %	17500	3.5
(30) desconectado de S-2	60-65 %	7300	1.8

* **Peso molecular obtenido por GPC**

La disminución del peso molecular de polímeros preparados en presencia de soportes como **S-2** es un hecho que se ha observado con anterioridad²⁶ y se atribuye a una autolimitación de crecimiento debido a impedimentos estéricos. Se ha determinado mediante cálculos teóricos⁵³ que conforme aumentan las generaciones en compuestos altamente ramificados, éstos adoptan estructuras cada vez más globulares (radio de giro menor) y presumiblemente disminuye la accesibilidad de grupos funcionales, favoreciéndose así la polimerización en solución. Este aspecto se seguirá discutiendo en el estudio teórico del presente trabajo. Por otro lado, se observa que en presencia del soporte **S-2** se logra un mayor control estructural del oligómero preparado, lo cual se refleja en un grado de ramificación mayor al del polímero obtenido en solución. Este resultado sugiere la presencia de un efecto tipo jaula en el que las especies reactivas permanecen mayor tiempo en contacto, obteniéndose así estructuras mejor definidas. Este efecto resulta de la menor movilidad de las cadenas en presencia del soporte, comparada con la movilidad que tienen las cadenas libres en solución. Este hecho también se refleja en un índice de polidispersidad menor para el oligómero desconectado.⁵⁴

Luego de corroborar la influencia del soporte **S-2** sobre las características del oligómero desconectado, se diseñaron dos nuevos soportes sólidos (Esquemas IV y V de rutas de síntesis), para llevar a cabo la polimerización del mismo monómero (15) en presencia de éstos.

Los soportes **S-3** y **S-4** también a base de poliamidas aromáticas, difieren de los soportes **S-1** y **S-2** principalmente en dos aspectos: la distancia entre sitios activos y la naturaleza del grupo activo (yodo en el caso del soporte **S-4**). Además, a diferencia de la preparación de **S-1** y **S-2** en donde se obtenía el polímero de poliamida y luego se

funcionalizaba, en la obtención de los soportes **S-3** y **S-4** se prepararon monómeros funcionalizados de inicio para su posterior polimerización que directamente dio lugar a los soportes requeridos. Aunque los cuatro soportes preparados tienen los grupos poliamida, los soportes **S-1** y **S-2** son *p*-poliamidas mientras que los soportes **S-3** y **S-4** son *m*-poliamidas.

El intermediario común en la síntesis de **S-3** y **S-4** es el ácido hidroxitereftálico; (18), que se preparó mediante la hidrólisis alcalina del aminodimetiltereftalato; (16), seguida de una reacción de diazoación.⁵⁵

Posteriormente se llevó a cabo la acilación del ácido (18) en presencia de los cloruros de 4-bromo (20) ó 4-yodobenzoilo (25) previamente preparados para dar lugar a los diácidos (21) y (26) respectivamente. El tratamiento de los diácidos (21) y (26) con cloruro de tionilo y DMF da lugar a los dicloruros de ácido (22) y (27) que se someten a una policondensación a baja temperatura con 1,3-feniléndiamina; (23), dando lugar así a los soportes **S-3** y **S-4**.

El soporte **S-4** con yodo resultó ser soluble en disolventes orgánicos comunes, no siendo así en el caso del soporte **S-3**. Considerando que la única diferencia entre ambos soportes es el átomo de halógeno siendo Br en **S-3** y I en **S-4**, la diferencia en solubilidad se atribuye a la mayor polarizabilidad de los átomos de yodo en comparación con los de bromo. Para determinar la estructura del soporte **S-3** fue necesario preparar el compuesto modelo (29) como se mostró en el esquema VI.

Atendiendo al diferente grupo funcional de **S-3** y **S-4** para llevar a cabo reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio, se sabe⁵⁶ que el orden de reactividad de halogenuros aromáticos en reacciones de este tipo es: $\text{PhI} > \text{PhBr} > \text{PhCl}$.

Así, luego de realizar las polimerizaciones del monómero (15) en presencia de **S-3** y **S-4** de manera similar al procedimiento seguido frente a **S-1** y **S-2**, se obtuvieron los siguientes resultados.

Los polímeros desconectados de **S-3** y **S-4** poseen espectros de RMN de ^1H y ^{13}C que se superponen en señales con aquél correspondiente al polímero desconectado de **S-2**. Nuevamente se observa la formación de polímero en solución. En presencia de **S-3**, el P.M. del polímero formado en solución fue de 18300 con una polidispersidad de 2.2, mientras que el polímero desconectado de **S-3** vía transesterificación catalizada por $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$ tuvo un P.M. de 4600 con una polidispersidad de 1.6. Este hecho concuerda con lo observado con

anterioridad para la síntesis en presencia del soporte **S-2**. La polimerización sobre **S-4** produce resultados con tendencias similares. El polímero desconectado tuvo un P.M. de 4200 y polidispersidad de 1.4. Comparando los resultados obtenidos en presencia de **S-3** y **S-4** tenemos:

Tabla 3. Oligómero (30) desconectado de las *m*-poliamidas **S-3** y **S-4**.

	P.M.	polidispersidad.
Polímero formado en solución	18300	2.2
Desconectado de S-3	4600	1.6
Desconectado de S-4	4200	1.4

Notamos que la presencia de yodo o bromo como grupos funcionales para las reacciones de acoplamiento prácticamente no influye en el tamaño de los polímeros desconectados. La poca diferencia que existe en los P.M. de los polímeros desconectados podría relacionarse con la mayor reactividad de Ph-I antes mencionada para este tipo de reacciones, de tal manera que en cierta medida el monómero reacciona preferencialmente con el soporte en lugar de hacerlo con las cadenas en crecimiento cuyos grupos terminales son de naturaleza dibromovinílica.

Lo que vale la pena resaltar ahora es la diferencia que existe en los pesos moleculares de los polímeros desconectados de **S-3** y **S-4** en comparación con el polímero desconectado de **S-2**:

Tabla 4. Comparación de pesos moleculares.

Polímero desconectado de:	P.M.
S-2	7300
S-3	4600
S-4	4200

Para tratar de explicar estas observaciones, se llevaron a cabo cálculos teóricos de dinámica y mecánica molecular que se describen en la parte teórica del presente trabajo. Entre otras cosas, se determinaron las distancias entre puntos focales vecinos de crecimiento, tanto del

soporte **S-2** como de los soportes **S-3** o **S-4**, encontrándose los siguientes valores:

Tabla 5. Distancias entre puntos focales de crecimiento, calculadas con MM2

Distancia entre sitios reactivos vecinos (Å)	
Soporte S-2	
(terminal C=CBr ₂)	33.2
Soporte S-3(4)	
(terminal PhX, X=Br ó I)	14.5

Es posible establecer entonces una relación directa entre la distancia que existe entre sitios reactivos sobre un soporte dado con el peso molecular de los oligómeros que de él se desconectan. Mientras menor es esta distancia sobre los soportes, los factores estéricos se presentan en etapas más tempranas de crecimiento. Inicialmente se pensó que las *meta*-poliamidas que constituyen los soportes **S-3** y **S-4**, al tener mayor flexibilidad mediante la rotación de los enlaces meta-aromáticos N-Ph y C-Ph, (lo cual se refleja en parámetros hidrodinámicos obtenidos por viscosimetría⁵⁷), podrían ser más eficientes en comparación con las *para*-poliamidas para contrarrestar los efectos estéricos presentes; sin embargo, de acuerdo a los resultados podemos decir que, más que la flexibilidad de la cadena del soporte, es muy importante la distancia entre sitios de crecimiento y en este caso, la distancia entre puntos reactivos del soporte **S-2** es prácticamente el doble que la distancia que existe en los soportes **S-3** y **S-4** lo cual se refleja en oligómeros de mayor peso molecular desconectados de **S-2** en comparación con aquéllos desconectados de los soportes **S-3** ó **S-4**. Uno de los objetivos del presente trabajo fue introducir unidades insaturadas discretas en un compuesto altamente ramificado para dar lugar a materiales con propiedades ópticas como consecuencia de la deslocalización electrónica. La parte final de este trabajo consistió en obtener los espectros de absorción y emisión en UV-VIS de los compuestos preparados.

En disoluciones de cloroformo se obtuvieron los espectros de poli-(15) formado en solución así como de (30) desconectado de los diferentes soportes. La figura D-6 muestra los espectros de absorción y emisión de poli-(15) sintetizado en ausencia de soportes y (30) preparado en presencia de los soportes S-2, S-3 ó S-4.

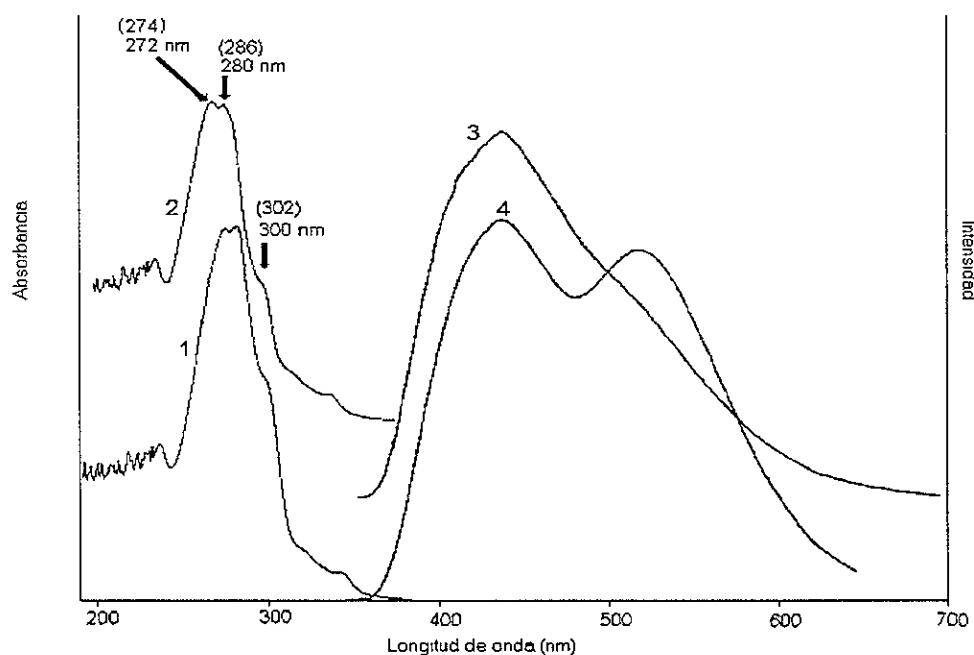


Figura D-6. Espectros 1 y 3: Poli-(15) preparado en solución.
Espectros 2 y 4: (30) desconectado de los soportes
S-2,S-3 ó S-4.

Todos los espectros de absorción de los polímeros obtenidos muestran un hombro en 300 nm y 3 máximos entre 235 y 286 nm. Comparando con el espectro de absorción del monómero se puede ver que la región de absorción es muy similar a la de los polímeros obtenidos (transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ en ambos casos).

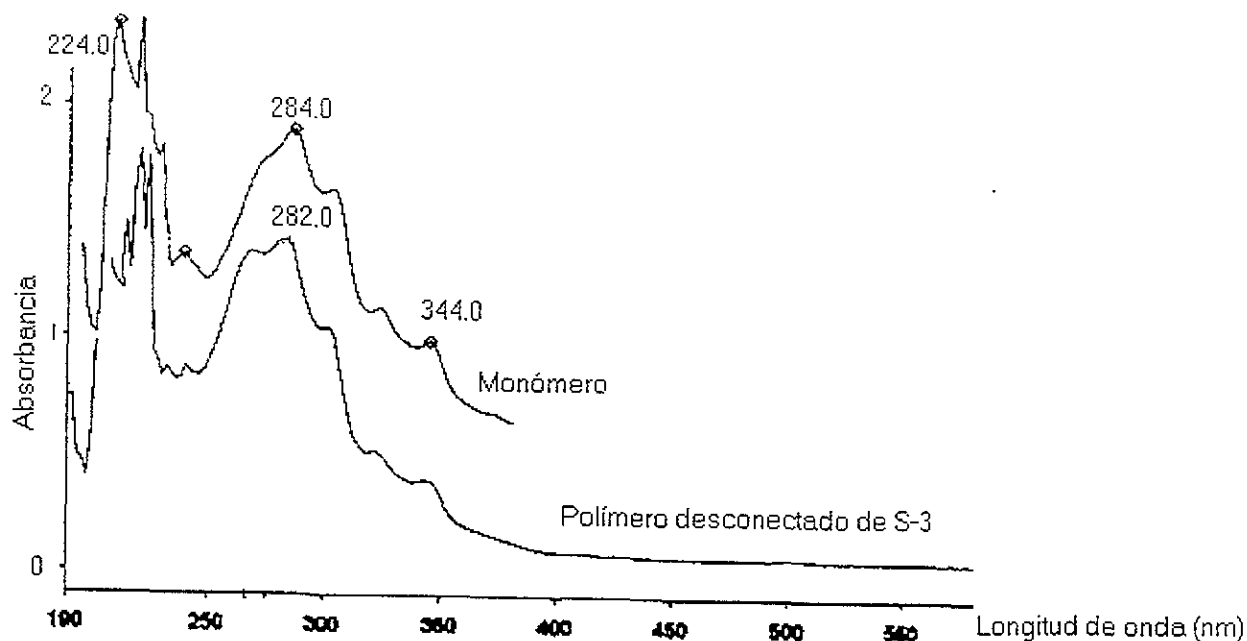


Figura D-7. Espectros de absorción del monómero (15) y (30) desconectado del soporte S-3 como ejemplo.

Los defectos estructurales que poseen los polímeros hiper-ramificados pueden relacionarse con las longitudes de onda máximas de absorción en UV-VIS. Se calcularon estos máximos de absorción para las estructuras **A** (unidad terminal), **B** (unidad perfectamente ramificada), **C** y **D** (defectos lineales) antes presentadas. Las geometrías se optimizaron a nivel HF/3-21G(d) y luego se llevó a cabo un cálculo de energía en un solo punto (single point) a nivel B3LYP/6-31G(d). Los valores obtenidos se muestran en paréntesis en la figura D-5.

Se observa una muy buena concordancia entre los valores calculados y los obtenidos experimentalmente. Según estos valores, el hombro en 300 nm corresponde a la contribución de la estructura **B** ($\lambda_{\text{max. Calc.}} = 302 \text{ nm}$), mientras que los picos cercanos en 270-272 nm ($\lambda_{\text{max.}}$

Calc.= 274 nm) y 278-280 nm ($\lambda_{\text{max. Calc.}} = 286$ nm) se asignan a las estructuras monoramificadas **C** y **D** respectivamente. Según el cálculo, el máximo de absorción correspondiente a la estructura **A** (unidad terminal) aparecería en 248 nm; sin embargo, probablemente no se distingue debido a que en esa región el disolvente (cloroformo, $\lambda = 247$ nm) absorbe de manera importante. A continuación se presenta una tabla comparativa entre máximos de absorción observados y calculados (Tabla 6):

Tabla 6. Longitudes de onda máximas de absorción en UV-VIS de los polímeros obtenidos tanto en solución (poli-(15)) como desconectados de los soportes.

	λ (nm) Experimental	λ (nm) Calculada*
Polímero en solución y	300	302
Polímeros desconectados	270-272	274
de S-2, S-3 y S-4.	278-280	286
(Disolvente: CHCl ₃ ; $\lambda_{\text{max.}} = 247$ nm)	No se observa	248

* Nivel de teoría: B3LYP/6-31G(d)//HF/3-21G(d)

Los espectros de emisión de poli-(15) y (30) (polímeros obtenidos en solución y en presencia de soportes respectivamente) son muy similares. Ambos compuestos emiten en la región del azul-verde en 437-442 y 527 nm cuando se excitan a una λ de 358 nm. Este resultado es particularmente interesante ya que la emisión observada es de energía alta y, dentro de un sistema molecular adecuado, eventualmente podría decaer dando lugar a un efecto tipo antena.^{58,59} Adicionalmente, pensando en la fabricación de dispositivos como diodos emisores de luz, la flexibilidad de un polímero en comparación con compuestos inorgánicos podría significar una ventaja.⁶⁰

Hablando de procesabilidad, es importante mencionar que todos los polímeros obtenidos en el presente trabajo son amorfos y forman películas fácilmente por evaporación de disolvente.

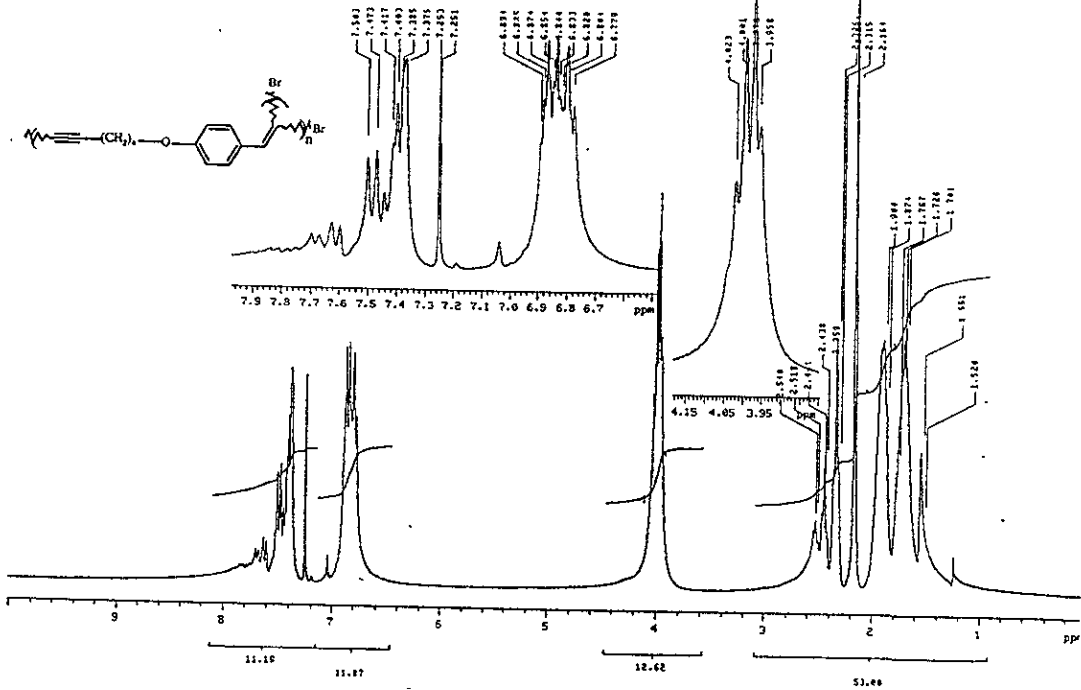
En el Anexo III se presenta información acerca de materiales que al interactuar con la luz dan lugar a fenómenos como foto y electroluminiscencia. Uno de los requisitos en compuestos poliméricos luminiscentes es su alta pureza. En nuestro caso, antes de desconectar los diferentes polímeros de los distintos soportes, se llevaron a cabo una serie de lavados que arrastran monómero sin reaccionar así como restos de catalizador, de tal manera que el

polímero desconectado al final es bastante puro siendo ésta una de las ventajas importantes al emplear soportes sólidos.

En la sección siguiente se muestran los espectros de RMN, FT-IR y UV-VIS de los compuestos preparados.

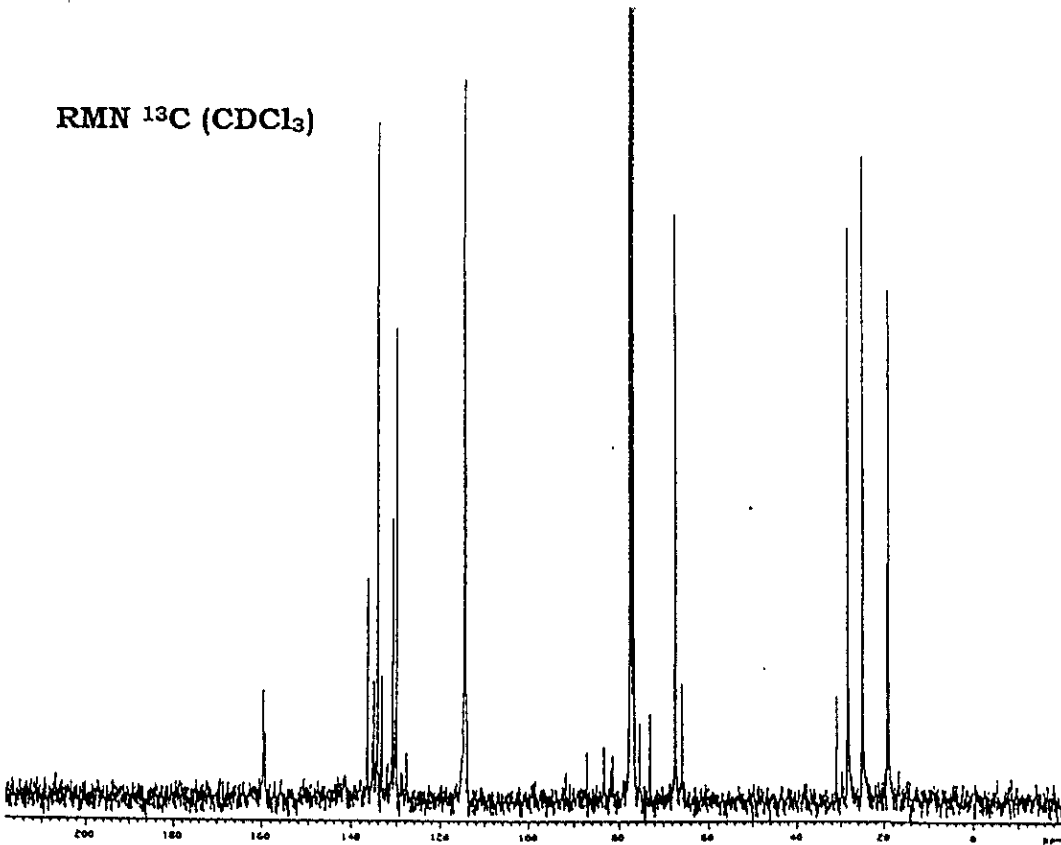
Espectros de RMN, IR y UV-VIS

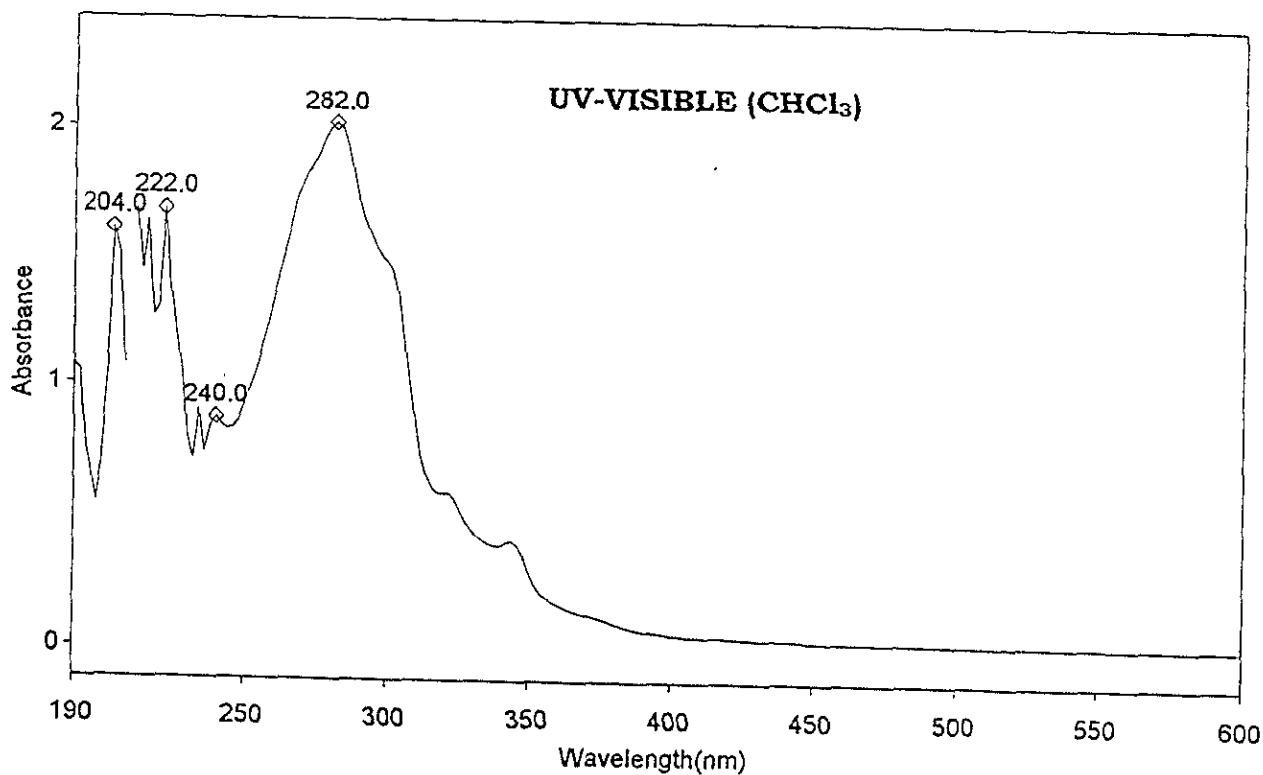
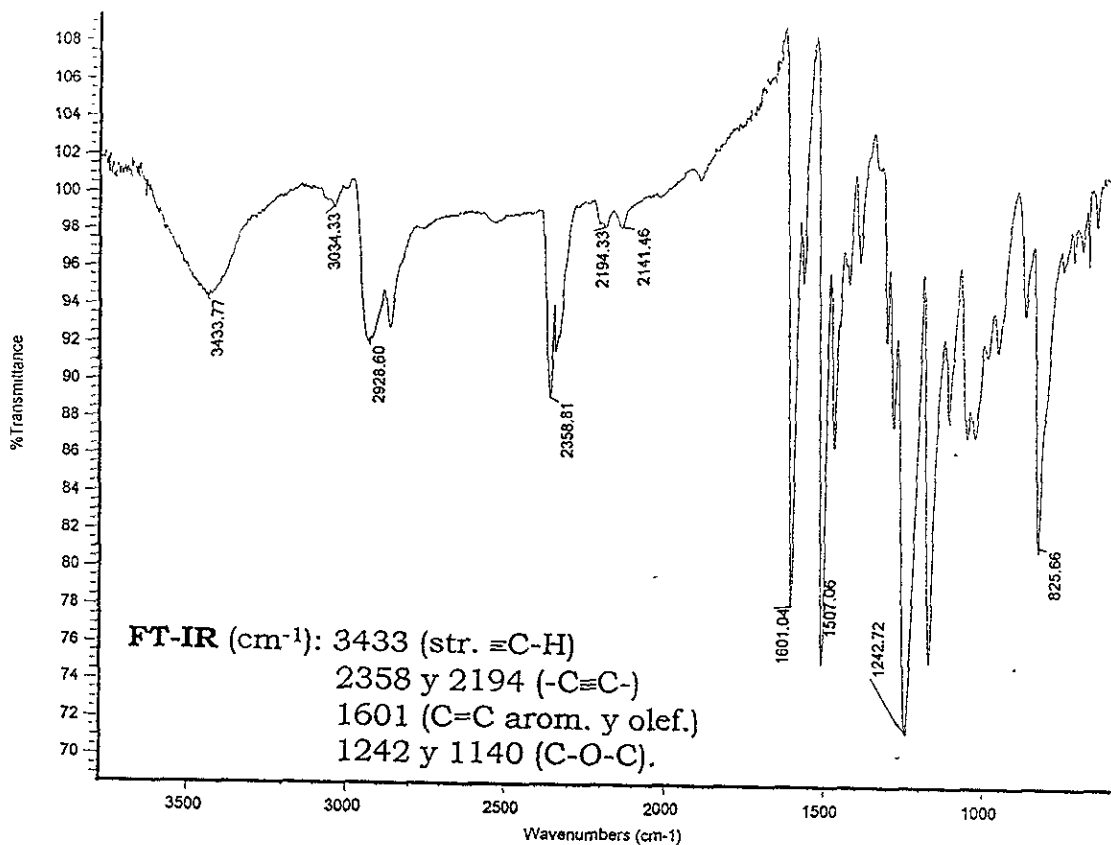
RMN ^1H (CDCl_3)



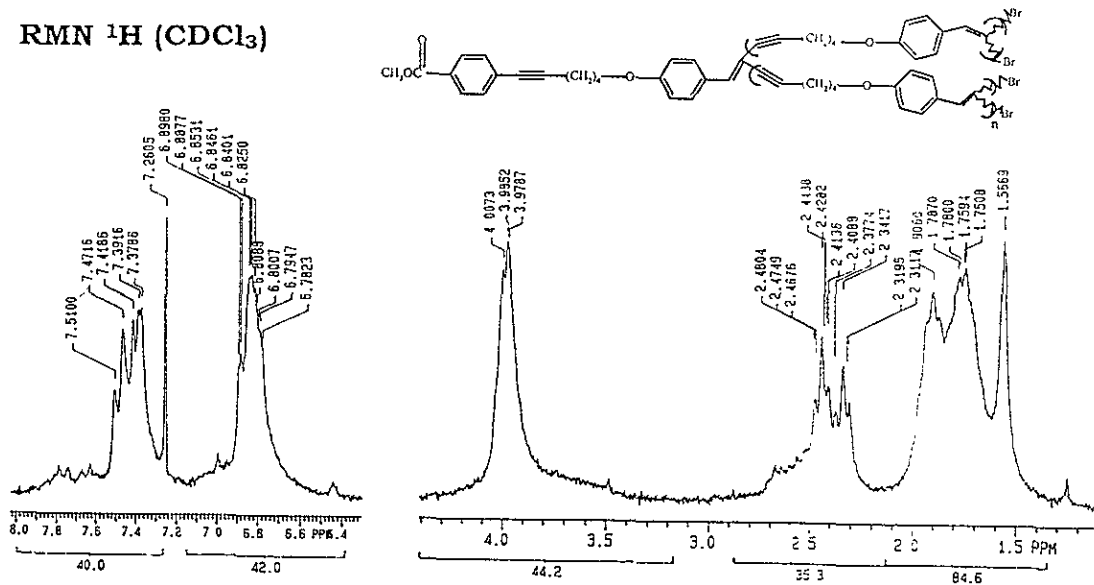
Polimerización del monómero (15) en ausencia de soportes. (poli-(15)).

RMN ^{13}C (CDCl_3)



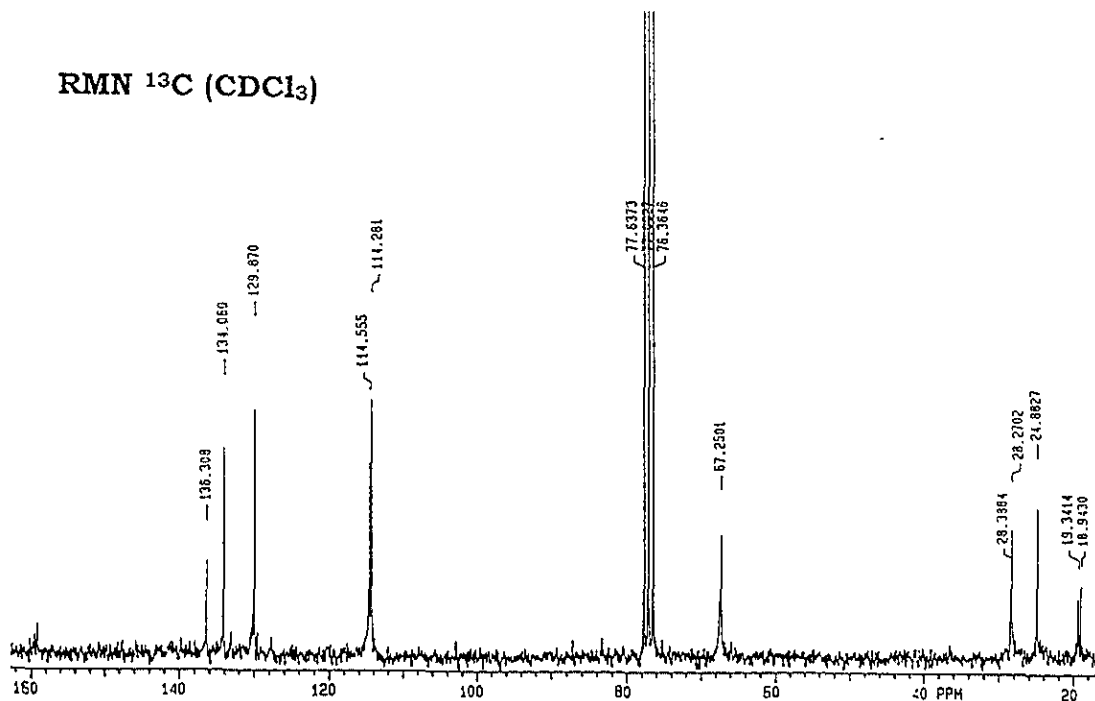


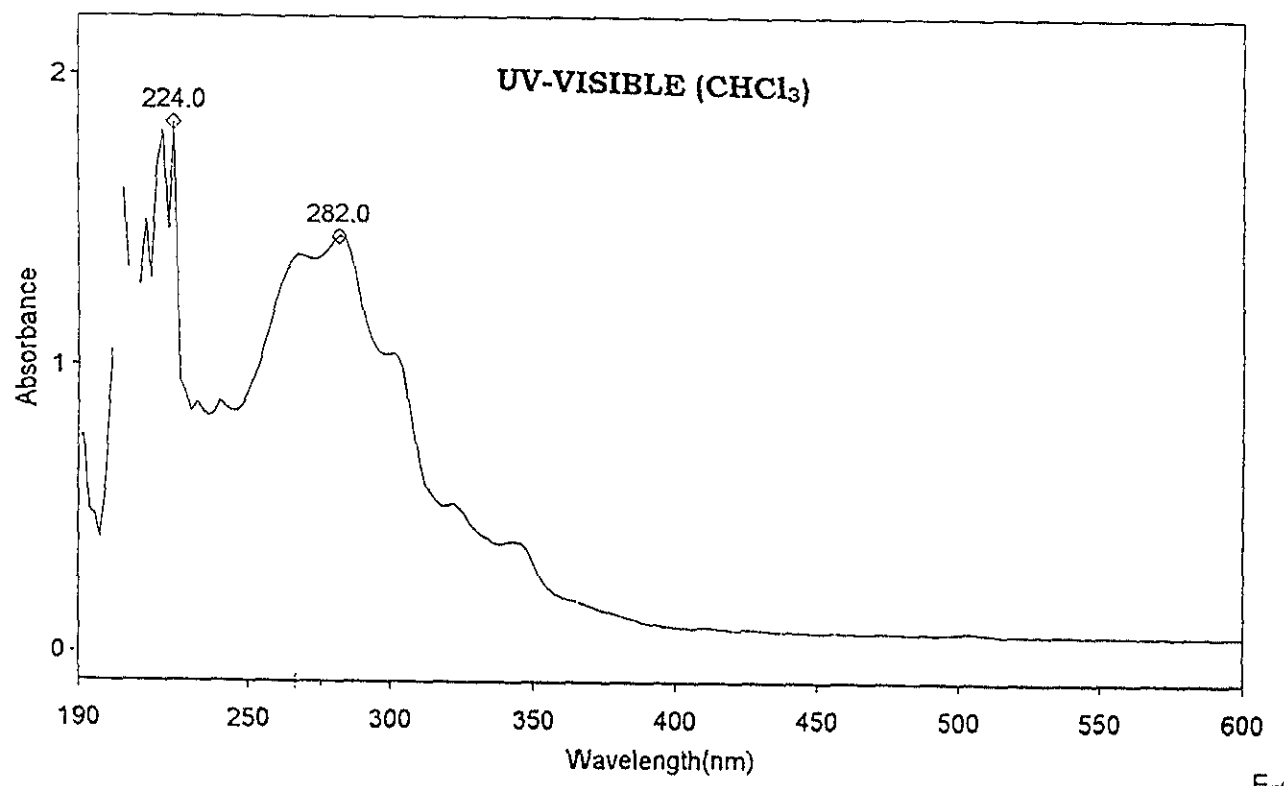
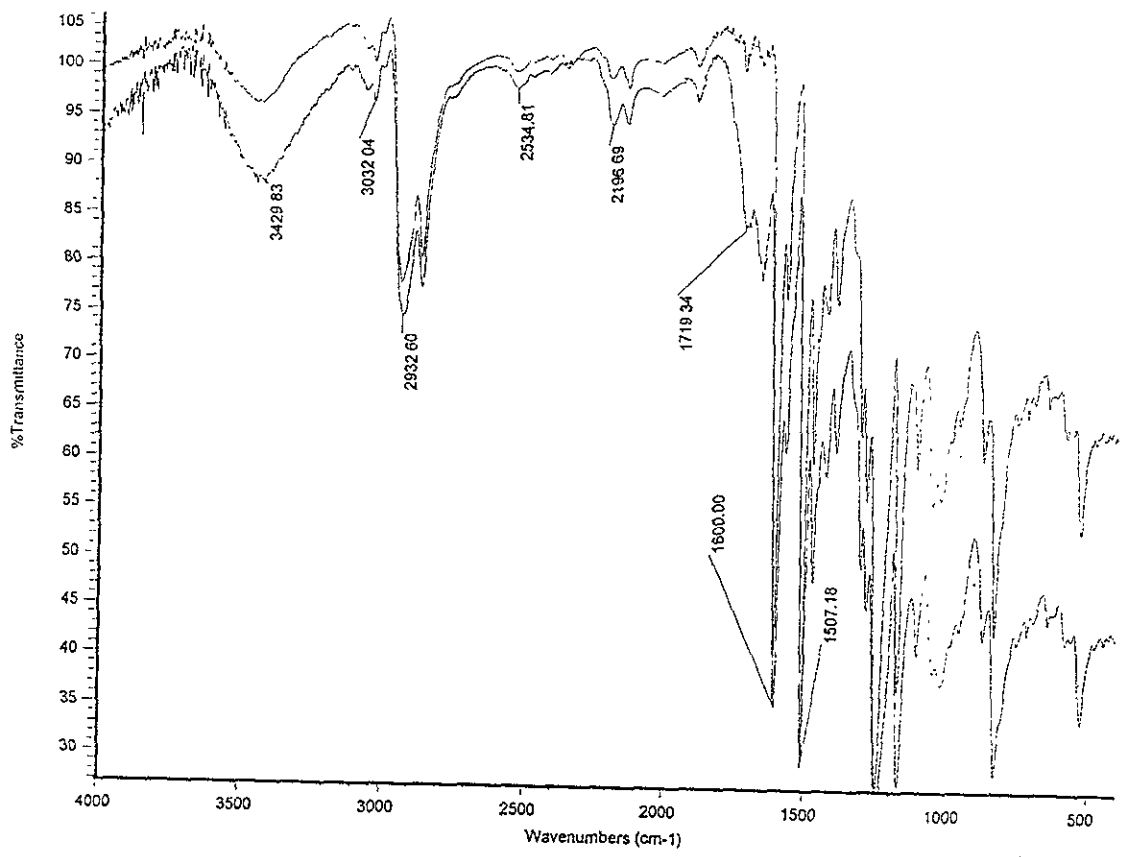
RMN ¹H (CDCl₃)

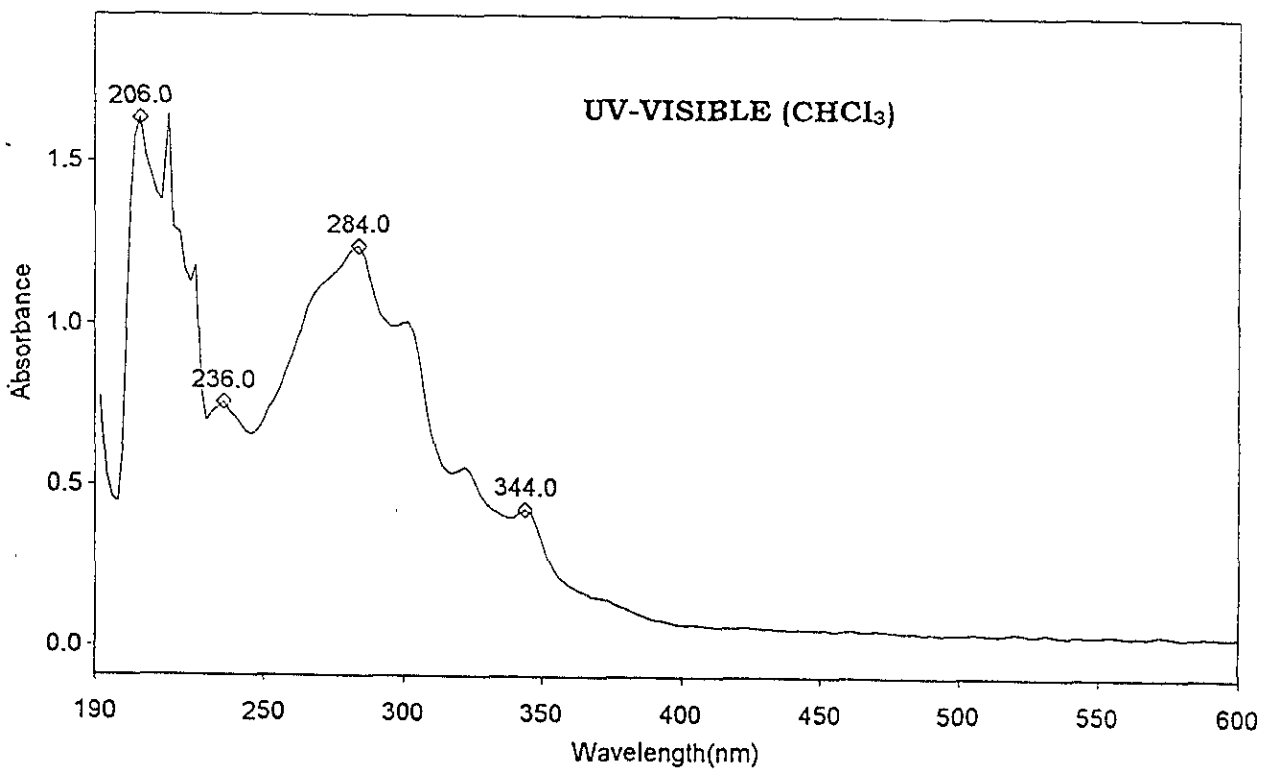
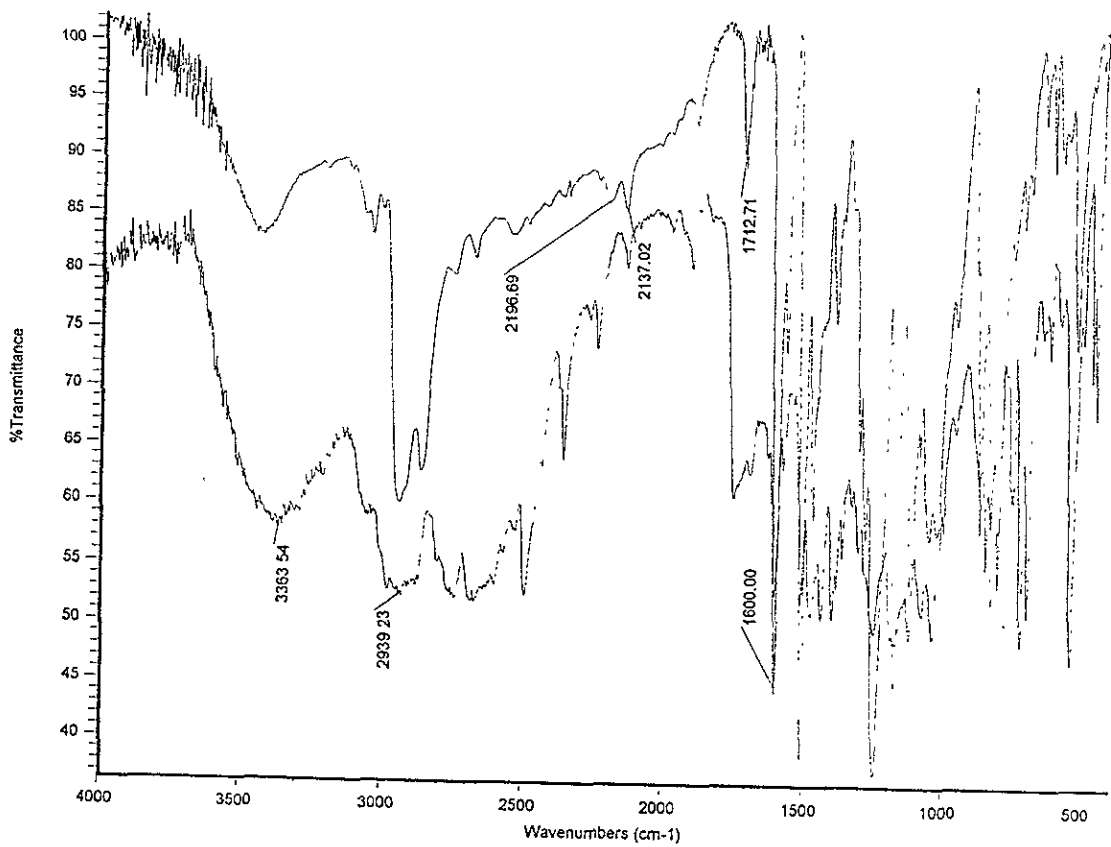


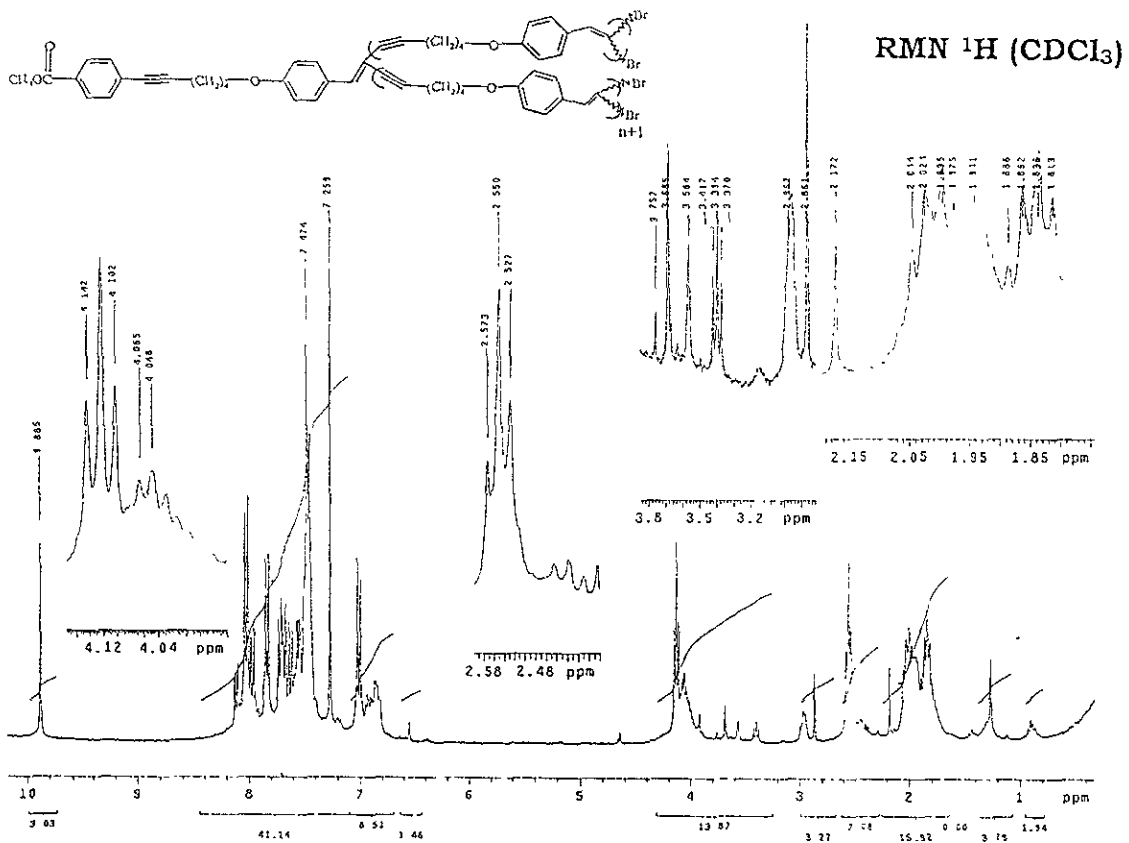
Polimerización del monómero (15) en presencia del soporte S-3.

RMN ¹³C (CDCl₃)

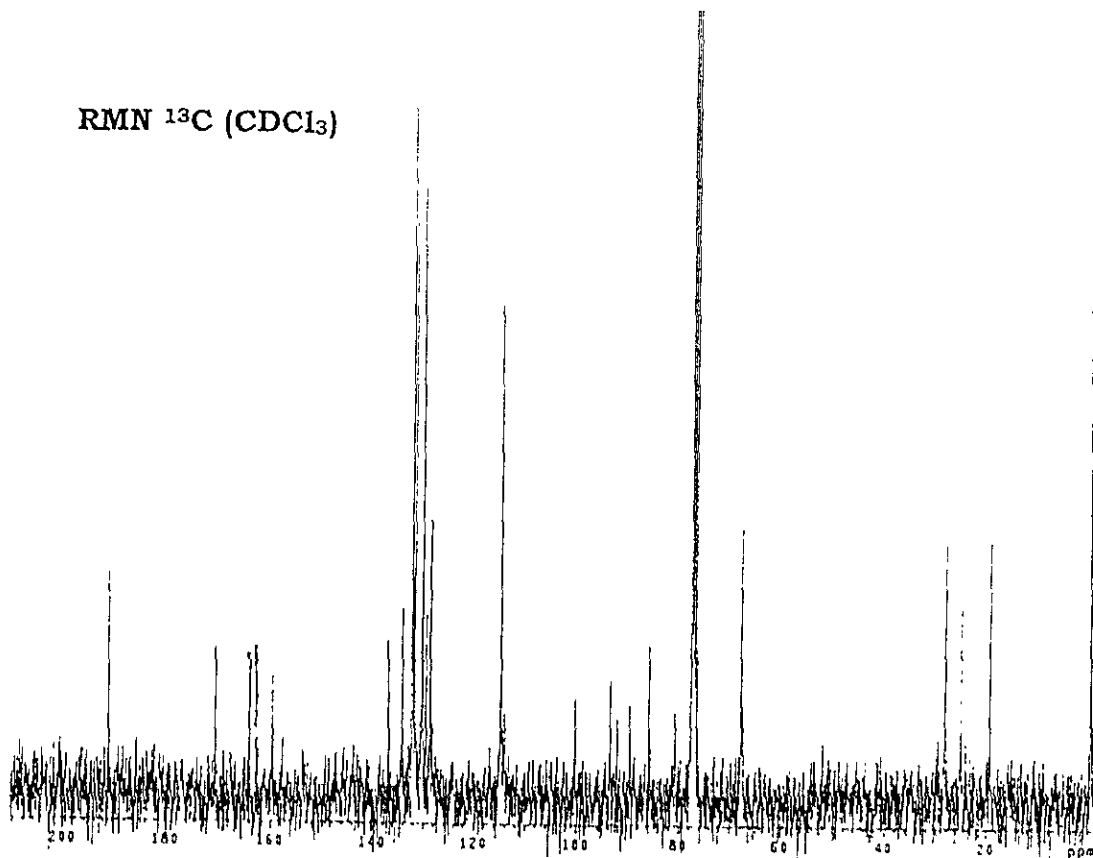




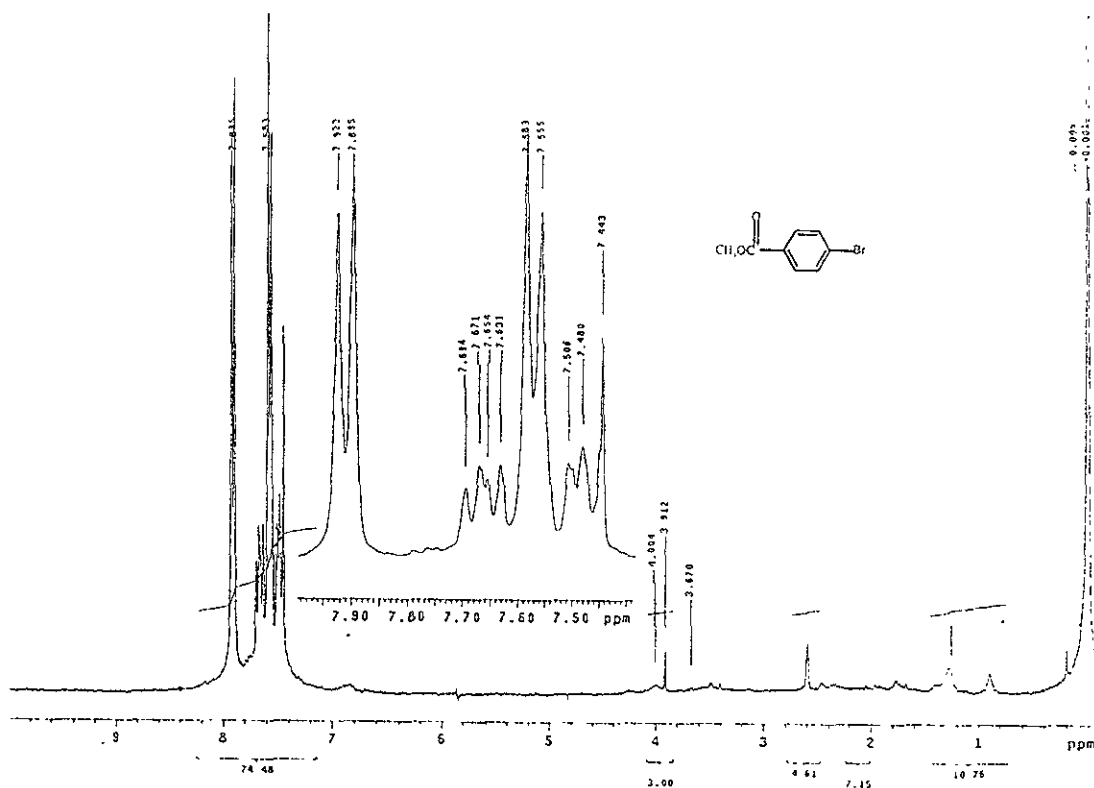




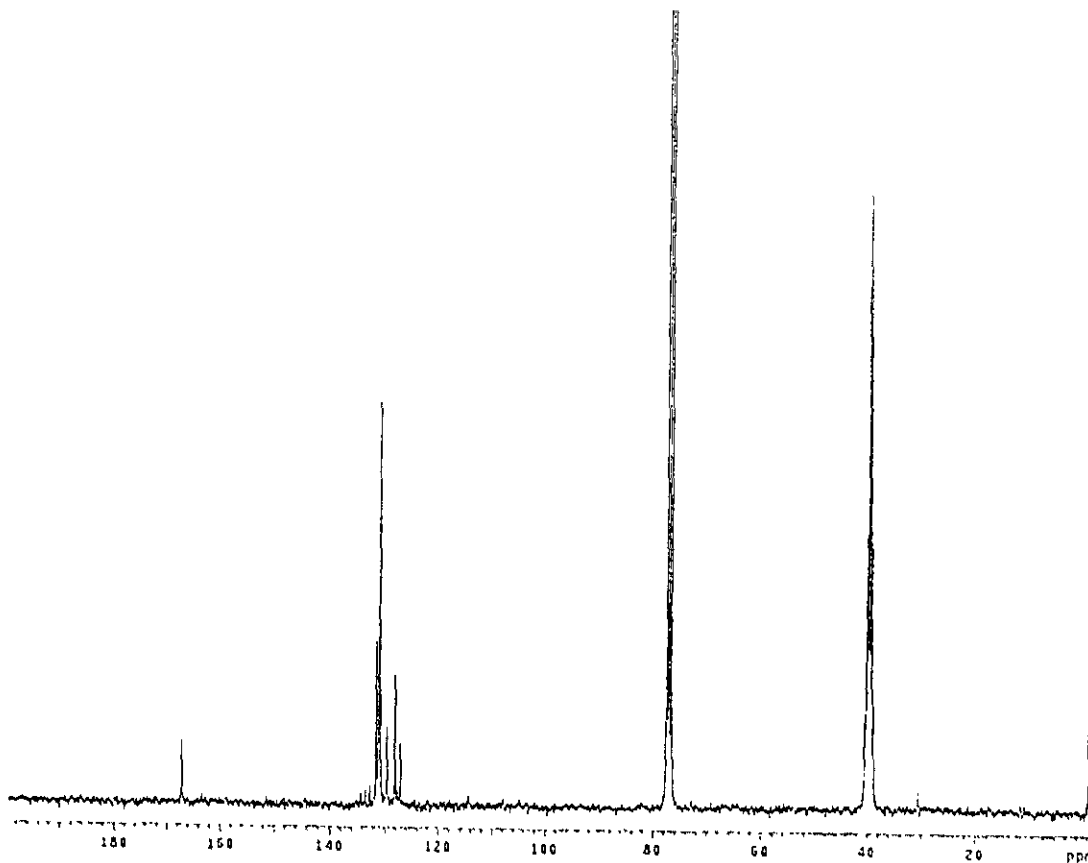
Polimerización del monómero (15) en presencia del soporte S-2.



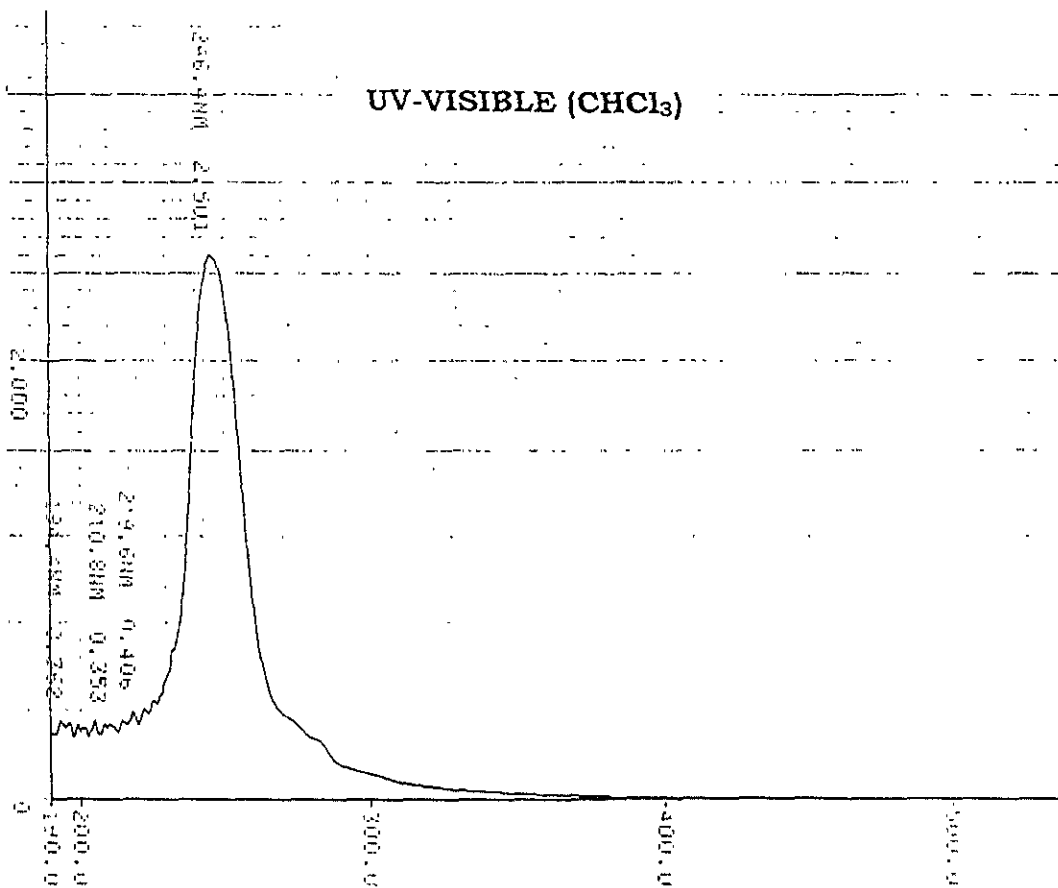
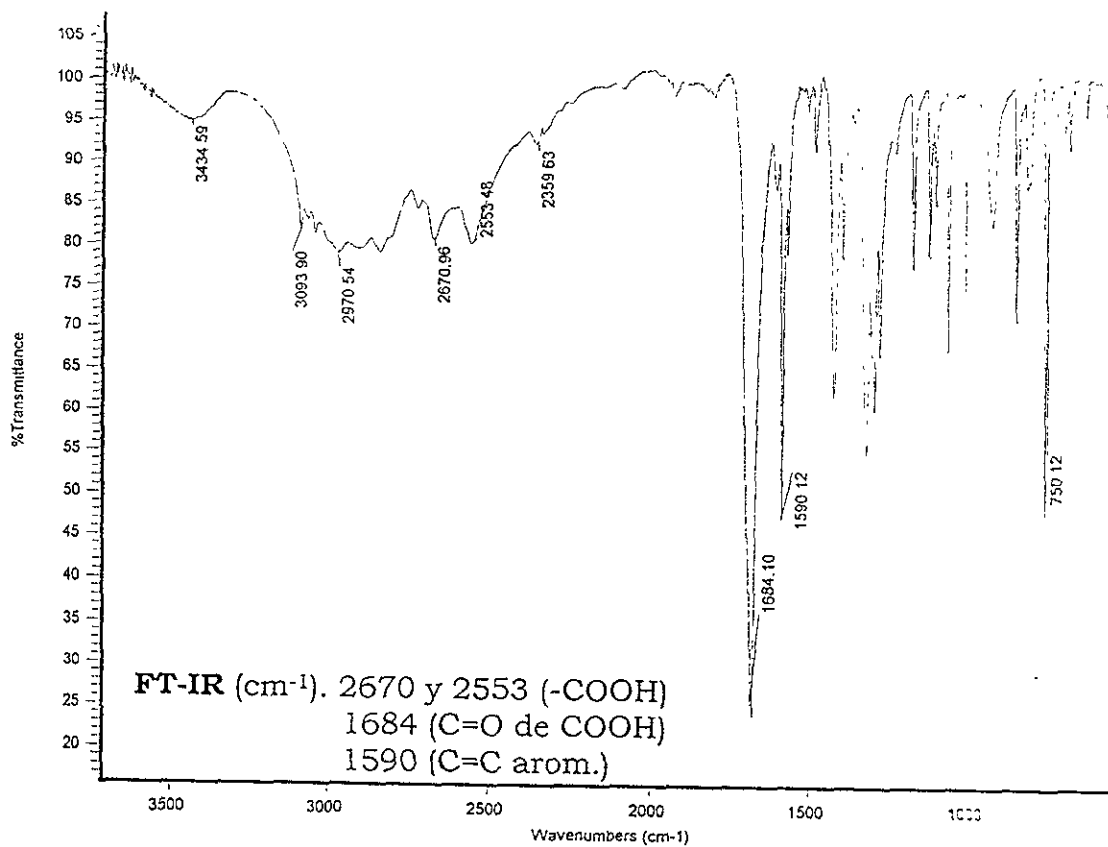
Polimerización del monómero (15) en presencia del soporte S-1.

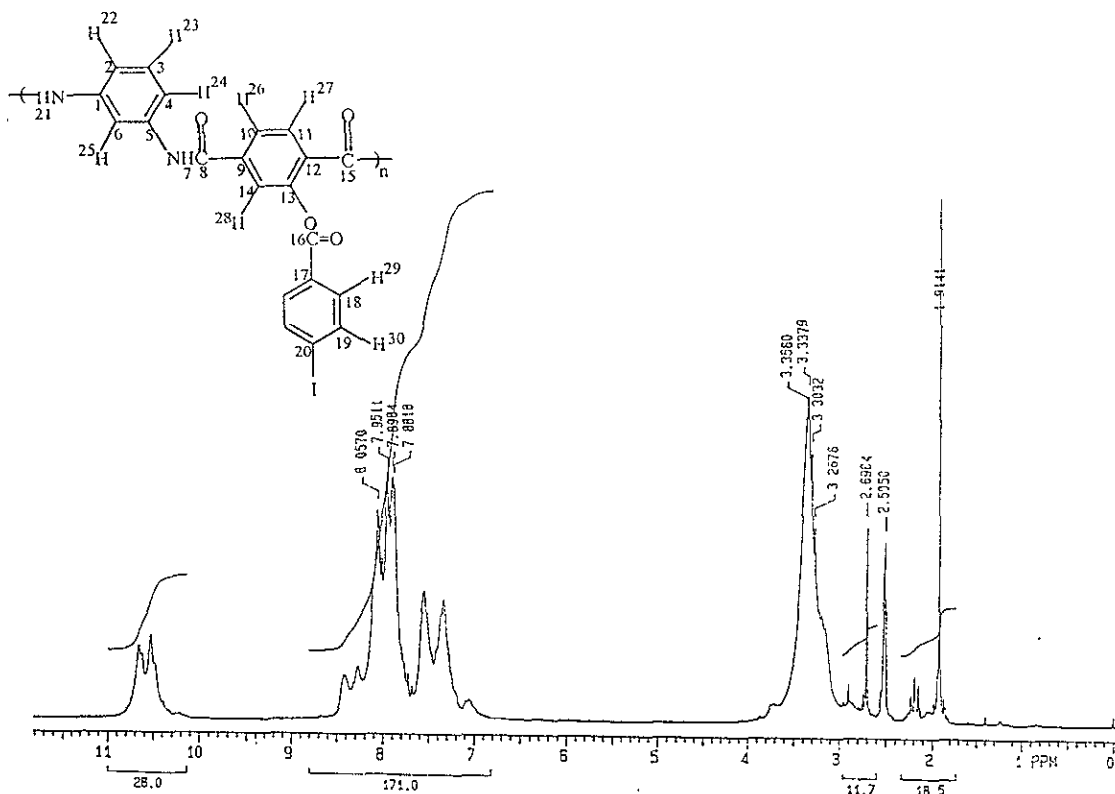


RMN ^1H (CDCl_3) (δ =ppm): 7.9 (2H, *orto* a COOR), 7.57 (2H, *orto* a Br), 3.92 (3H, OCH_3).



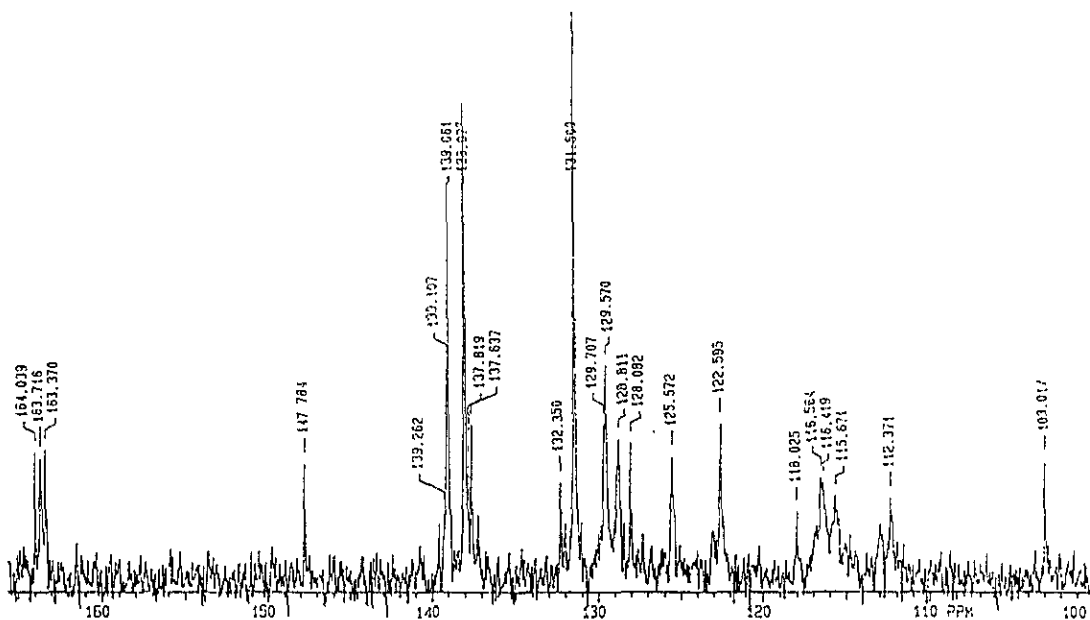
RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ =ppm): 167.1 ($\text{C}=\text{O}$), 132.6 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{COOR}$), 131.5 y 131.04 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$), 127.05 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{Br}$), 39.6 (OCH_3).



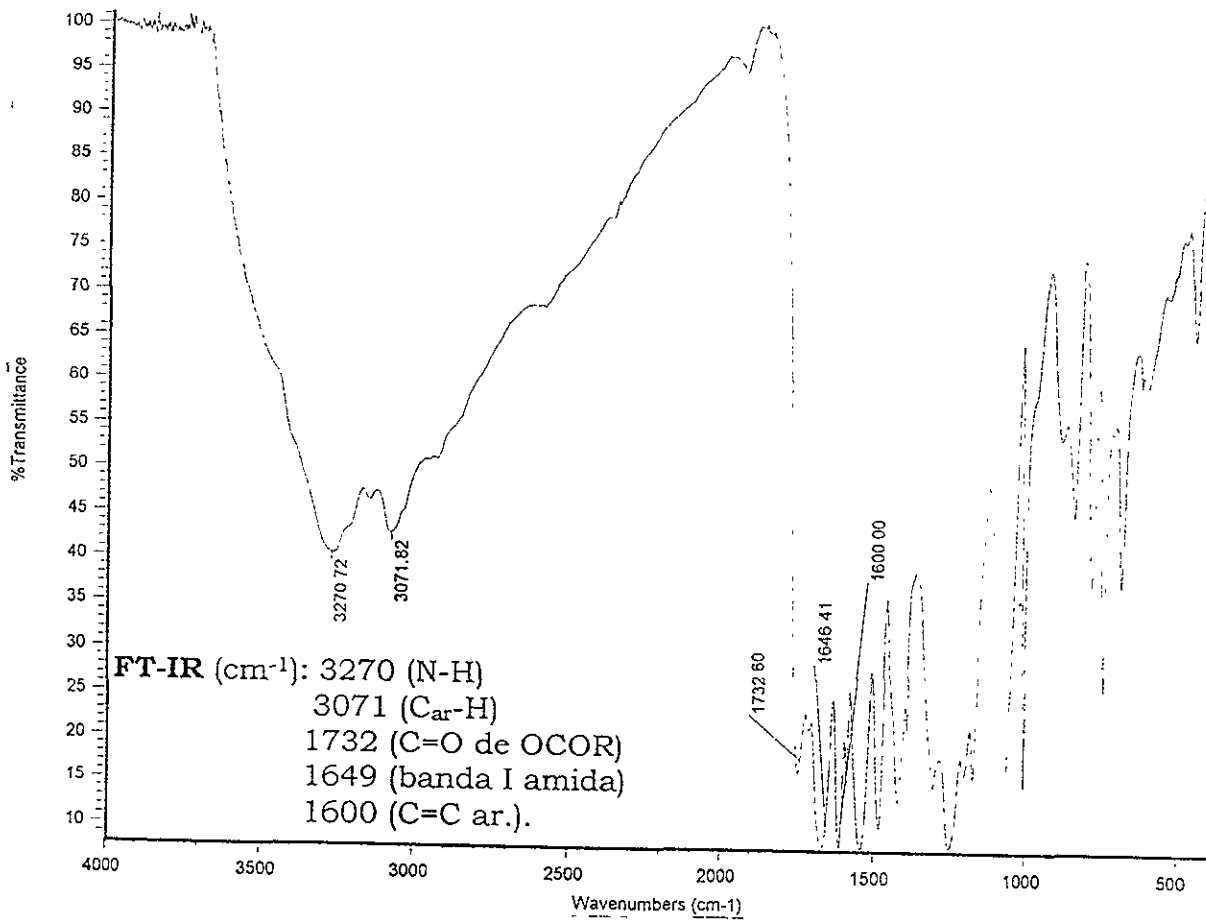


Poli(1,3-fenilén-(4-yodobenzoíloxi)tereftalamida (S-4).

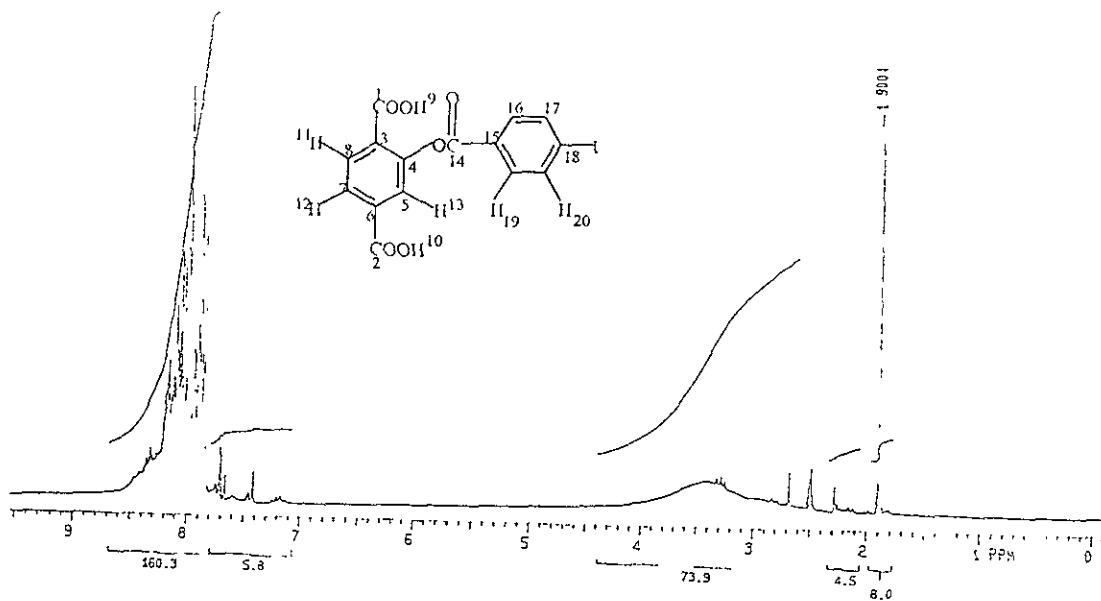
RMN ¹H (DMSO-d₆) (δ=ppm): 10.65 (H⁷), 10.50 (H²¹), 8.50-7.70 (7H, arom.), 7.60-7.40 (2H, H^{23,27}), 7.40-7.15 (2H, H^{22,24}).



RMN ¹³C (DMSO-d₆) (δ=ppm): 164.0, 163.7, 163.4 (C^{8,15,16}), 147.8 (C¹³), 139.1, 139.06 (C^{1,5}), 137.8 (C¹⁹), 137.6 (C⁹), 131.5 (C¹⁸), 129.7, 129.6 (C_{ar}-H), 103.0 (C²⁰).

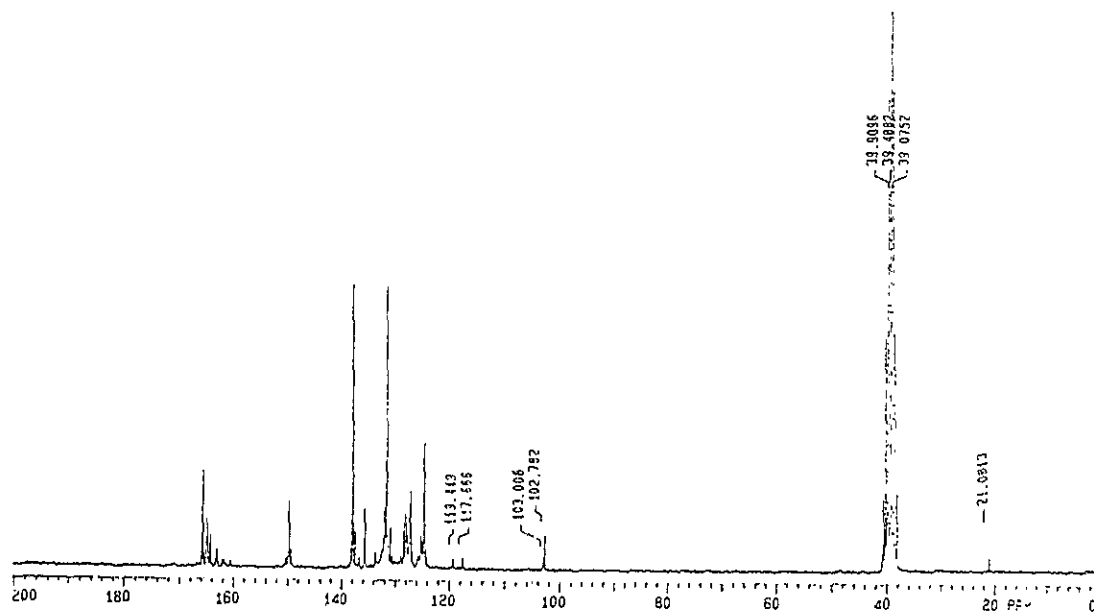


Análisis elemental (C₂₁H₁₃N₂O₄I): % I.
Calculado: 126.2. Experimental: 125.6.

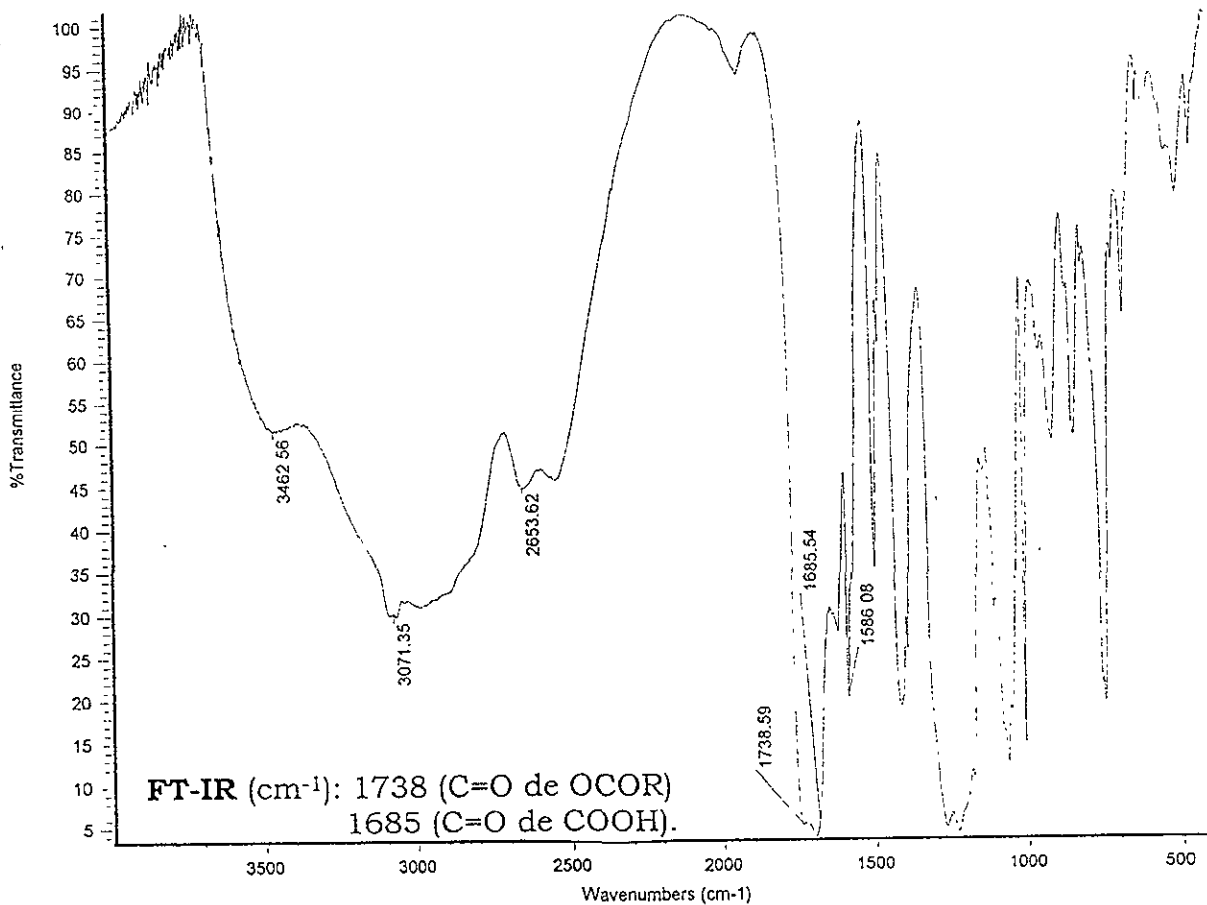


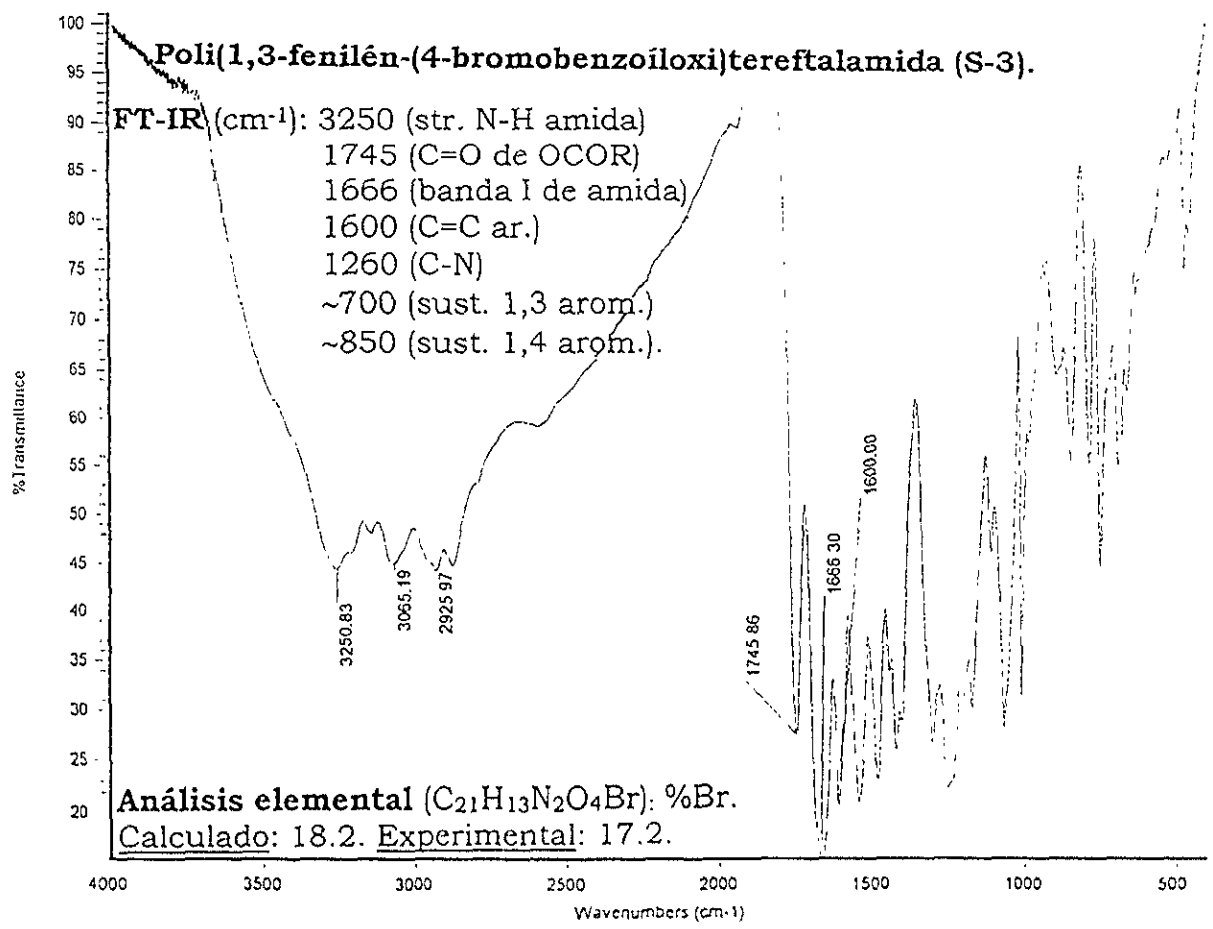
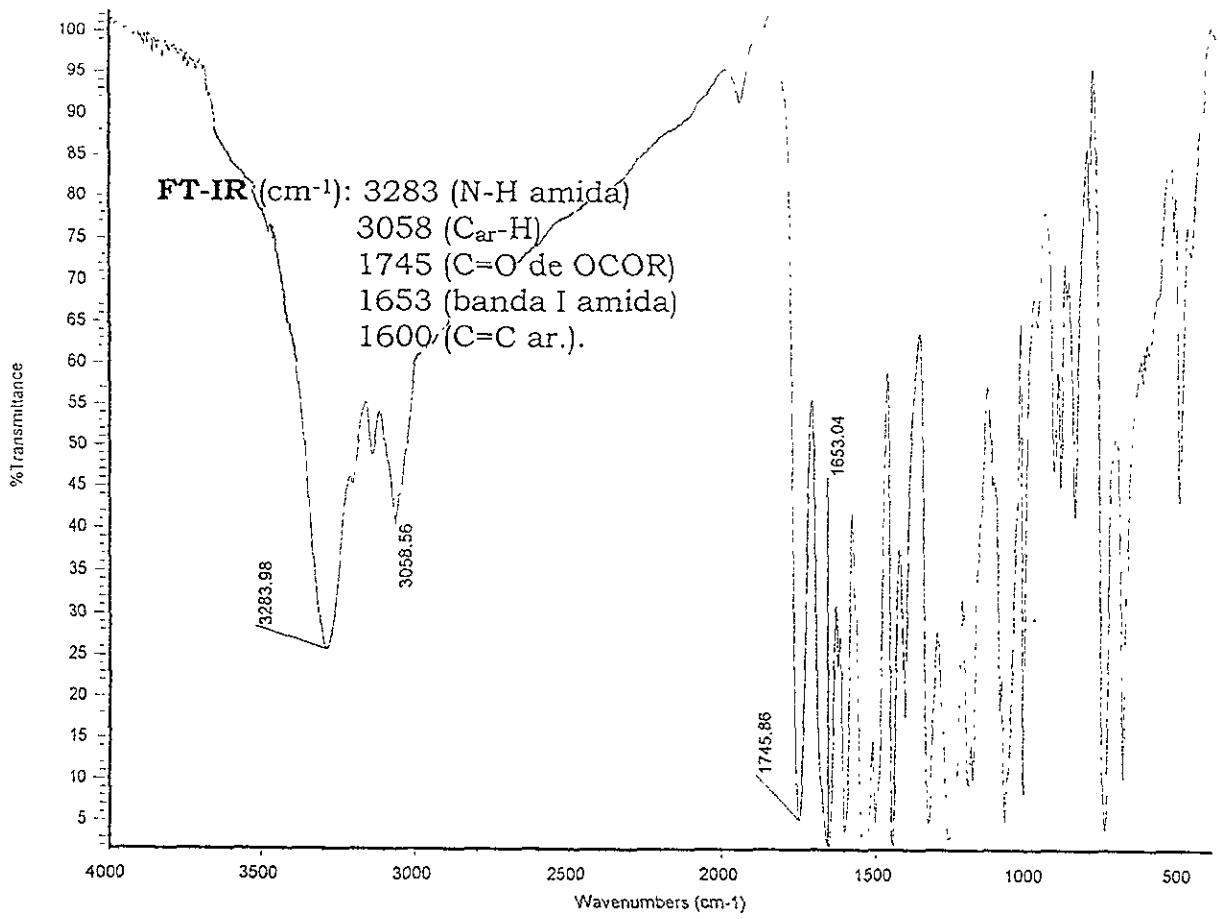
Ácido (4-yodobenzoíloxi)tereftálico (26).

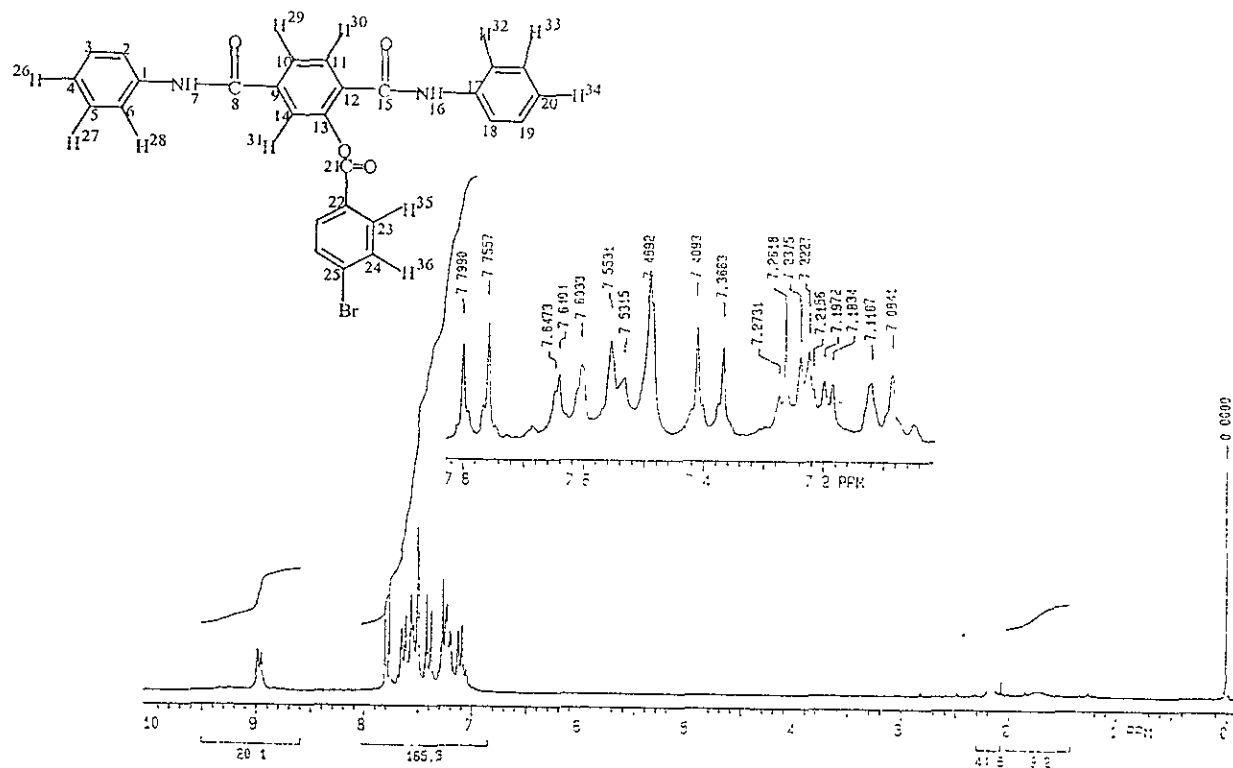
RMN ¹H (DMSO-d₆) (δ=ppm): 8.0 (2H, H¹⁹), 7.86 (2H, H²⁰), 8.1 (2H, H^{11,12}), 7.8 (H¹³).



RMN ¹³C (DMSO-d₆) (δ=ppm): 165.8, 165.0, 164.3 (C^{1,2,14}), 149.7 (C⁴), 137.9 (C¹⁷), 135.7 (C⁶), 131.8 (C¹⁵), 131.5 (C¹⁶), 128.5 (C³), 127.9 (C^{5,7}), 124.5 (C⁸), 102.7 (C¹⁸).

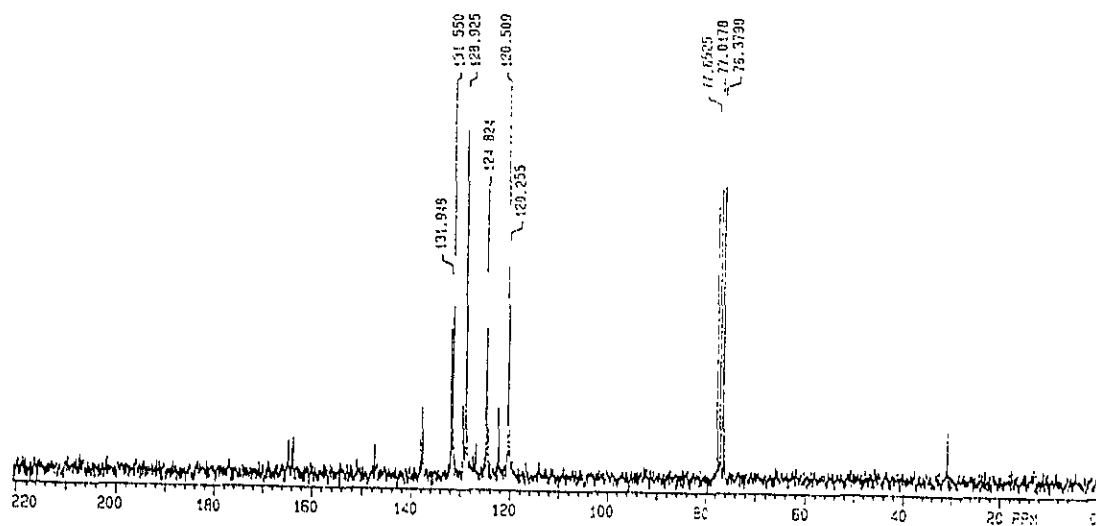




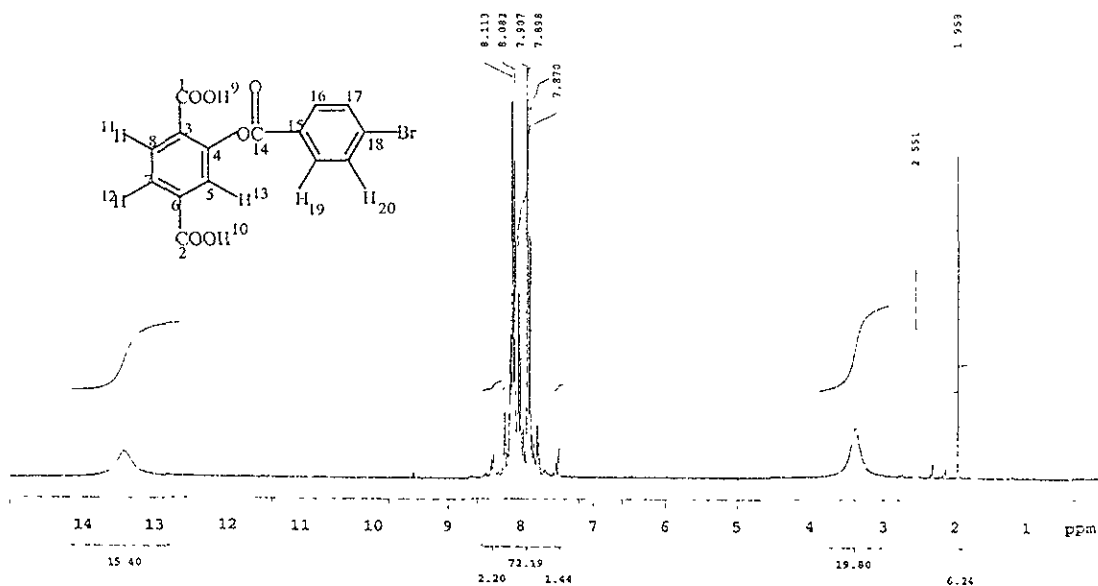


4-Bromobenzoiloxi tereftalanilida (29). Compuesto Modelo.

RMN ¹H (DMSO-d₆)(δ=ppm): 9.02, 8.99 (H⁷ y ¹⁶), 7.76 (2H, H³⁵), 7.62 (H³⁰), 7.58-7.44 (2H, H²⁹ y ³¹), 7.38 (2H, H³⁶), 7.30-7.15 (8H, H^{27,28,32,33}), 7.20 (2H, H^{26,34}).

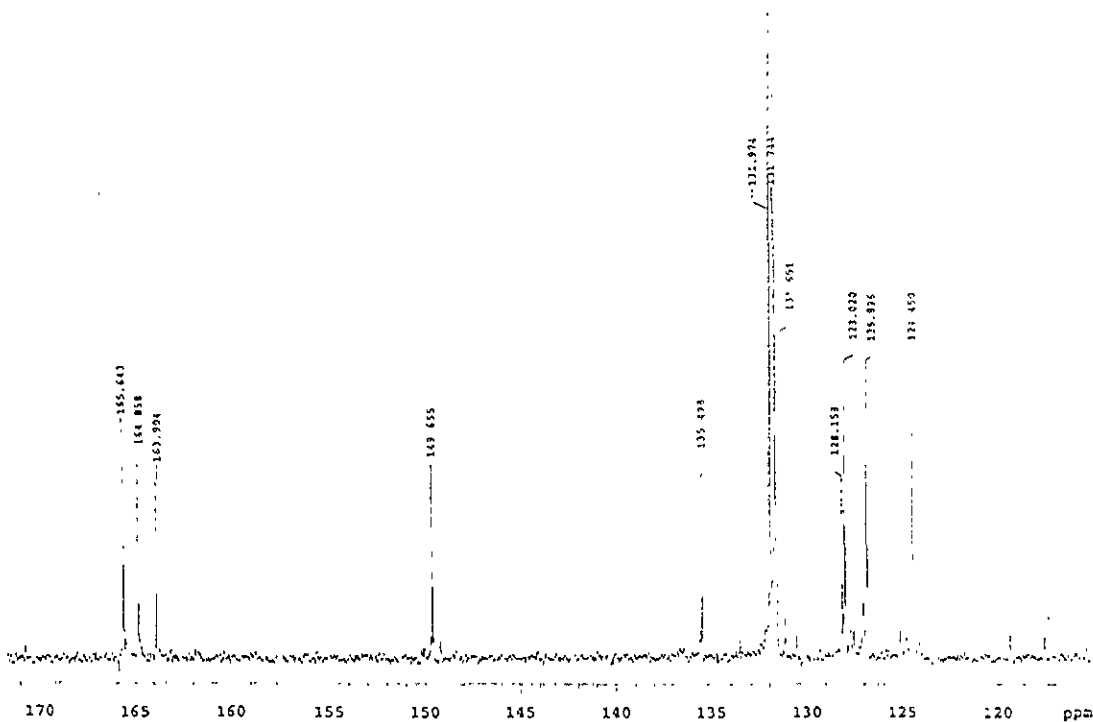


RMN ¹³C (DMSO-d₆)(δ=ppm): 164.7, 164.0, 163.7 (C^{8,15,21}), 147.5 (C¹³), 138.2 (C⁹), 138.7, 137.8 (C^{1,17}), 131.9, 131.6 (C^{23,24}), 129.0 (C^{6,18}), 128.9 (C^{5,19}), 127.5 (C¹²), 124.8 (C^{4,20}), 122.3 (C²⁵), 120.5, 120.2 (C^{10,14}, C¹¹).

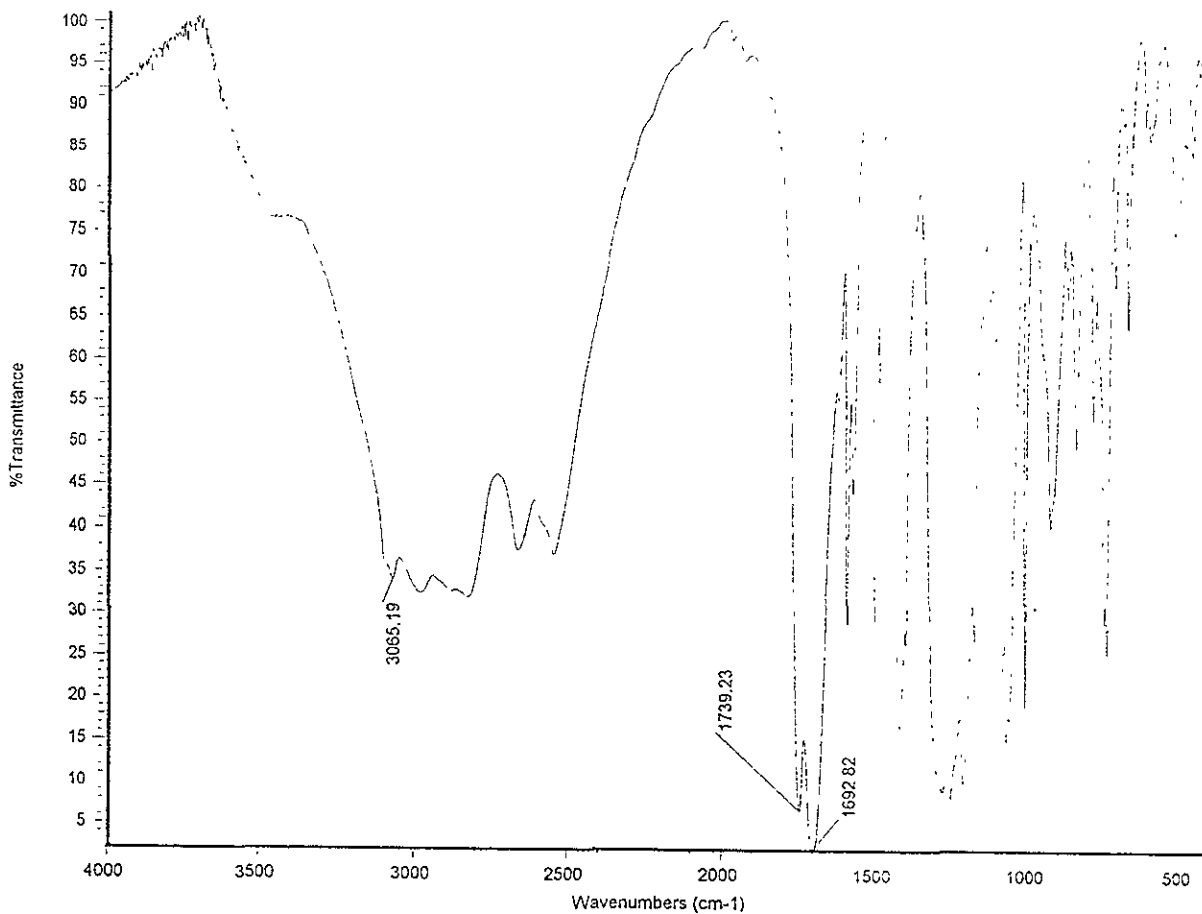


Ácido (4-bromobenzoíloxi)tereftálico (21).

RMN ¹H (DMSO-d₆)(δ=ppm): 13.45 (2H, H⁹ y H¹⁰), 8.30 (H¹¹), 8.09 (H¹⁹), 8.02 (2H, H¹² y H¹³), 7.88 (2H, H²⁰).

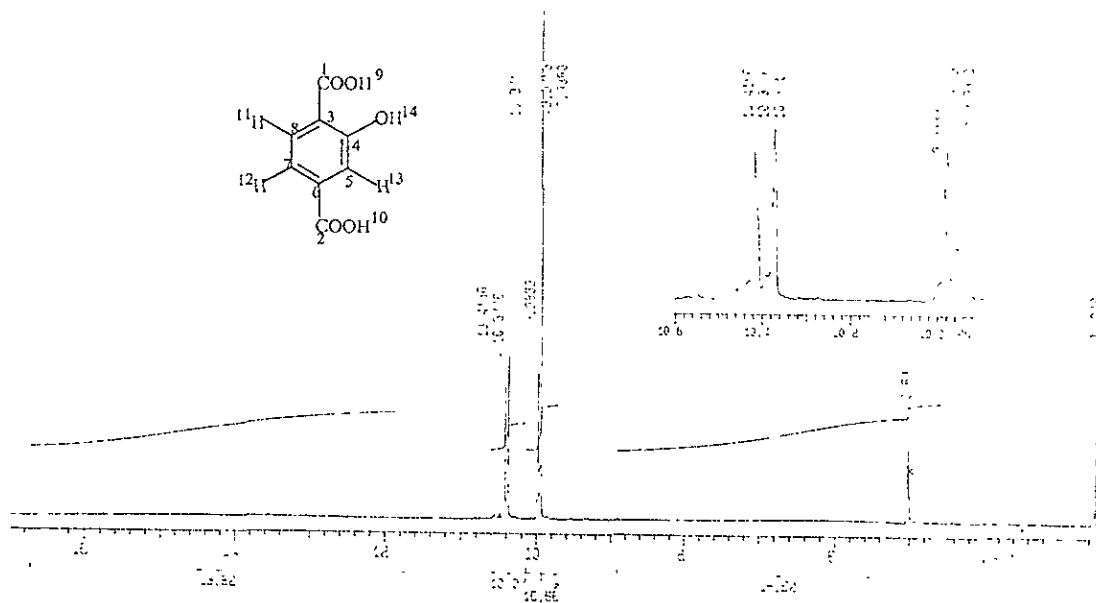


RMN ¹³C (DMSO-d₆)(δ=ppm): 165.6, 164.8, 163.9 (C¹ y C²), 149.6 (C⁴), 135.5 (C⁶), 131.9, 131.7 (C¹⁶ y C¹⁷, C¹⁵), 128.0, 127.1 (C³, C¹⁸), 126.9 (C⁵ y C⁷), 124.4 (C⁸).

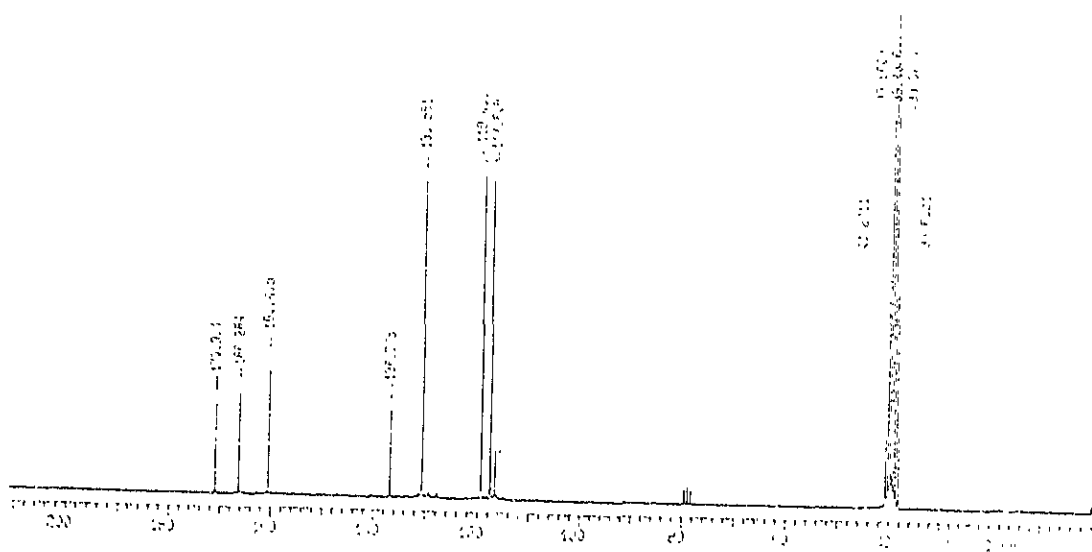


FT-IR (cm^{-1}): 3065 (C-H ar.)
1739 (C=O de OCOR)
1693 (C=O de COOH)
720 (sust. arom. 1,2,4).

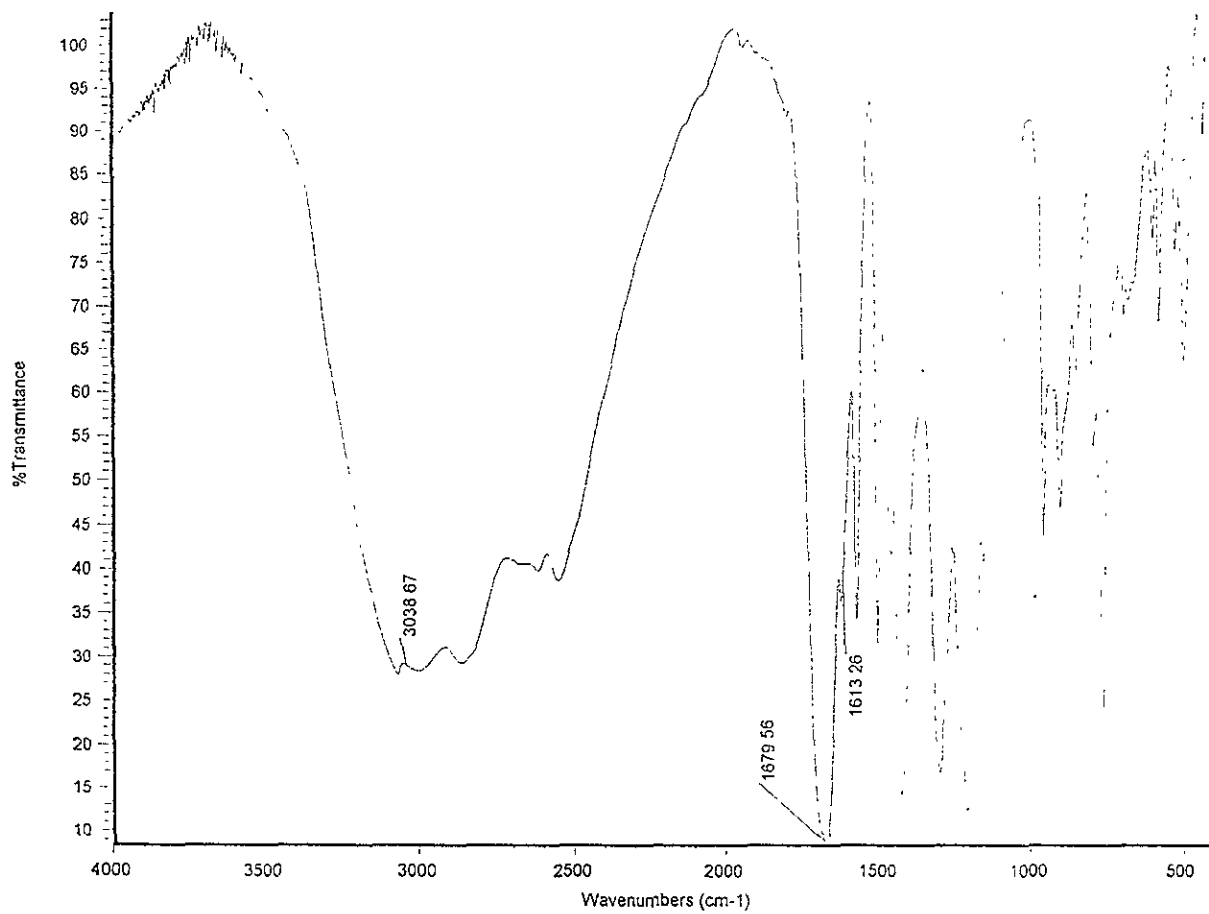
Ácido hidroxitereftálico (18).



RMN ¹H (DMSO-d₆)(δ=ppm): 14.0 (2H, H⁹ y ¹⁰), 10.39 (H¹¹), 10.0-9.95 (2H, H¹² y ¹³), 5.01 (H¹⁴).

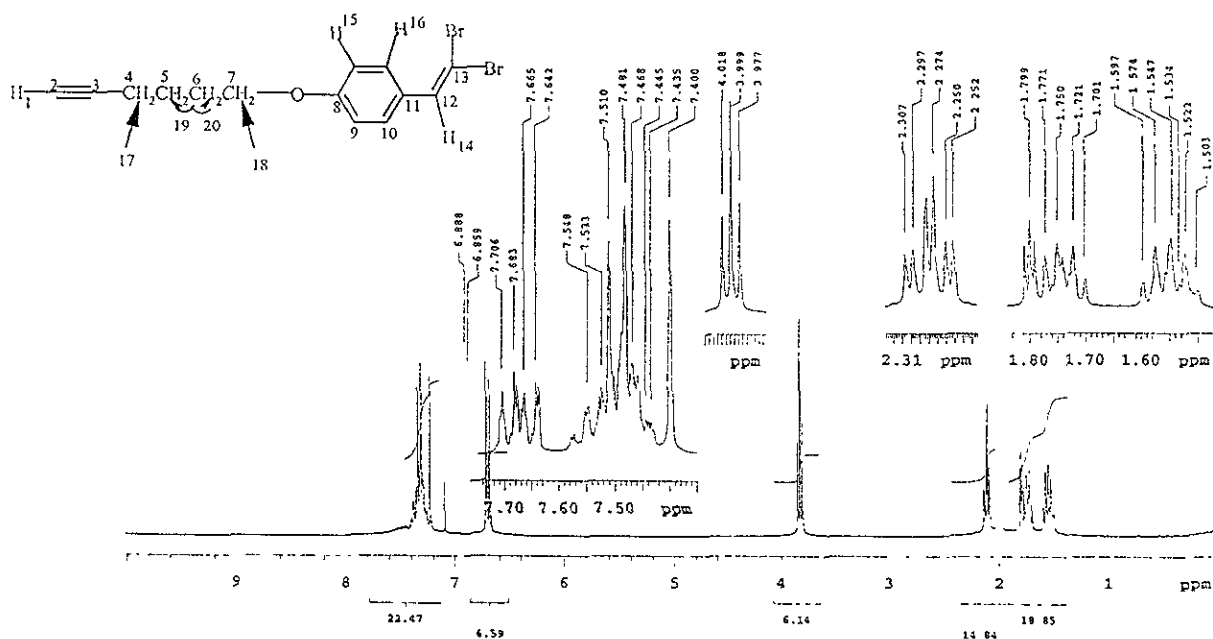


RMN ¹³C (DMSO-d₆)(δ=ppm): 171.0 (C²), 166.3 (C¹), 160.5 (C⁴), 136.8 (C⁶), 130.5 (C⁸), 119.4, 117.6 (C⁵ y ⁷), 116.2 (C³).

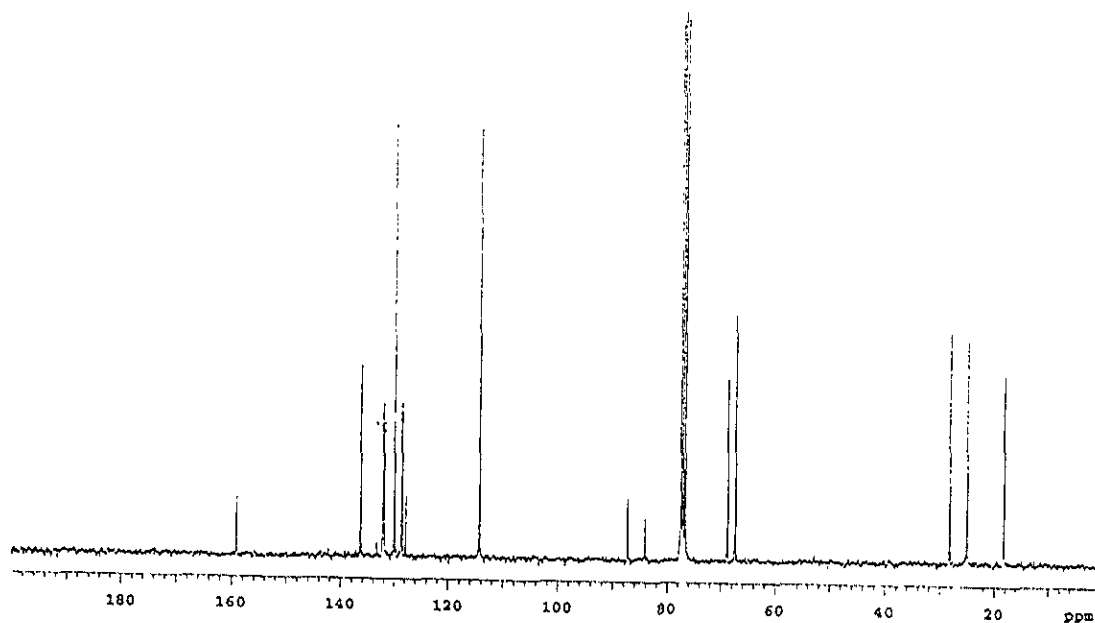


FT-IR (cm^{-1}): 3300-2848 (str. O-H y C-H de COOH)
1680 (str. C=O de COOH)
1210 (str. C-O)
870-940 (OH---O en COOH ar.).

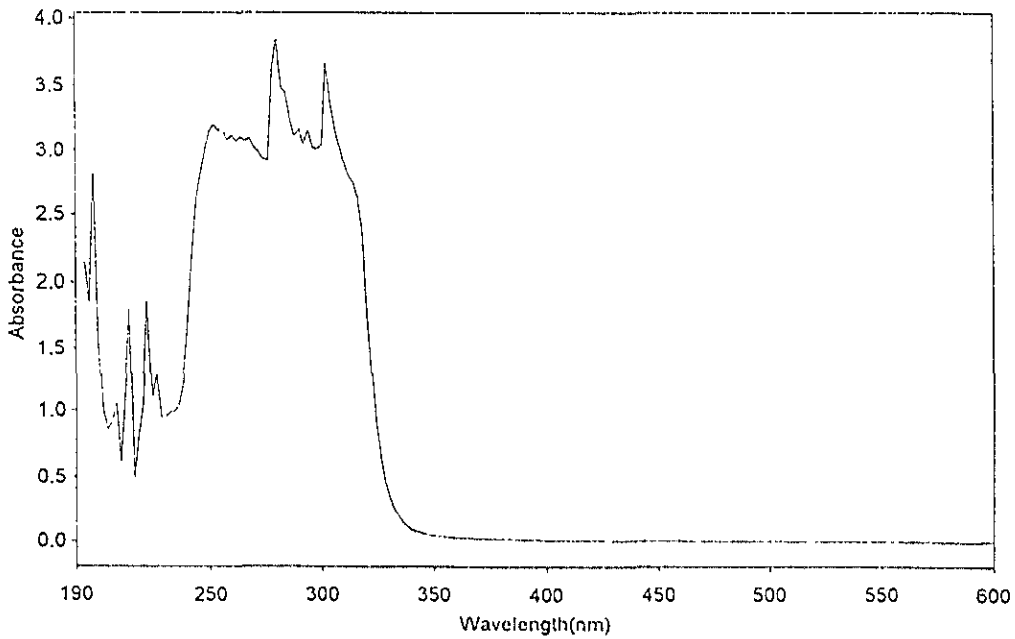
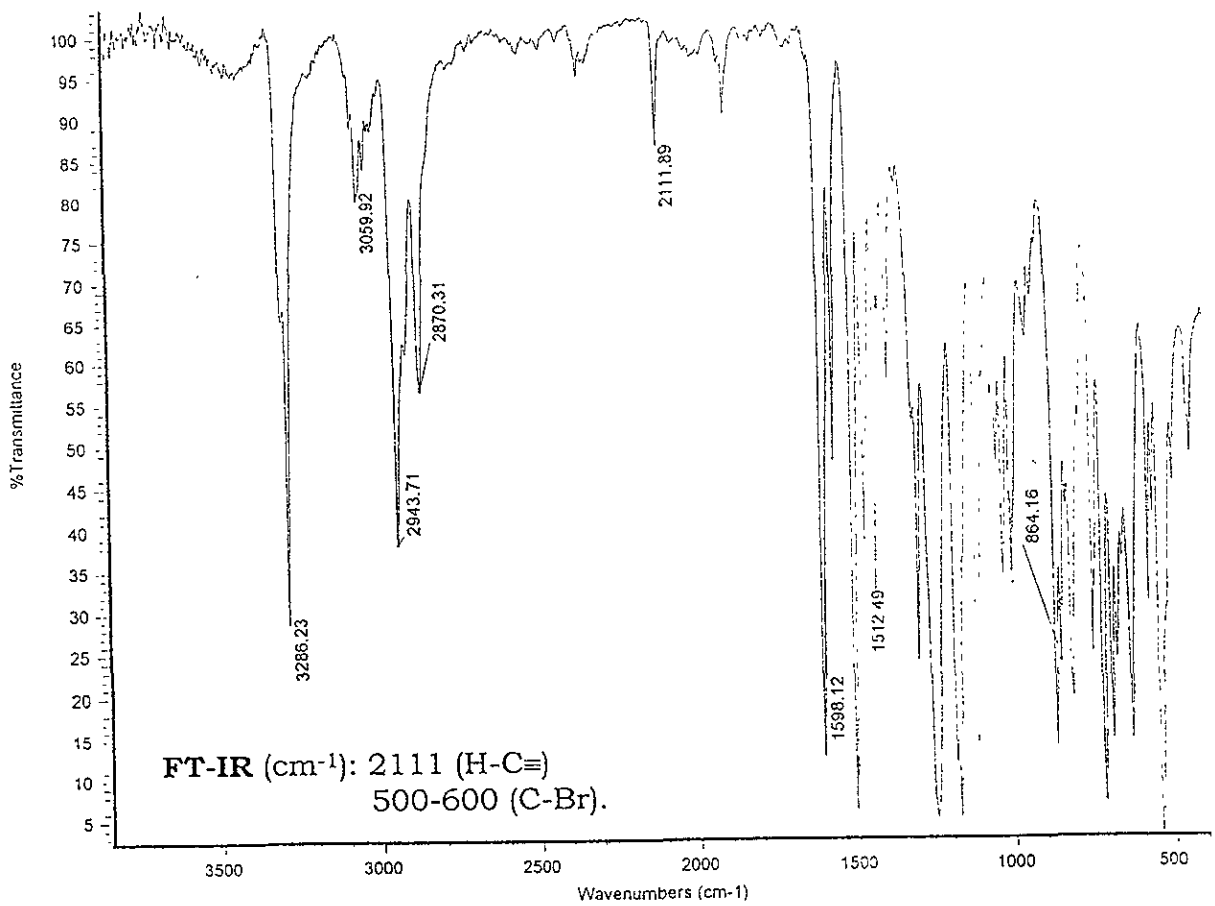
4-(5-hexiniloxi)- β,β -dibromoestireno (15).

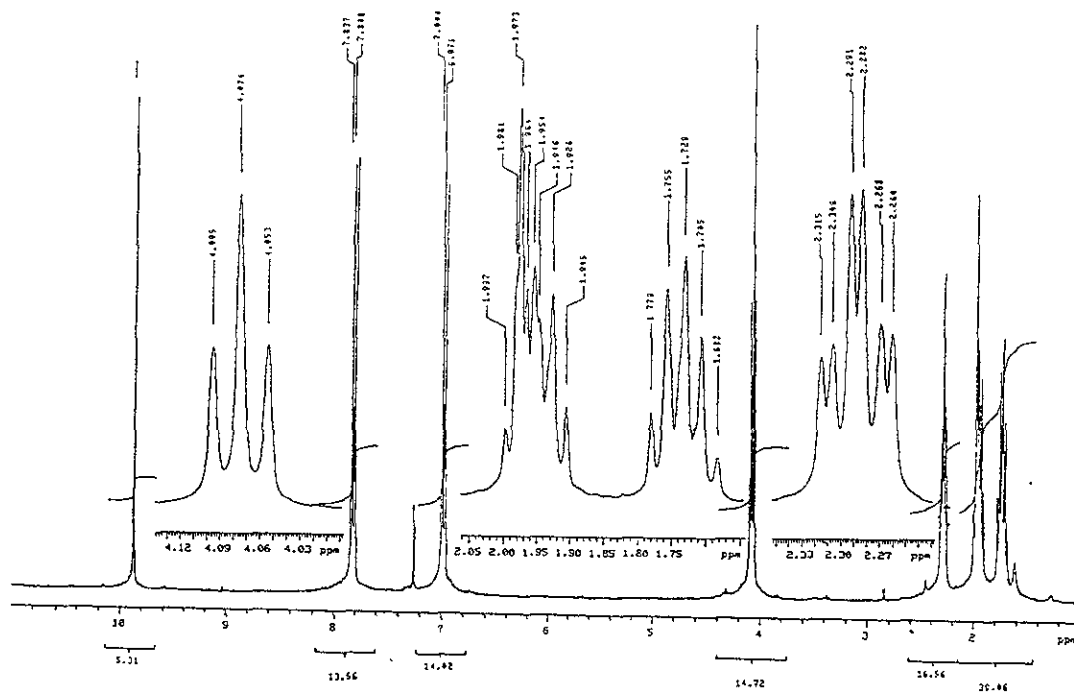
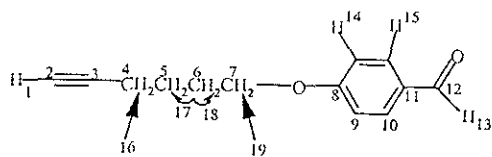


RMN ^1H (CDCl_3), (δ =ppm): 7.51 (2H, H^{16}), 7.39 (H^{14}), 6.85 (2H, H^{15}), 4.0 (2H, H^{18}), 2.30 (2H, H^{17}), 1.80 (H^1), 1.78-1.70 (2H, H^{20}), 1.60-1.50 (2H, H^{19}).



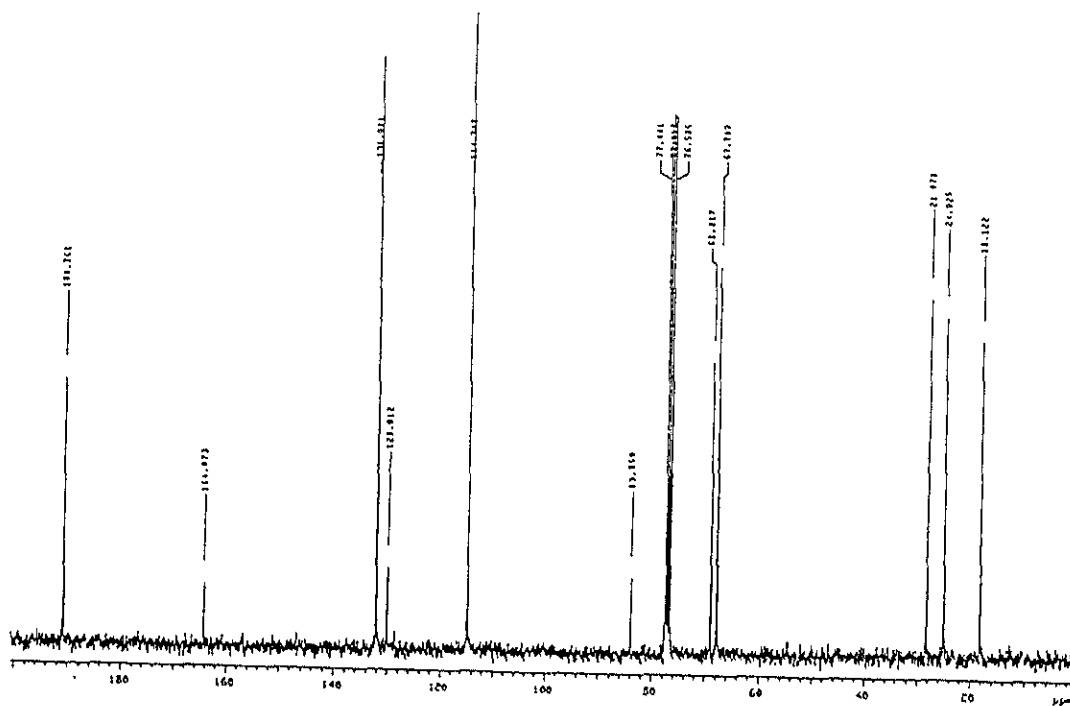
RMN ^{13}C (CDCl_3), (δ =ppm): 159.1 (C^8), 136.3 (C^{12}), 129.9 (C^{10}), 127.7 (C^{11}), 114.3 (C^9), 87.2 (C^{13}), 84.0 (C^3), 68.7 (C^2), 67.3 (C^7), 28.2 (C^6), 25.0 (C^5), 18.1 (C^4).



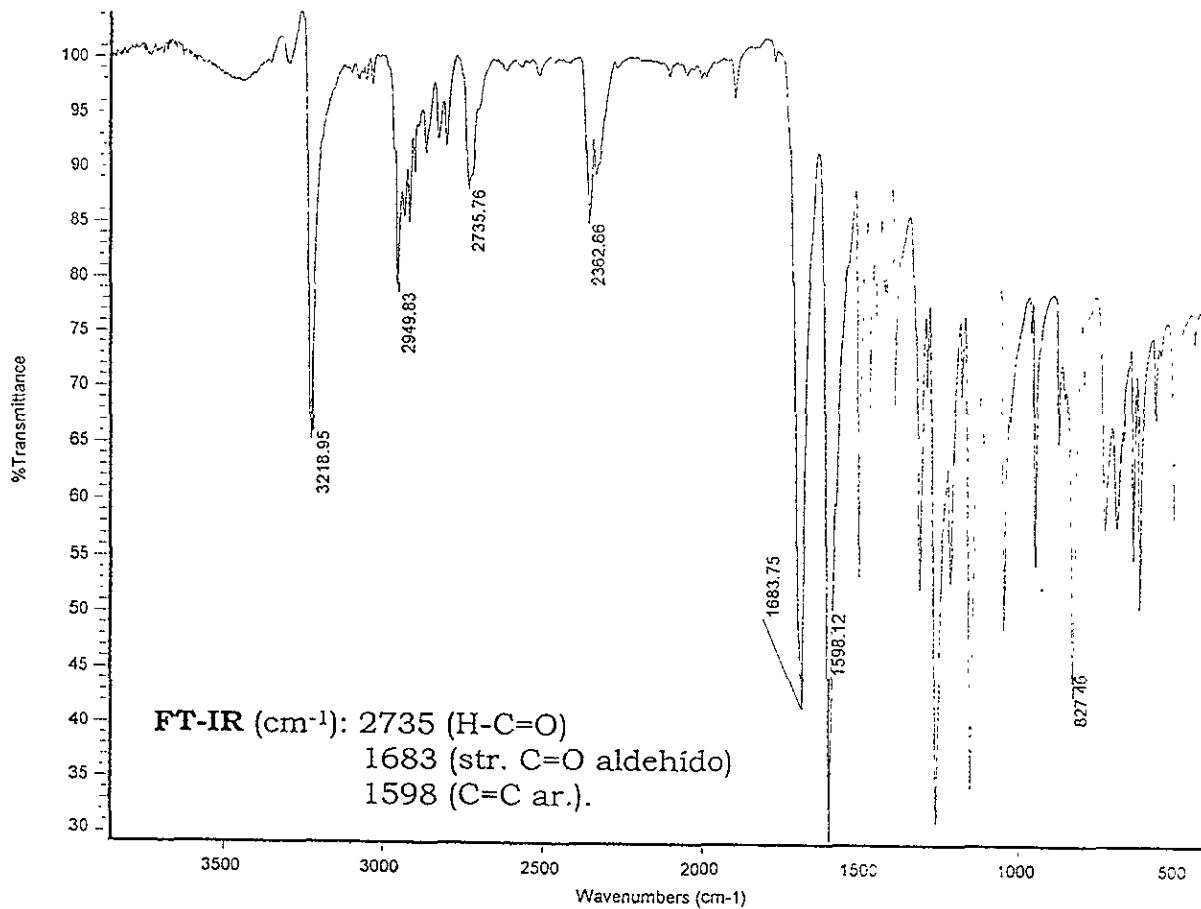


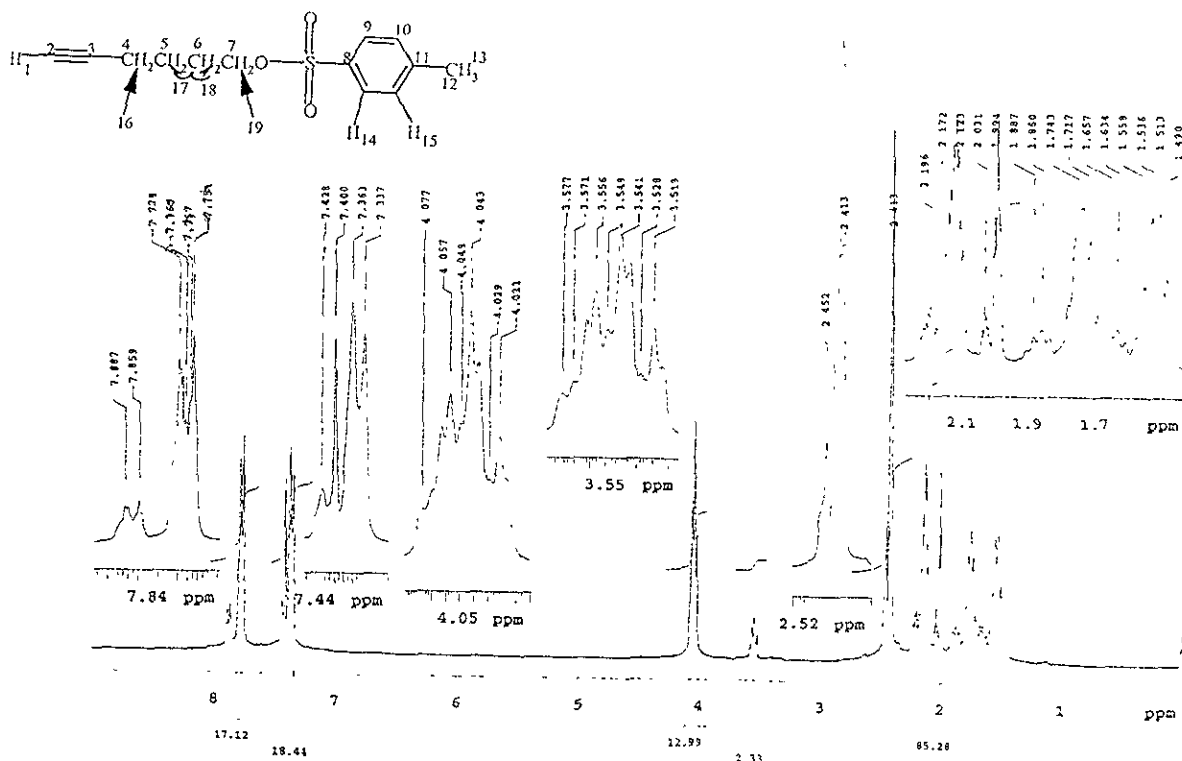
4-(5-hexiniloxy)benzaléido (14).

RMN ^1H (CDCl_3), (δ =ppm): 9.90 (H 13), 7.82 (2H, H 15), 6.98 (2H, H 14), 4.74 (2H, H 19), 2.29 (2H, H 16), 1.99-1.90 (3H, H 1 , H 18), 1.80-1.70 (2H, H 17).



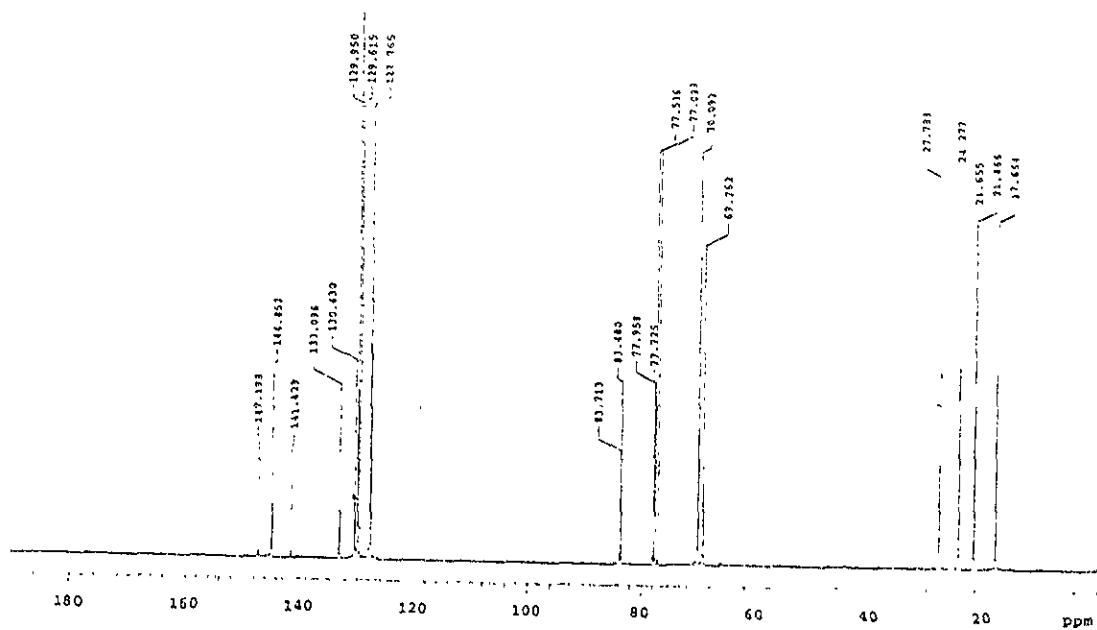
RMN ^{13}C (CDCl_3), (δ =ppm): 190.8 (C 12), 164.0 (C 8), 132.0 (C 10), 129.9 (C 11), 114.7 (C 9), 83.6 (C 3), 68.8 (C 2), 67.7 (C 7), 28.1 (C 6), 24.9 (C 5), 18.1 (C 4).



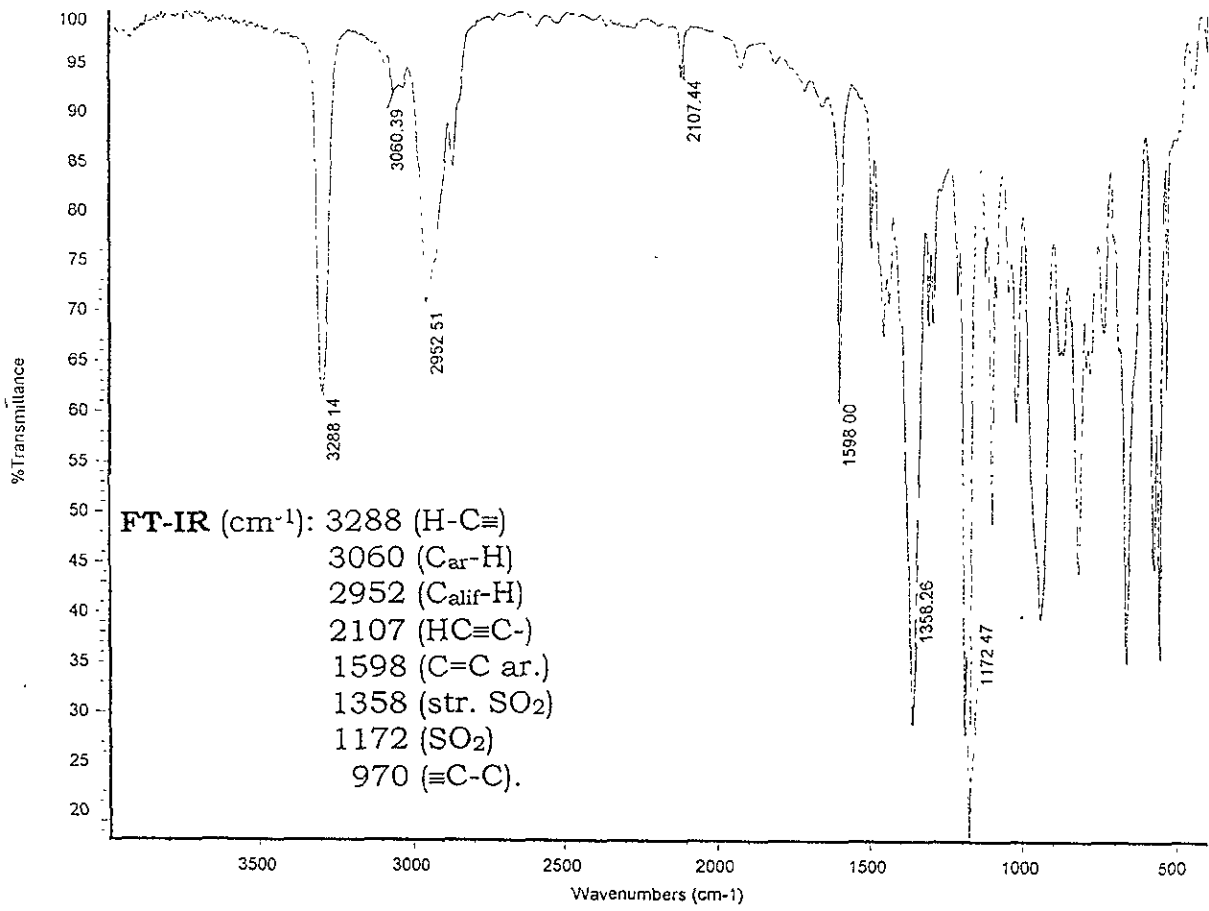


5-hexin-*p*-toluenesulfonato (12).

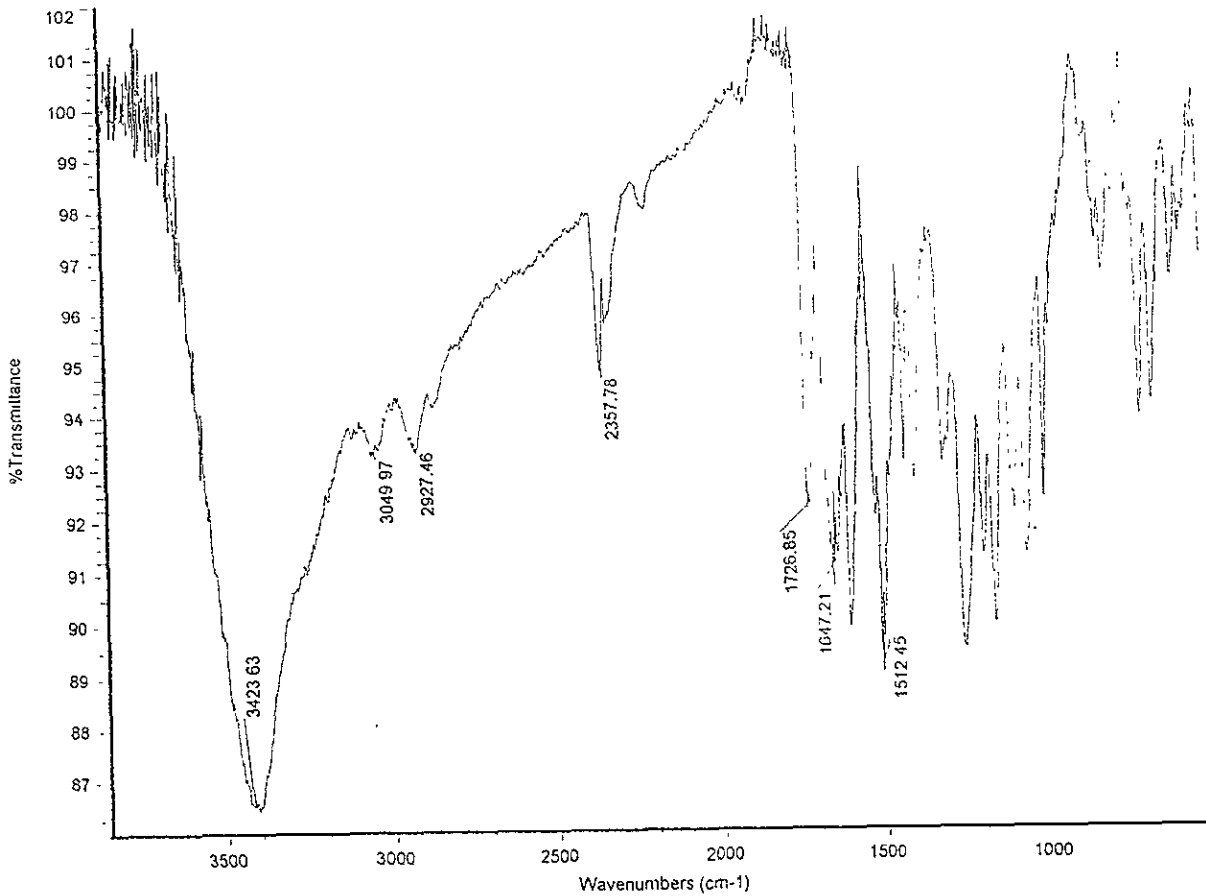
RMN ^1H (CDCl_3), (δ =ppm): 7.76 (2H, H^{14}), 7.32 (2H, H^{15}), 4.05 (2H, H^{19}), 2.41 (3H, H^{13}), 2.12 (2H, H^{16}), 2.0 (H^1), 1.74-1.65 (2H, H^{18}), 1.55-1.49 (2H, H^{17}).



RMN ^{13}C : 144.9 (C^8), 133.1 (C^{11}), 129.6, 127.9, (C^9 y 10), 83.7 (C^3), 70.1 (C^7), 69.3 (C^2), 27.8 (C^6), 24.3 (C^5), 21.7 (C^{12}), 17.7 (C^4).



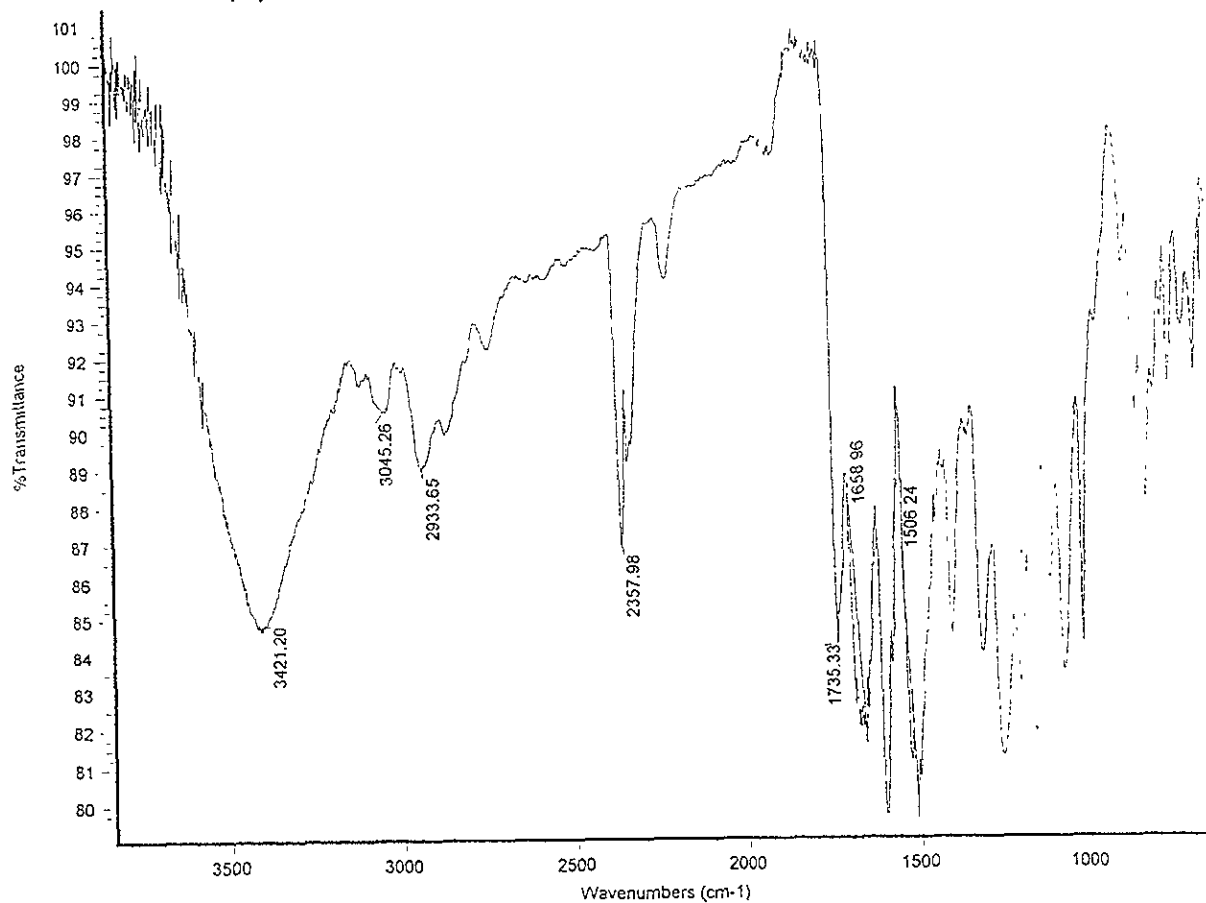
**Poli(4,4'-difenilén-4''-(4-(6-(β,β-dibromo-4-estiriloxi)hexin-1-il))
benzoíloxi) fenilmetano (S-2).**



FT-IR (cm⁻¹): 3400 (N-H)
2230 (-C_{ar}-C≡C-CH₂)
1726 (C=O éster)
1647 (C=O amida)
650 (C-Br).

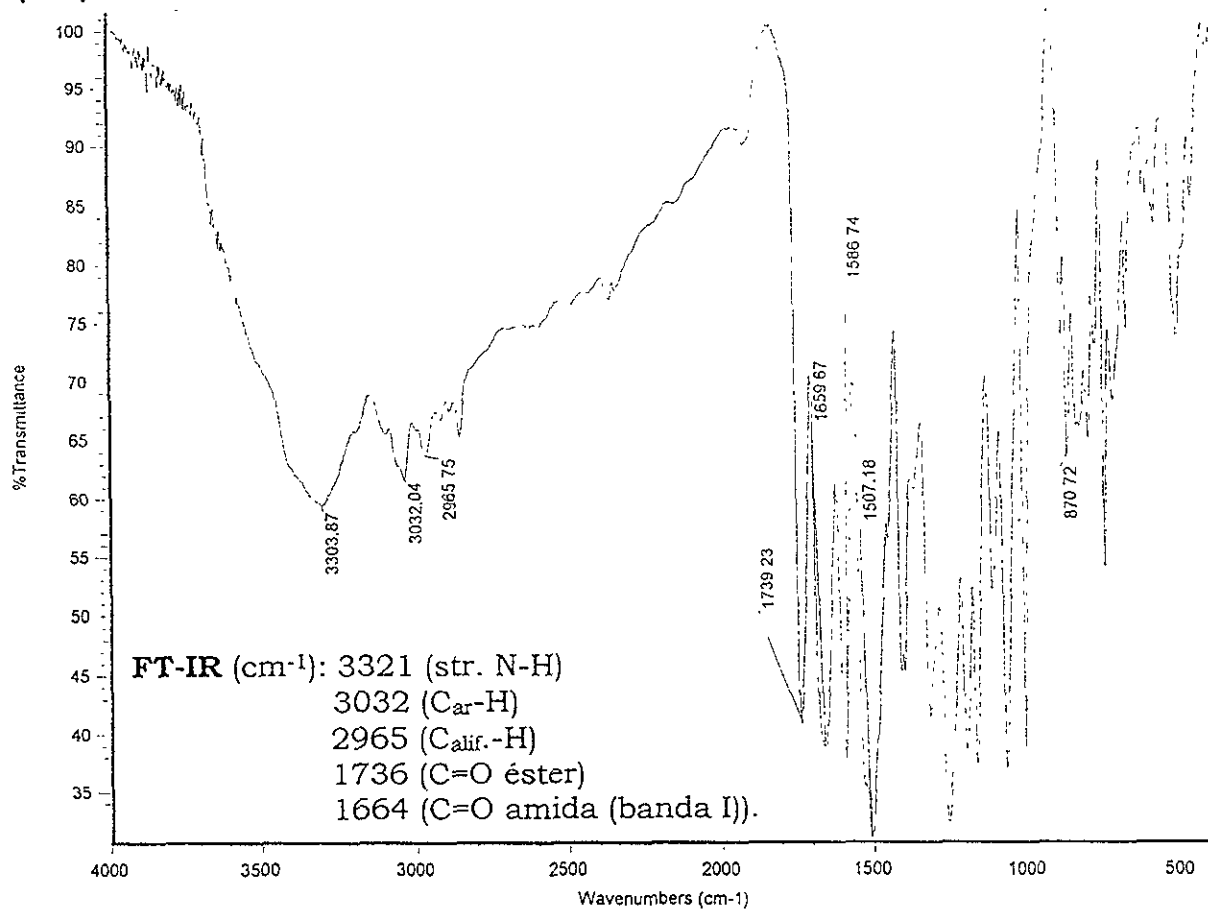
Análisis elemental (C₄₈H₃₆N₂O₅Br₂):
%Br. Calculado: 18.18. Experimental: 16.0.

**Poli(4,4'-difenilén-4''-(4-(6-(4-formilfeniloxi)-hexin-1-il)) benzoíloxi)
fenilmetano (9).**



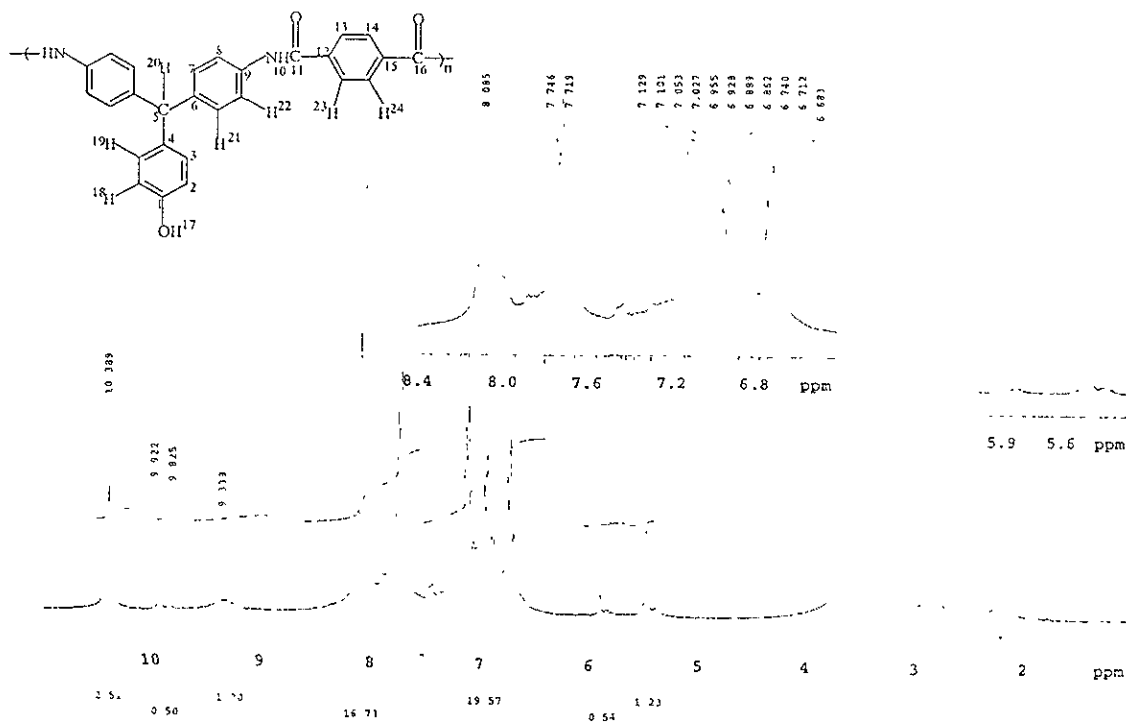
FT-IR (cm⁻¹): 3421 (str. N-H)
3045 (C-H arom.)
2933 (C-H alif.)
2850 (C-H alhído)
2230 (-C_{ar}-C≡C-CH₂)
1735 (C=O éster)
1680 (C=O alhído)
1655 (C=O amida)
1600 (C=C arom.).

**Poli(4,4'-difenilén-4''-(4-bromobenzoíloxi)fenilmetan)tereftalamida
(S-1)**



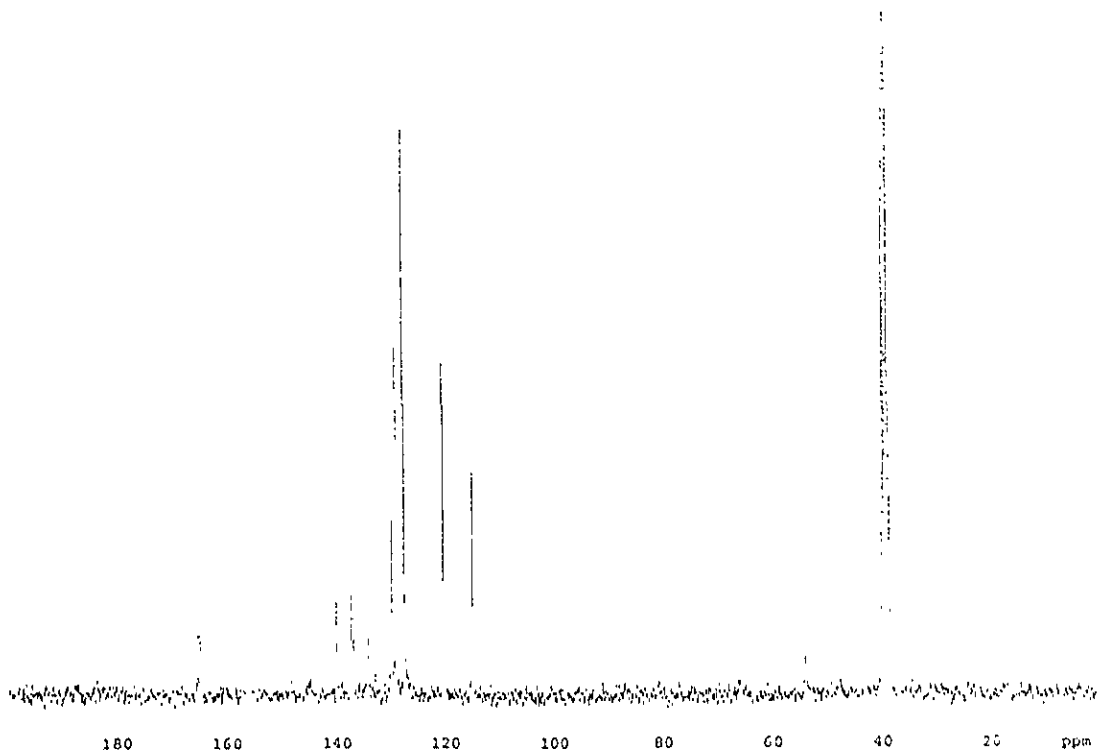
Análisis elemental (C₃₄H₂₃N₂O₄Br):

%Br. Calculado: 13.3. Experimental: 11.1.

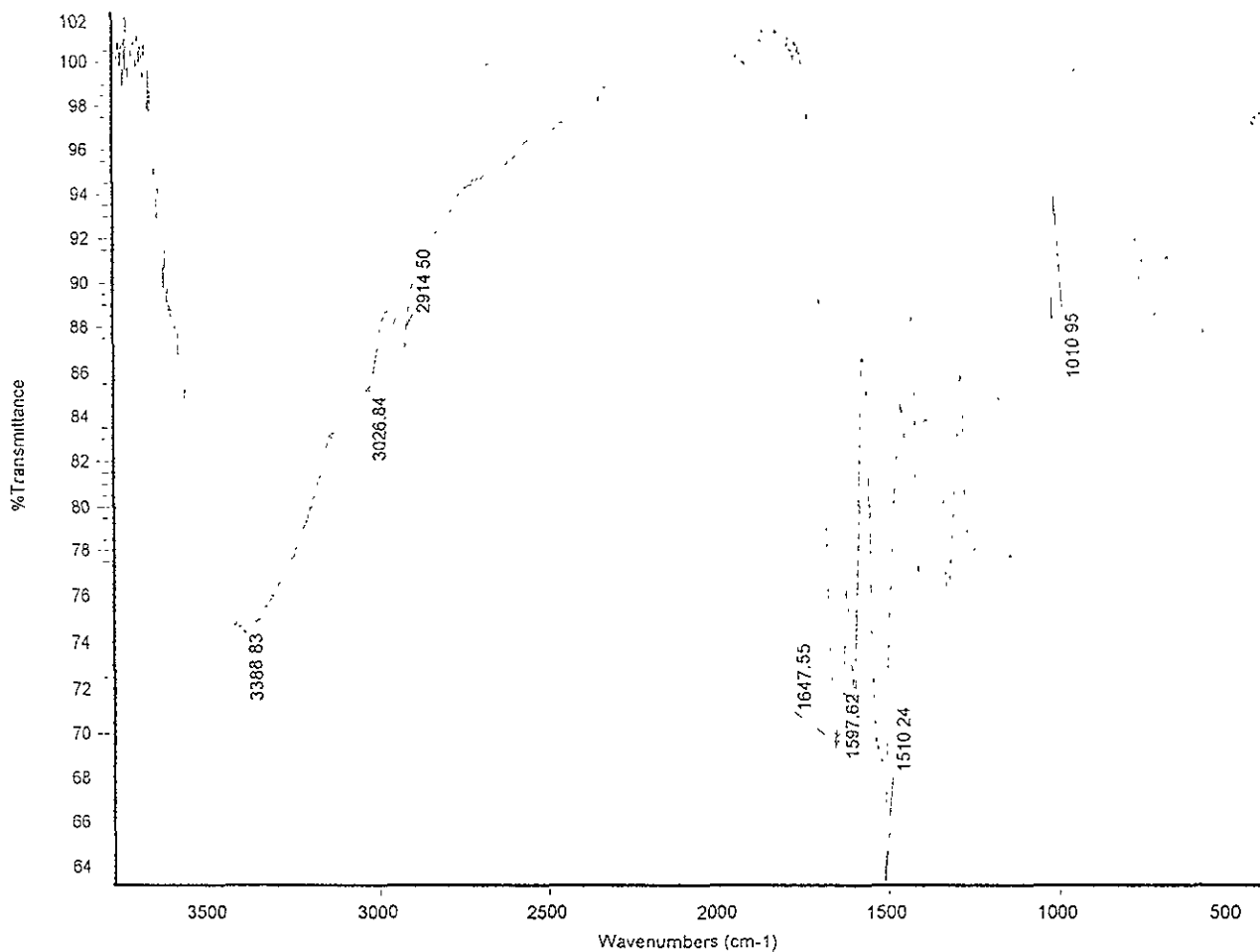


Poli(4,4'-difenilén-4''-hidroxifenilmetan)tereftalamida (5)

RMN ¹H (DMSO-d₆), (δ=ppm): 10.4 (2H, H¹⁰), 9.34 (H¹⁷), 8.09 (4H, H^{23,24}), 7.73 (4H, H²²), 7.11 (4H, H²¹), 6.35 (2H, H¹⁹), 6.72 (2H, H¹⁸), 5.46 (H²⁰).

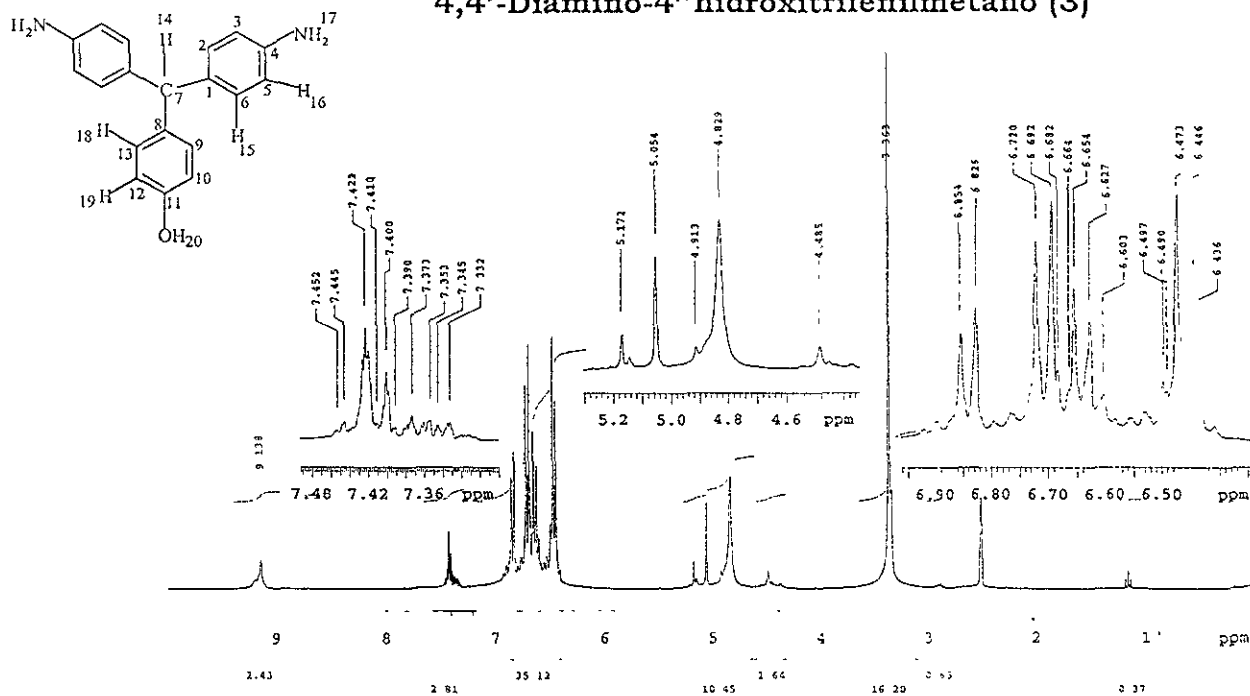


RMN ¹³C (DMSO-d₆), (δ=ppm): 164.7 (C¹¹ y C¹⁶), 155.6 (C¹), 140.1 (C⁹), 137.4, 137.0 (C¹² y C¹⁵, C⁶), 134.2 (C⁴), 129.9 (C¹³ y C¹⁴), 129.1 (C⁷), 127.7 (C⁸), 120.5 (C³), 115.1 (C²), 54.15 (C⁵).

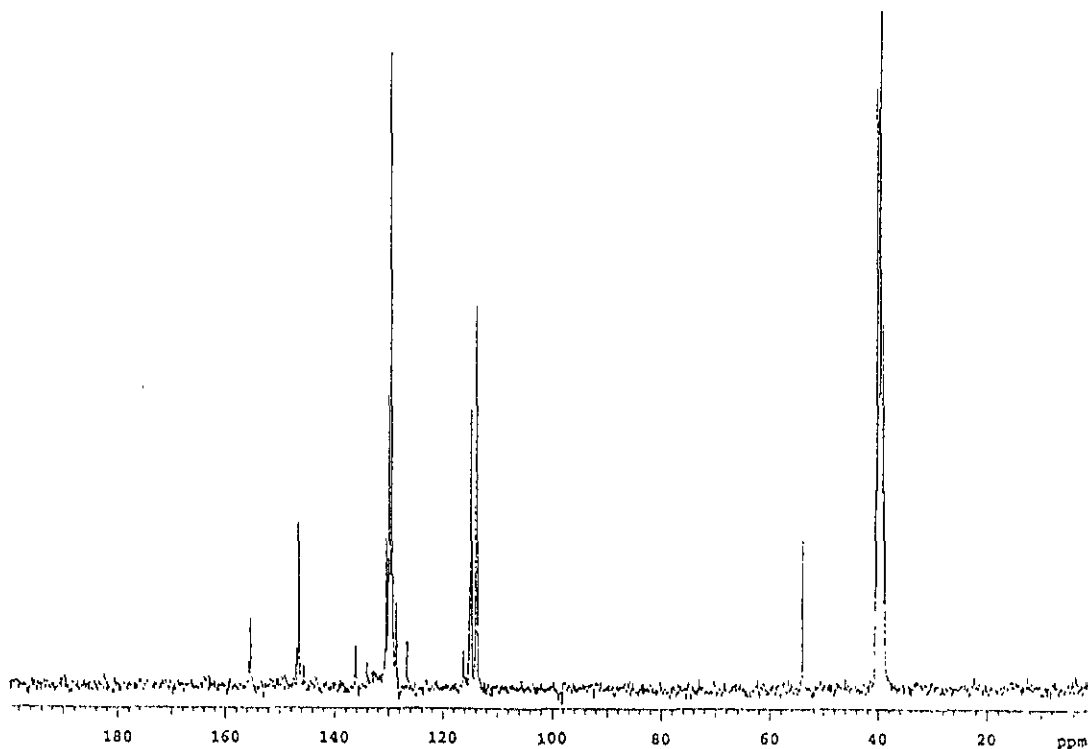


FT-IR (cm⁻¹): 3388 (str. N-H amida)
3026 (str. C_{ar}-H)
2914 (str. C_{alif.}-H)
1647 (str. C=O amida (banda I))
1597 (str. C=C arom.)
1510 (str. C-N, bend. N-H amida (banda II)).

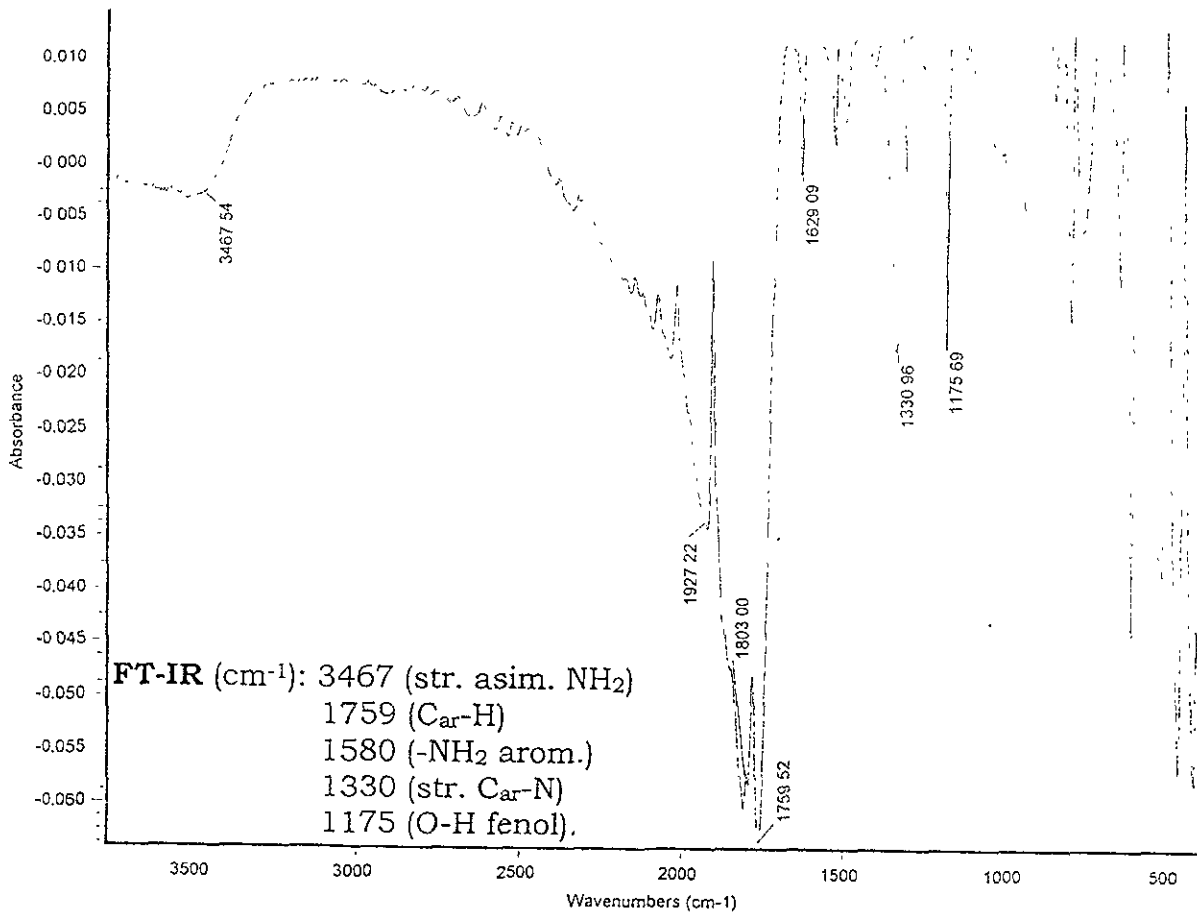
4,4'-Diamino-4''hidroxitrifetilmetano (3)



RMN ¹H (DMSO-d₆), (δ=ppm): 9.14 (H²⁰), 6.85 (2H, H¹⁸), 6.68 (4H, H¹⁵), 6.63 (2H, H¹⁹), 6.46 (4H, H¹⁶), 5.01 (H¹⁴), 4.83 (4H, H¹⁷).



RMN ¹³C (DMSO-d₆), (δ=ppm): 155.5 (C¹¹), 146.2 (C⁴), 136.2 (C⁸), 130.2 (C¹³ y 9), 129.8 (C² y 6), 126.3 (C¹), 114.5 (C¹⁰ y 12), 113.8 (C³ y 5), 54.1 (C⁷).



Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología

Capítulo VI. Estudio Teórico

VI. Estudio Teórico.

Introducción.

Se han desarrollado una serie de estudios en donde se aplican cálculos de mecánica y dinámica molecular (Ver Anexo II) así como métodos estadísticos como Monte Carlo,^{53,61} con la finalidad de elucidar las características estructurales de macromoléculas con un alto grado de ramificación (dendrimeros).

Así, por ejemplo, M. L. Mansfield y L. I. Klushin⁵³, calcularon radios de giro, momentos de inercia, extensión de cadenas y densidad radial de dendrimeros hasta de novena generación dentro de una celda tipo diamante con espaciadores de siete segmentos de Kuhn⁵ en cada generación. En ese trabajo se menciona que debido a que la masa de las moléculas dendriméricas es exponencial en relación con el número de generación, y crece mucho más rápido que el volumen disponible, la estructura se satura en cierta generación, posterior a la cual es imposible que la molécula alcance una generación más de manera completa. Se encontró que los grupos terminales quedan dispersos dentro de la macromolécula por lo que es muy improbable que existan generaciones superiores. Cabe mencionar que en este modelo (random walk⁶²) no se toman en cuenta átomos específicos y por lo tanto no se consideran interacciones de ningún tipo; es decir, las propiedades encontradas podrían ser comunes a todos los dendrimeros en general.

Por otro lado, J. L. Brédas y colaboradores⁶³ llevaron a cabo la caracterización teórica de oligómeros, polímeros y dendrimeros de fenileno, en donde la dinámica y mecánica molecular (Universal Force Field⁶⁴) proporcionaron datos que presentaron buena concordancia con hechos experimentales.

Considerando el tamaño de los oligómeros que se prepararon en el presente trabajo y considerando además que el interés es evaluar factores estéricos como posible explicación a la presencia de defectos estructurales, así como a la disminución de pesos moleculares en presencia de soportes sólidos, se llevaron a cabo cálculos con mecánica y dinámica molecular⁶⁵ incluidas en el software Chem3D⁶⁶ de Simulación Molecular.

ξ El segmento de Kuhn es un parámetro cualitativo de flexibilidad macromolecular, directamente asociado con $\langle R^2 \rangle$ (distancia promedio de extremo a extremo de la macromolécula) de la siguiente manera:

$\langle R^2 \rangle = Ll$; donde L= longitud de la cadena y l= longitud del segmento de Kuhn.

Objetivos.

- Evaluar el efecto de la presencia de soportes sólidos sobre la polimerización de un monómero AB_2 mediante el planteamiento de reacciones hipotéticas en donde el número y tipo de enlaces químicos no cambian (reacciones isodésmicas⁶⁷) durante el proceso de desconexión por metanólisis de oligómeros dendriméricos con estructura perfecta, conectados a diferentes soportes modelo.
- Llevar a cabo el cálculo de las especies mencionadas mediante Mecánica Molecular (Allinger modificado), con el propósito de explicar las observaciones experimentales que mostraron diferencias tanto en PM como en grado de ramificación entre los oligómeros hiper-ramificados desconectados de tres diferentes tipos de soportes poliméricos.
- Determinar en qué etapa de crecimiento (generación dendrimérica) de los oligómeros hiper-ramificados, los impedimentos estéricos se vuelven un factor crítico para lograr la formación de estructuras bien definidas.
- Determinar la influencia de la distancia entre puntos focales de crecimiento en los diferentes soportes poliméricos sobre el grado de ramificación y PM de los oligómeros desconectados.

Metodología.

Para modelar el efecto de los soportes sólidos sobre la polimerización hiper-ramificada se llevó a cabo un estudio de conformaciones de los compuestos hiper-ramificados libres y conectados a los diferentes soportes poliméricos, mediante Dinámica y Mecánica Molecular (ver Anexo II) incluidas en el paquete Chem3D de simulación molecular. Las estructuras de los compuestos hiper-ramificados hasta la sexta generación (PM de 22848 ua) así como de los soportes poliméricos fueron generadas y optimizadas con Mecánica Molecular (MM). Se siguió el diagrama de flujo que se presenta en la Figura T-1.

Resultados y Discusión.

Existen varias razones por las cuales se empleó Mecánica Molecular para el estudio de estos sistemas. Una de ellas es sin duda el tamaño de las moléculas en cuestión, cuyo cálculo mediante métodos semi-empíricos o ab initio representarían un tiempo de cálculo por demás

impráctico. Por otro lado, se sabe que la Mecánica Molecular es una herramienta particularmente útil para evaluar interacciones de largo alcance (no enlazantes) que dan cuenta de los impedimentos estéricos presentes en sistemas macromoleculares como los que aquí se estudian.

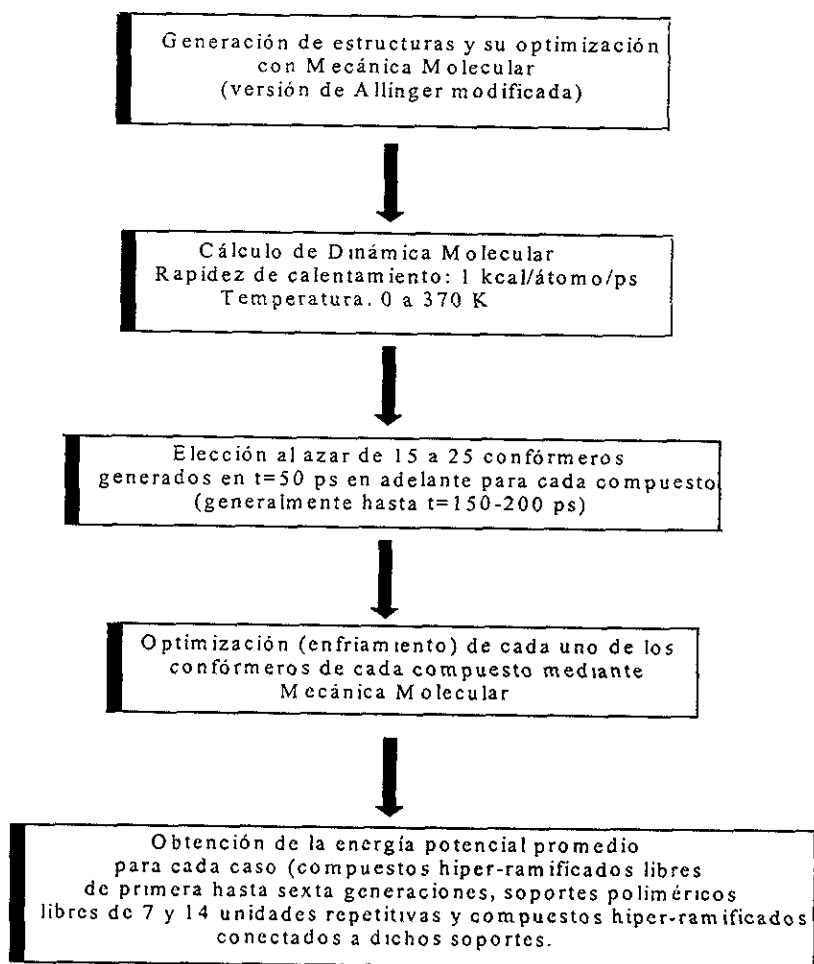


Figura T-1. Diagrama de flujo para los cálculos realizados

Para asegurarnos de que el modelo MM2 modificado proporcionaría resultados aceptables sobre estos sistemas, se llevaron a cabo cálculos

semi-empíricos (AM1⁶⁸ y PM3⁶⁹) y de Mecánica Molecular (MM2), con fines comparativos, sobre un sistema pequeño que involucra al soporte S-1 y a la primera generación dendrimérica del oligómero hiper-ramificado (D1):

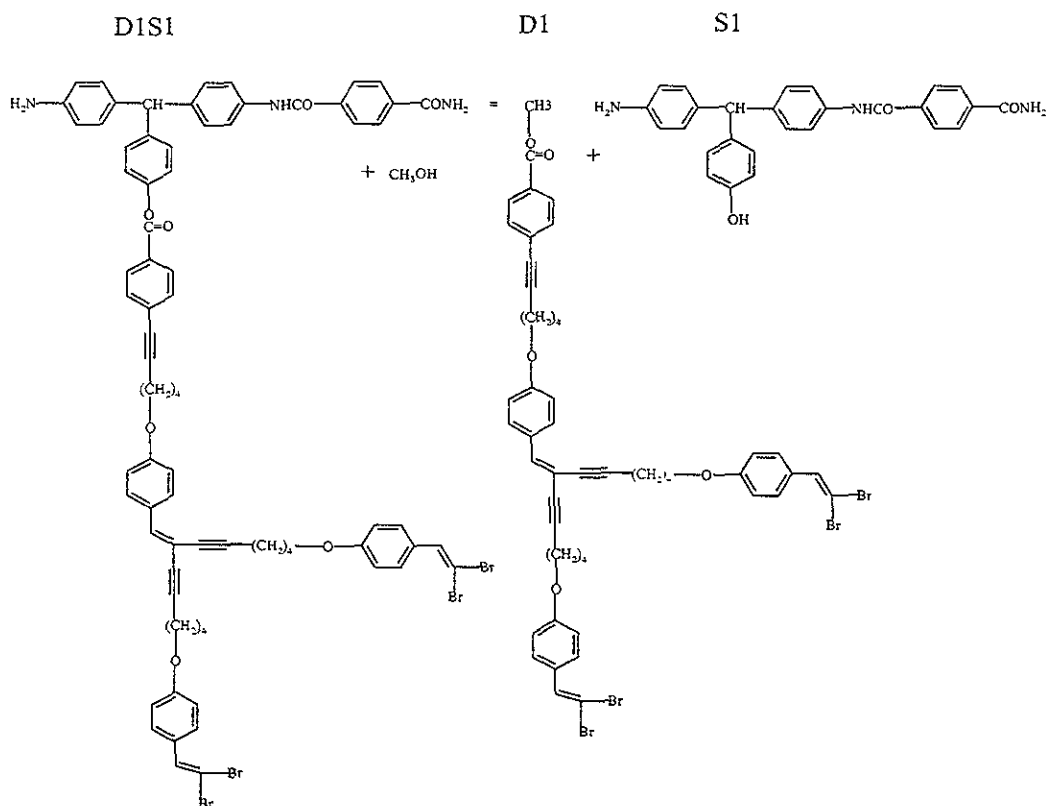


Tabla T-1. Comparación entre métodos de cálculo.

MÉTODO	D1S1	MEOH	D1	S1	$\Delta E(\text{KCAL/MOL})$
MM2	5.80	0.90	25.10	-13.5	4.90
AM1/MM2	14.30	0.90	30.40	-13.94	1.26
PM3/MM2	3164.02	-51.91	95.67	21.20	4.76

En la Tabla T-1 se listan los valores de energía total obtenidos (en kcal/mol) mediante los métodos que se indican, para cada especie involucrada en el proceso de desconexión por metanólisis. Del lado izquierdo, D1S1 y MEOH corresponden al dendrimero de generación 1 unido al soporte 1 y metanol respectivamente, y del lado derecho, D1 y

S1 corresponden al dendrímero de generación 1 y al soporte 1 libres. El valor de ΔE es la diferencia en energía entre reactivos y productos ($\Delta E = \sum E_p - \sum E_r$).

Las geometrías iniciales para llevar a cabo el cálculo con AM1 y PM3 se obtuvieron optimizando en primera instancia con MM2. Aunque los valores de energía obtenidos para cada especie son muy diferentes entre sí según el método empleado, al observar las diferencias de energía (ΔE) del proceso global, existe una buena coincidencia particularmente entre los resultados obtenidos con MM2 y PM3 (4.90 y 4.76 respectivamente). Este resultado es un buen punto de referencia ya que se sabe que el método PM3 es uno de los mejores métodos semiempíricos para predecir calores de formación.⁷⁰ Además, desde el punto de vista operacional, el hecho de que el resultado global sea muy similar a pesar de que, a diferencia de los métodos semiempíricos como PM3, la mecánica molecular ignora por completo el movimiento de los electrones y estima la energía de un sistema en función de las posiciones nucleares solamente, permite llevar a cabo cálculos con cierta confiabilidad en un tiempo de cómputo mucho menor.

Con base en lo anterior, todos los cálculos se llevaron a cabo con MM2. Para encontrar las geometrías en equilibrio de las moléculas calculadas, se realizaron cálculos de Dinámica Molecular calentando hasta 370 K con una rapidez de 1 Kcal/átomo/ps. A partir de 50 ps en adelante (generalmente hasta 150 ps) se tomaron conformaciones cada 5 ps (entre 10 y 25 conformaciones en total) de cada cálculo, optimizando luego cada estructura con MM2 (Proceso que correspondería al enfriamiento de cada una de las conformaciones).

La obtención de datos de energía en intervalos de tiempo permitió generar curvas de energía potencial para cada especie calculada. Las gráficas se presentan al final de la presente sección y lo que se muestra a continuación son energías promedio de cada especie involucrada en el proceso de desconexión de oligómeros hiper-ramificados hasta de sexta generación vía metanólisis.

Los primeros dos casos (soportes 7S-1 y 14S-1) difieren solamente en la longitud de la cadena del soporte (siete y catorce unidades repetitivas respectivamente) y lo que se evalúa es el efecto del peso molecular sobre el crecimiento de una macromolécula ramificada aislada que interacciona únicamente con la cadena de dichos soportes.

En principio, el entorno es distinto para aquella macromolécula que crece sobre 7S-1 que sobre 14S-1.

En los casos tres y cuatro, los soportes modelo 7S'1 y 14S'-3 sostienen dos cadenas poliméricas adyacentes en crecimiento para evaluar los impedimentos estéricos en estas circunstancias. Así, se consideró tanto la interacción entre un soporte y un dendrímero en crecimiento unido a él (casos 1 y 2) así como la interacción entre dendrímeros vecinos en crecimiento unidos a un soporte (casos 3 y 4).

Finalmente, el caso número cinco involucra al soporte S-2 con siete unidades repetitivas (7S-2) que difiere de los otros en la naturaleza de sus sitios activos (dibromovinílicos).

Caso No. 1. Soporte S-1 con siete unidades repetitivas (7S-1) y un dendrímero de primera hasta sexta generación conectado a la mitad de la cadena del soporte:

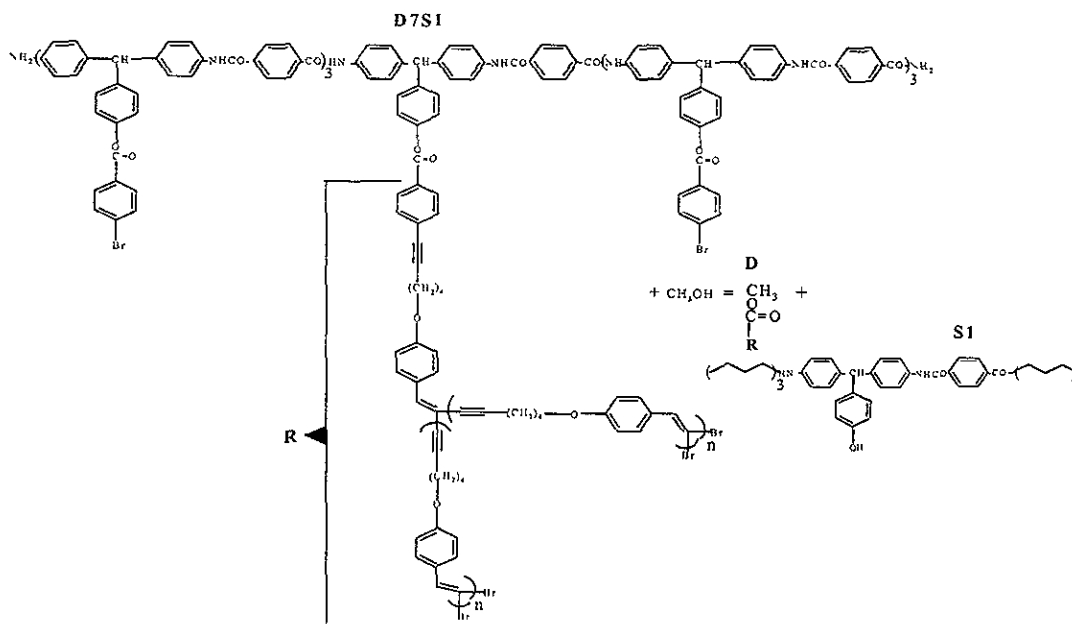


Tabla T-2. Caso No. 1

GENERACIÓN (n)	D7S1	MEOH	D	7S1	ΔE (KCAL/MOL)
1	-113	0.90	18	-94	36.1
2	-118	0.90	21	-94	44.1
3	-19	0.90	122	-94	46.1
4	204	0.90	369	-94	70.1
5	550	0.90	510	-94	-134.9
6	1697	0.90	1797	-94	5.1

De la tabla anterior, a juzgar por los valores positivos de ΔE obtenidos en casi todas las etapas de crecimiento, presumiblemente existen interacciones favorables entre dendrímero y soporte (interacciones atractivas no enlazantes de van der Waals o de tipo dipolo-dipolo) que rigen al sistema y permiten su coexistencia. La manifestación de este tipo de interacciones de largo alcance puede ser resultado de efectos de inducción y/o dispersión⁷¹ sobre el dendrímero en crecimiento que podría distorsionarse en cierto grado, como consecuencia de pequeños campos eléctricos generados por los átomos vecinos (átomos del grupo funcional amida del soporte por ejemplo), dando lugar a un efecto de inducción cuya naturaleza es siempre atractiva. Por otro lado, el efecto de dispersión podría estar presente también al estar en movimiento los electrones tanto del dendrímero en crecimiento como del soporte, provocando una constante fluctuación de las distribuciones de carga, de tal manera que en un momento dado puede existir una correlación electrónica en donde las configuraciones de baja energía se ven favorecidas sobre aquéllas de alta energía. Se sabe que el efecto promedio es una disminución en la energía y, debido a que el efecto de correlación es mayor conforme se aproximan las moléculas, el resultado es una interacción atractiva también. Este tipo de efectos ya se conocen y permiten tratar de explicar que estos sistemas congestionados puedan coexistir a pesar del impedimento estérico.

Otra observación interesante es que particularmente en la quinta generación del dendrímero en crecimiento, el proceso de desconexión se ve favorecido; es decir, los impedimentos estéricos pesan más que cualquier otra interacción y es de llamar la atención (como se verá más adelante) que este resultado se repite sistemáticamente para la quinta generación en todos los casos. Al pasar a la sexta generación nuevamente se incrementa la energía del proceso de desconexión.

Caso No. 2. Soporte S-1 con catorce unidades repetitivas (14S-1) y un dendrímero de primera hasta quinta generación conectado a la mitad de la cadena del soporte:

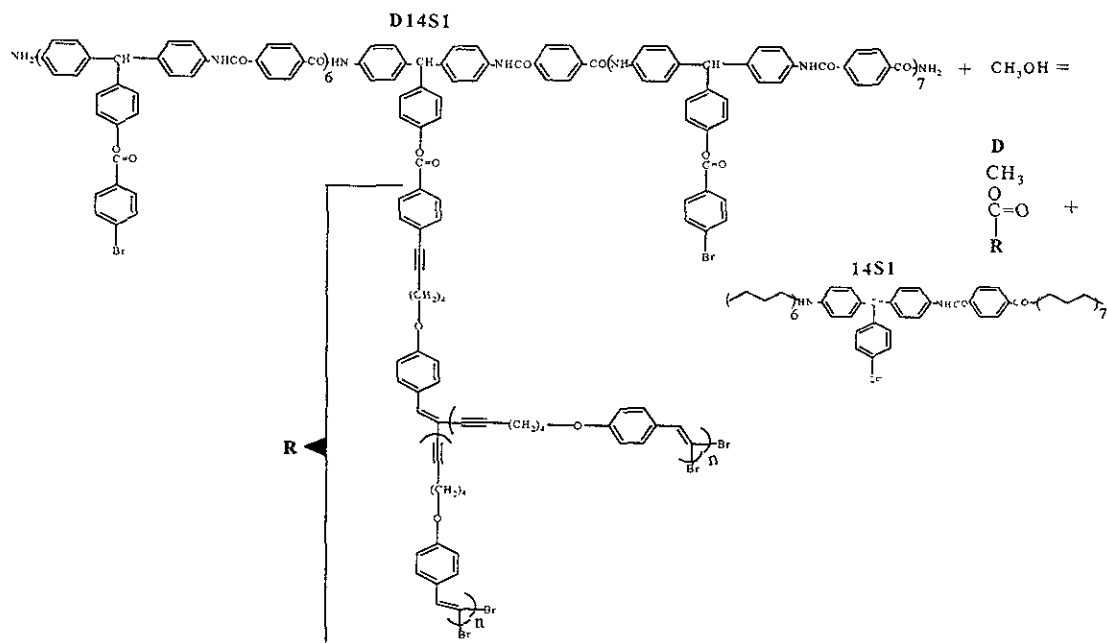


Tabla T-3. Caso No. 2

GENERACIÓN	D14S1	MEOH	D	14S1	ΔE (KCAL/MOL)
1	-249	0.9	18	-234	32.1
2	0	0.9	21	-234	-213.9
3	-215	0.9	122	-234	102.1
4	-4	0.9	369	-234	138.1
5	184	0.9	510	-234	91.1

Se puede observar que los valores de ΔE para generaciones altas son más positivos en comparación con el caso anterior (caso no. 1). Considerando que la única diferencia entre el soporte 7S-1 y 14S-1 radica en la longitud de la cadena polimérica, este resultado se atribuye a que la mayor extensión de la cadena de 14S-1 con mayor número de conformaciones posibles permite mayores interacciones con los dendrímeros en crecimiento.

Nuevamente al llegar a la quinta generación, el proceso de desconexión se favorece (la energía del proceso disminuye) aunque menos que en el caso anterior donde la cadena del soporte era más corta, siguiendo la tendencia del resto de los valores.

Caso No. 3. Soporte S-1 con siete unidades repetitivas y dos dendrímeros adyacentes de primera hasta sexta generación conectados a la mitad de la cadena del soporte (7S'-1):

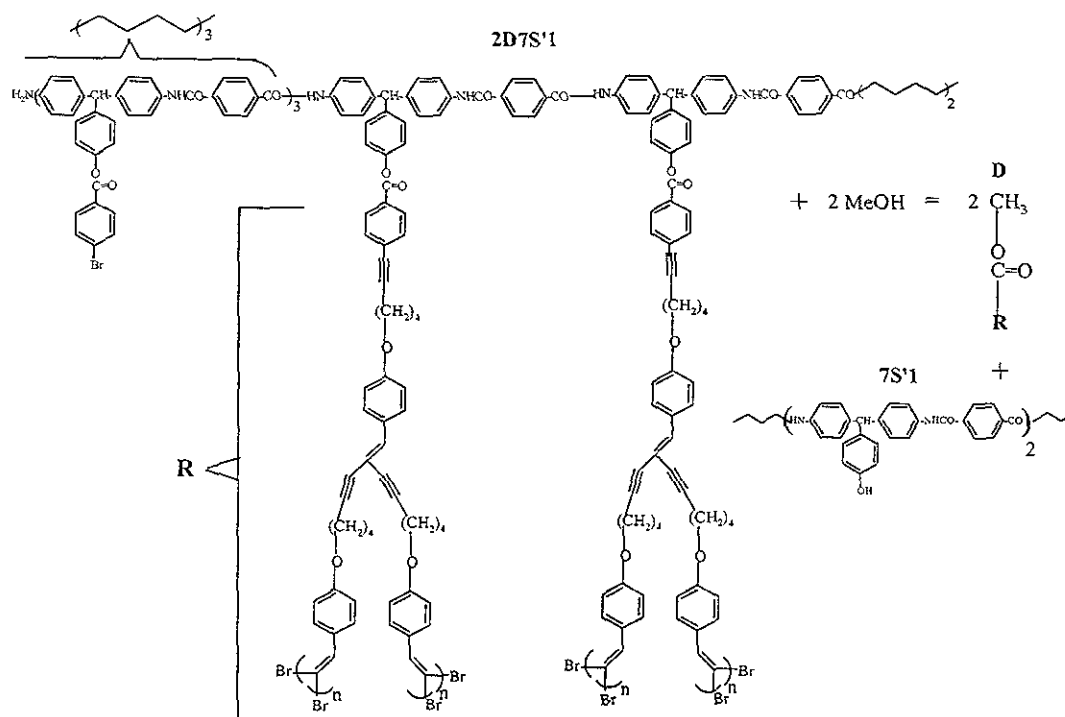


Tabla T-4. Caso No. 3

GENERACIÓN (n)	2D7S'1	MEOH	D	7S'1	$\Delta E(\text{KCAL/MOL})$
1	-96.0	1.8	36	-97	33.2
2	-161.0	1.8	42	-97	104.2
3	9.0	1.8	488	-97	380.2
4	379.0	1.8	738	-97	260.2
5	1045.0	1.8	1020	-97	-123.8
6	1018.0	1.8	3396	-97	2279.2

Al comparar los resultados obtenidos en este caso (soporte con siete unidades repetitivas y dos dendrímeros vecinos en crecimiento) con

aquéllos obtenidos para el soporte 7S-1 (soporte con siete unidades repetitivas también pero solo un dendrímero en crecimiento (caso 1)), notamos que, contrario a lo que se pensaría, los valores de ΔE para el sistema con dendrímeros adyacentes y generaciones altas son mayores; es decir, se favorece mucho menos el proceso de desconexión y consecuente disminución del supuesto congestionamiento existente:

Tabla T-5. Comparación entre los casos 1 y 3.

GENERACIÓN	ΔE SOPORTE 7S-1	ΔE SOPORTE 7S'-1
4	70.1	260.2
5	-134.9	-123.8
6	5.1	2279.2

Este hecho nos permite suponer que además de la interacción entre dendrímero y soporte, existen interacciones no enlazantes favorables entre dendrímeros vecinos.

Caso No. 4. Soporte S-3 (*meta*-poliamida) con catorce unidades repetitivas y dos dendrímeros de primera hasta quinta generación, conectados a la mitad de la cadena del soporte (14S'-3):

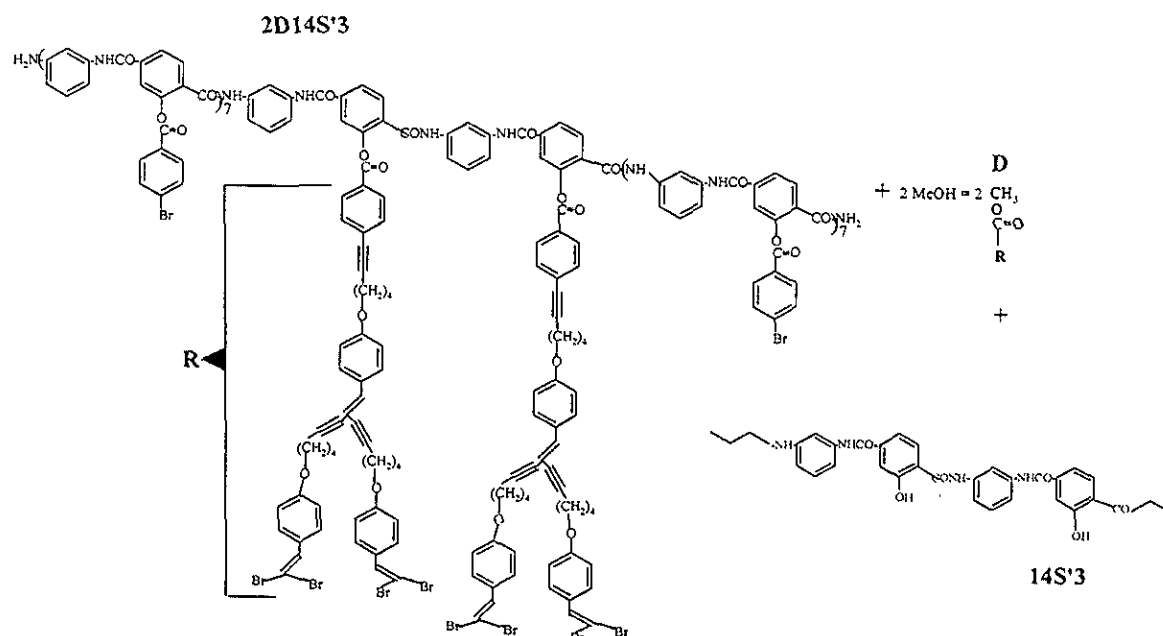


Tabla T-6. Caso No. 4

GENERACIÓN	2D14S'3	MEOH	D	14S'3	ΔE (KCAL/MOL)
1	-20	1.8	36	-15	39.2
2	-103	1.8	42	-15	128.2
3	43	1.8	244	-15	184.2
4	483	1.8	738	-15	238.2
5	2003	1.8	1020	-15	-999.8

La estructura de poliamida aromática *meta*-sustituída de los soportes S-3 y S-4 (bromo y yodo respectivamente como grupos funcionales) fue diseñada con el propósito de tener mayor flexibilidad en las cadenas del soporte en comparación con la sustitución *para* antes empleada en los soportes S-1 y S-2 y así impedir que los efectos estéricos aparecieran en etapas muy tempranas de crecimiento. Lo que se observa es que a partir de la tercera generación se favorece más el proceso de desconexión por lo que tanto experimentalmente como en el cálculo observamos que no se alcanzan generaciones superiores con facilidad. Siguiendo la tendencia observada pero de manera remarcada, para la quinta generación se obtiene un valor negativo muy grande de ΔE (-999.8 kcal/mol) que da cuenta de impedimentos estéricos significativos entre dendrímeros adyacentes en este entorno particular.

Caso No. 5. Soporte S-2 con siete unidades repetitivas y un dendrímero de primera hasta quinta generación conectado a la mitad de la cadena del soporte (Tabla T-7):

De acuerdo a los resultados que se muestran a continuación, a partir de la tercera generación (PM = 4370 u.a.) el congestionamiento comienza a tener importancia Experimentalmente, el PM determinado para el oligómero desconectado de este soporte ciertamente no fue alto (7300 y 12000 por GPC y RMN respectivamente). El PM observado correspondería a la quinta generación, que particularmente es el punto crítico de crecimiento y que posee un PM de 11424. El sitio de crecimiento del soporte que estamos analizando ahora es bifuncional (dibromovinilo) por lo que, mientras que la primera generación sobre los soportes S-1 y S-3 ó S-4 tenía 4 átomos de bromo terminales, la primera generación sobre el soporte S-2 tiene 8 átomos de bromo terminales; es decir, el doble de átomos que así se van duplicando generación tras generación. Aún así, los valores de ΔE son más

positivos que los valores obtenidos cuando está presente el soporte S-3 (14S'-3).

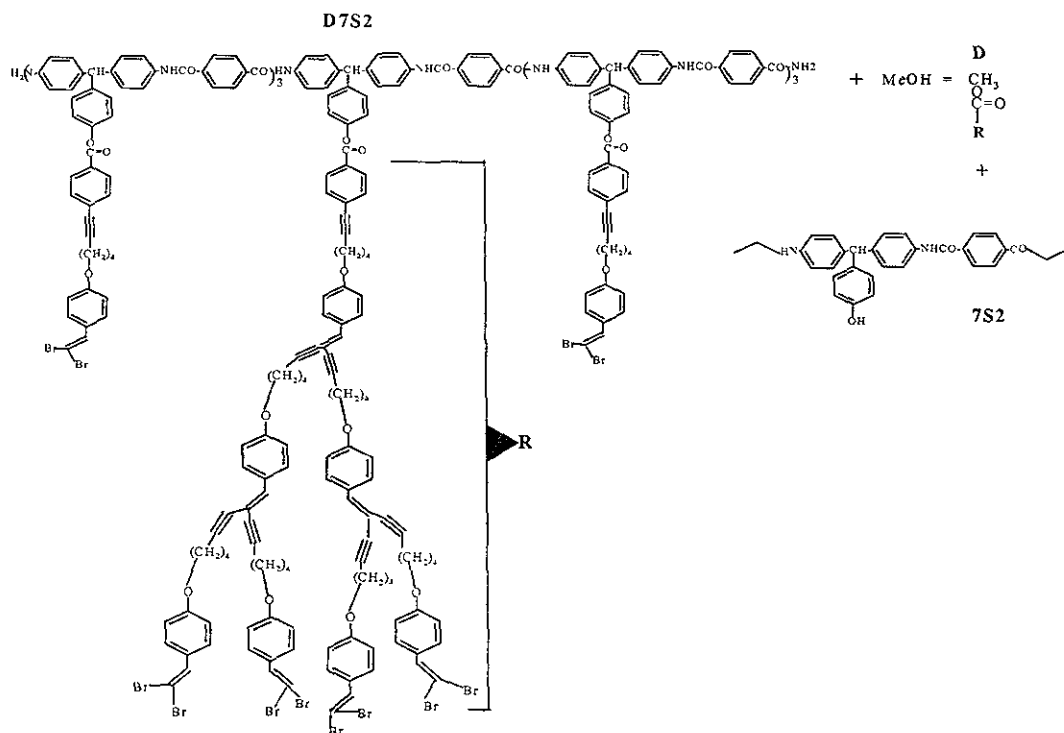


Tabla T-7. Caso No. 5

GENERACIÓN	D7S2	MEOH	D	7S2	$\Delta E(KCAL/MOL)$
1	-152	0.9	18	-78	91.1
2	-167	0.9	21	-78	109.1
3	526	0.9	122	-78	-482.9
4	160	0.9	369	-78	130.1
5	367	0.9	510	-78	64.1

De acuerdo a estos resultados, a partir de la tercera generación (PM = 4370 u.a.) el congestionamiento comienza a tener importancia. Experimentalmente, el PM determinado para el oligómero desconectado de este soporte ciertamente no fue alto (7300 y 12000 por GPC y RMN respectivamente). Existe correspondencia con la quinta generación que posee un PM de 11424. En este caso en particular, el sitio de

crecimiento es bifuncional (dibromovinilo) por lo que, mientras que la primera generación sobre los soportes S-1 y S-3 ó S-4 tenía 4 átomos de bromo terminales, la primera generación sobre el soporte S-2 tiene 8 átomos de bromo terminales; es decir, el doble de átomos que así se van duplicando generación tras generación. Considerando que la primera generación de un solo dendrímero sobre el soporte S-2 es similar a la primera generación de dendrímeros adyacentes sobre el soporte S-3 (8 átomos de bromo terminales en cada caso) y atendiendo además a los resultados experimentales obtenidos (mayores pesos moleculares obtenidos en presencia del soporte S-2), se llevó a cabo un cálculo de optimización de geometría de los dímeros tanto del soporte S-2 como del soporte S-3 con MM2 para conocer la distancia entre puntos focales adyacentes de crecimiento:

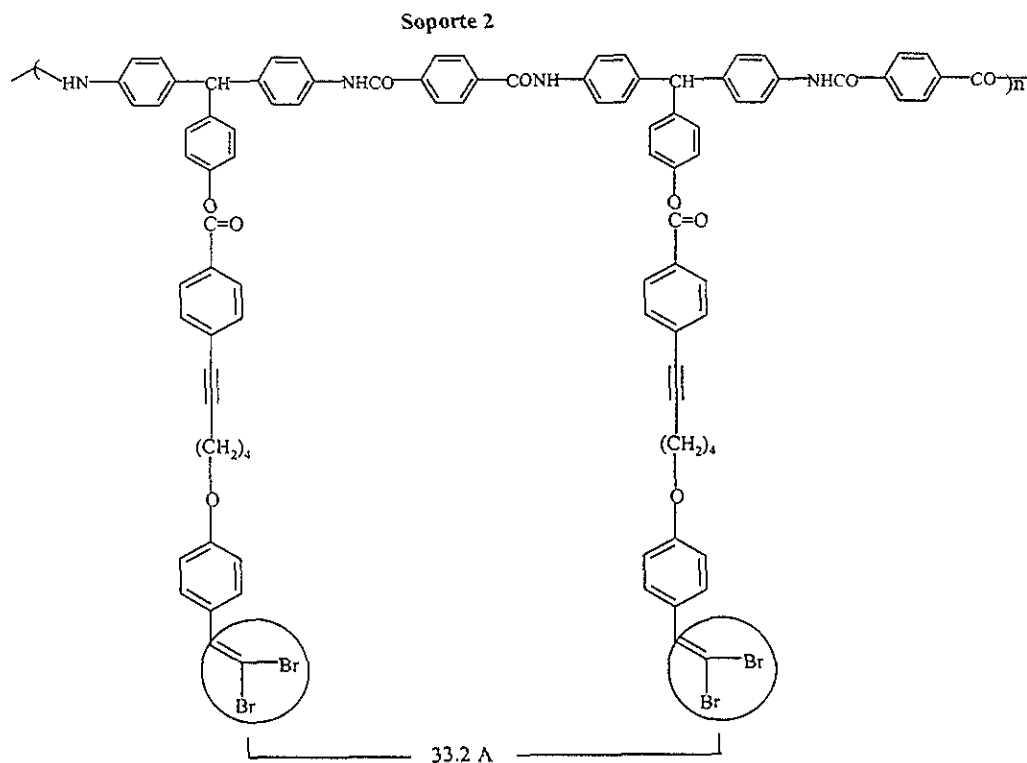


Figura T-2. Distancia entre puntos vecinos de crecimiento en el soporte S-2 (cálculo de MM2).

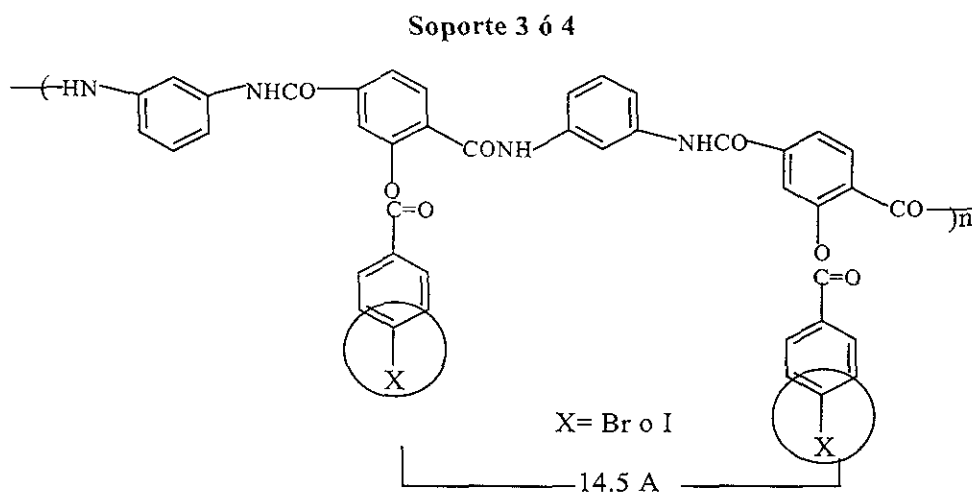


Figura T-3. Distancia entre puntos vecinos de crecimiento en el soporte S-3 ó S-4 (cálculo de MM2).

Observamos que la distancia que hay entre puntos focales de crecimiento en el caso del soporte S-2 es prácticamente el doble en comparación con los soportes S-3 y S-4. Así, aunque de estructura más rígida, el soporte S-2 permite, sobre todo en etapas tempranas, mayor libertad de crecimiento. Aunado a esto, debe mencionarse que la reactividad del grupo dibromovinilo es mayor que la del grupo arilbromo en reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio lo cual de inicio favorece la conexión del monómero al soporte S-2 para su posterior polimerización.

Los resultados experimentales con los que contamos nos hablan de la existencia de una limitación del crecimiento dendrimérico que, mediante cálculos teóricos hemos tratado de entender; sin embargo, considerando teóricamente el crecimiento libre de los polímeros dendriméricos, al graficar la energía estérica en función del número de átomos presentes vemos que dicha energía tiende a un límite:

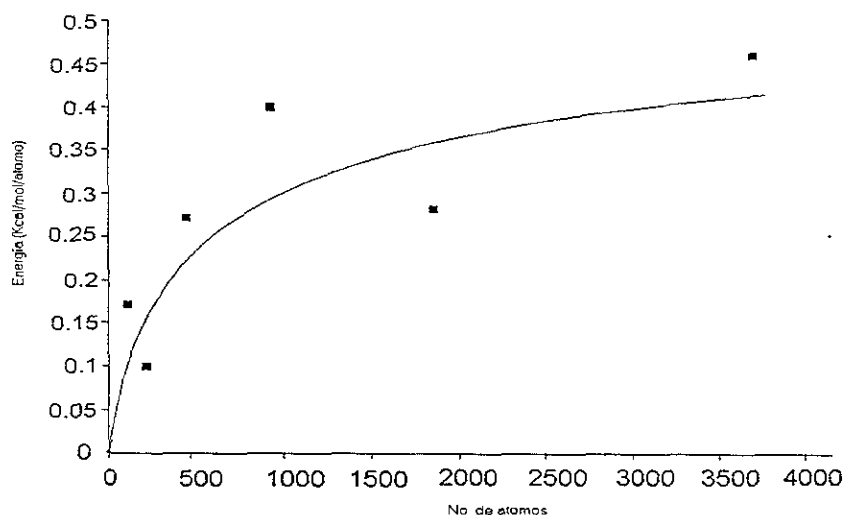


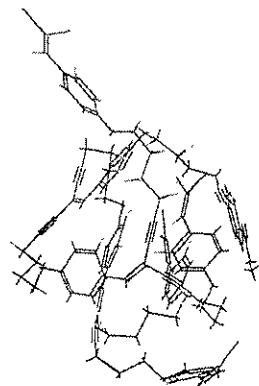
Figura T-4. Tendencia del crecimiento dendrimérico.

Esto en principio significaría que al menos hasta la sexta generación, que corresponde a un peso molecular de 22,848 ua, los polímeros hiper-ramificados no deberían encontrarse excesivamente impedidos. Una tendencia similar ya se había observado antes al relacionar las energías totales por átomo con el número de generación para poliacetileno dendrimérico empleando un nivel de teoría más preciso (B3LYP/3-21G//PM3).⁷²

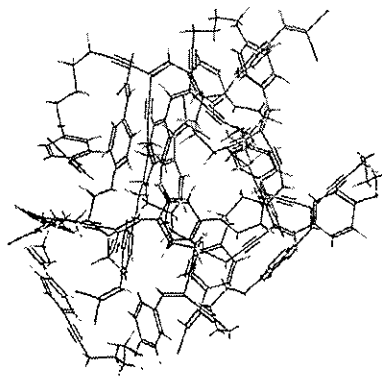
En cuanto a la morfología de los oligómeros hiper-ramificados, se observa que conforme aumenta la generación (y por tanto el PM) las formas son cada vez más globulares y este colapso de las estructuras proviene de interacciones intramoleculares de corto alcance, considerando que los cálculos se realizan en fase gaseosa donde no existe otro tipo de interacciones. Esta transición, pasando de formas elipsoidales abiertas a formas esféricas compactas conforme se alcanzan generaciones superiores, ha sido observada por otros autores tanto teórica como experimentalmente.^{73,74,75}

Esta tendencia se muestra en los siguientes esquemas:

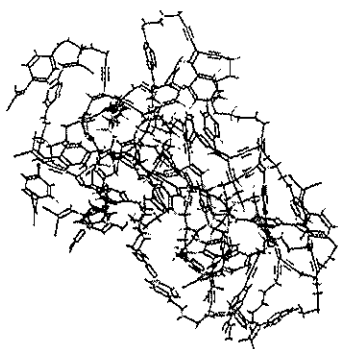
Figura T-4. Estructuras cuya geometría ha sido optimizada con MM2.



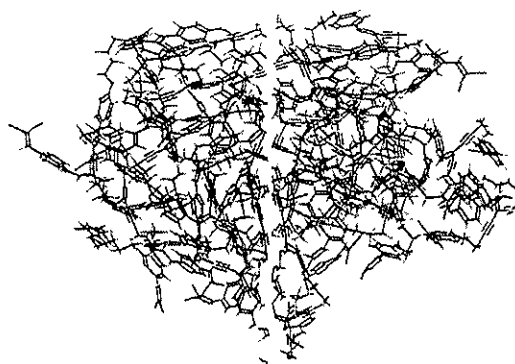
Oligómero de generación 2



Oligómero de generación 3



Oligómero de generación 4



Oligómero de generación 5

Una observación muy interesante es que, debido a la estructura particular de estos dendrímeros y a la naturaleza voluminosa de sus grupos terminales (átomos de bromo), estos últimos se localizan casi en su totalidad en la capa más externa de los dendrímeros de generaciones altas.

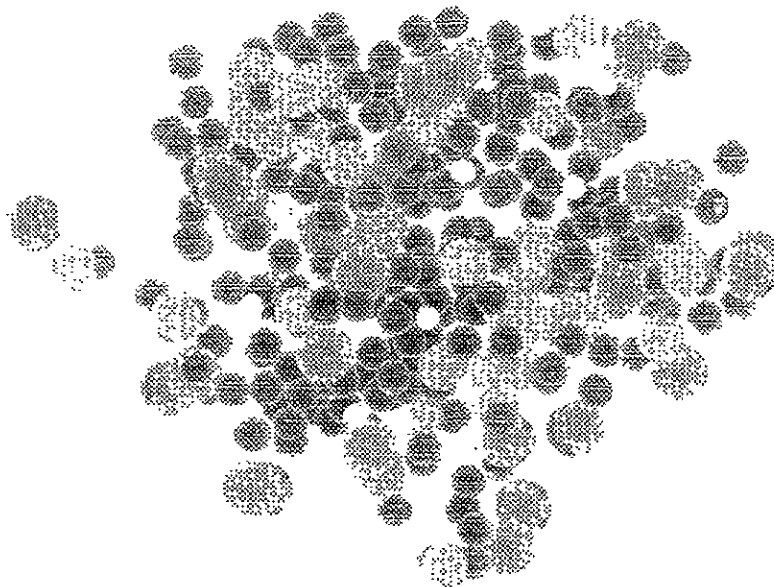


Figura T-5. Distribución de los sitios activos (bromos en rojo) en la periferia. 5^{ta} generación.

Las esferas de mayor volumen (en rojo) representan a los átomos de bromo que se distribuyen en la periferia.

La localización y distribución de grupos terminales en la periferia es muy importante desde el punto de vista aplicativo ya que eventualmente se pueden llevar a cabo cambios de funcionalidad y por tanto de naturaleza química de los dendrímeros en cuestión. Cabe mencionar que este resultado difiere con otros obtenidos teóricamente en donde los grupos terminales se localizan inmersos en el interior del dendrímero^{76,53,54}. Por el contrario, un estudio experimental reciente en donde se determinan radios de giro del dendrímero conocido como PAMAM⁷⁵ (particularmente de séptima generación), concluye que los grupos terminales esencialmente se encuentran en la periferia como ocurre en nuestro caso.

A pesar de la accesibilidad aparente de los sitios reactivos en nuestro caso, en el laboratorio no se obtienen con facilidad generaciones superiores. Este hecho se atribuye a que si bien los átomos de bromo se encuentran en la superficie, el sistema catalítico debe interaccionar

con los átomos de carbono del enlace C-Br y este proceso es demandante desde el punto de vista espacial. El sistema catalítico que hemos empleado hasta ahora ha mostrado ser químicamente eficiente; sin embargo, frente a impedimentos

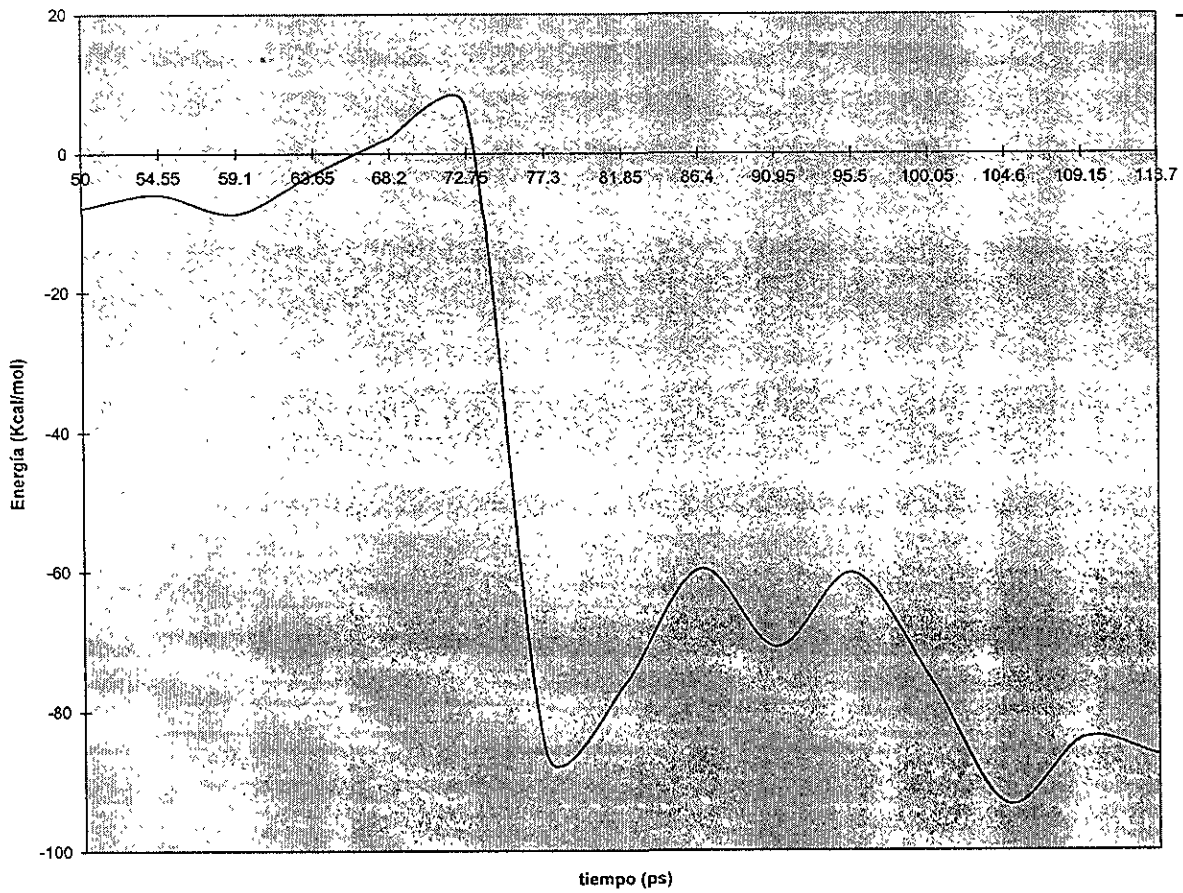
estéricos importantes quizá valdría la pena probar otros sistemas que han sido diseñados para ese tipo de entornos.⁴⁷

En resumen, si hay que mencionar alguna restricción impuesta por la presencia de soportes sólidos sobre el peso molecular de los polímeros hiper-ramificados preparados, se diría que ésta proviene de los impedimentos estéricos entre moléculas dendriméricas adyacentes. Particularmente en ese caso, la distancia entre puntos focales de crecimiento de los soportes se vuelve un parámetro muy importante de control del peso molecular de los polímeros desconectados. Sin embargo, la misma presencia de los soportes provoca la formación de estructuras mejor definidas que aunque poseen pesos moleculares medios, la deslocalización electrónica es suficientemente eficiente como para dar lugar a materiales oligoméricos con propiedades ópticas interesantes.

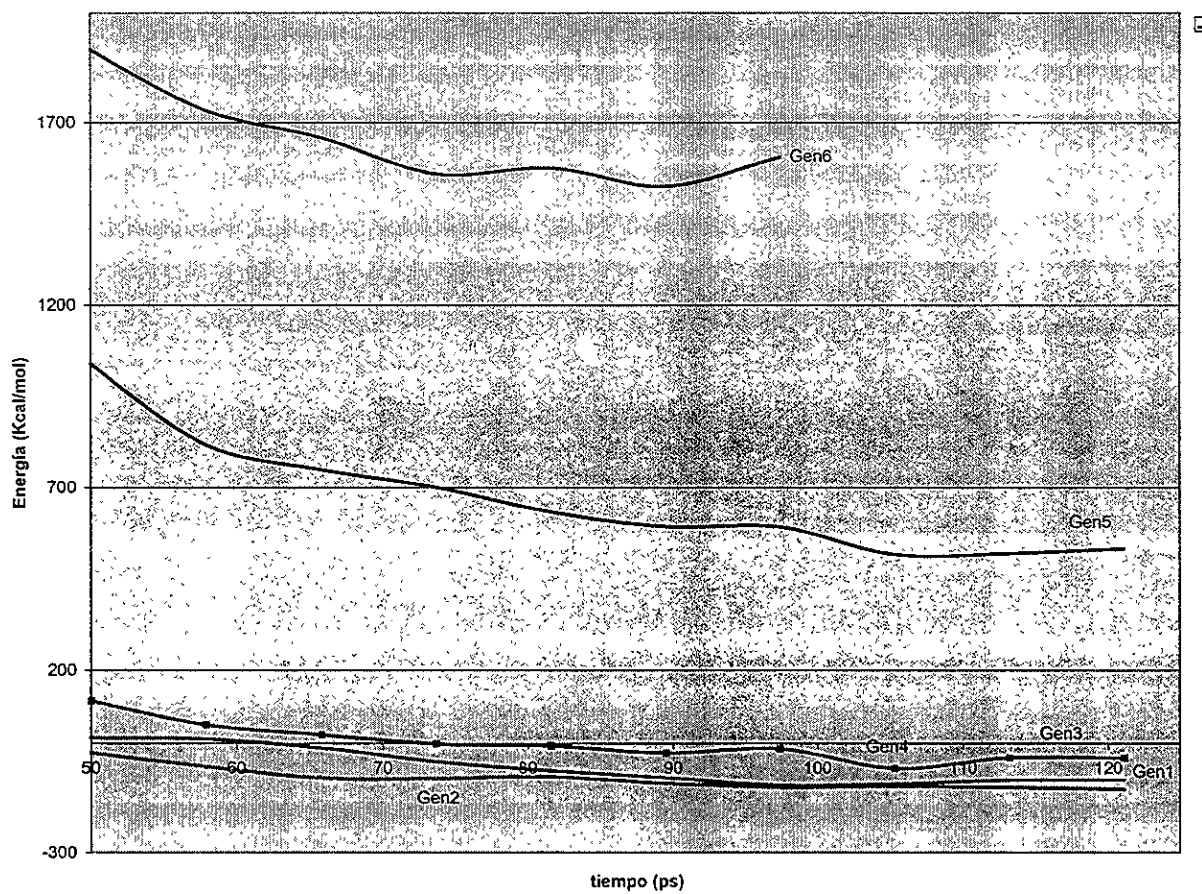
A continuación se presentan las gráficas de dinámica molecular en donde se muestra la tendencia del incremento en energía de los sistemas conforme el número de generación aumenta y en donde el propósito fue encontrar estructuras lo más verdaderas posibles al llegar a un equilibrio luego de pasar por un conjunto de conformaciones.

Gráficas de Dinámica Molecular.

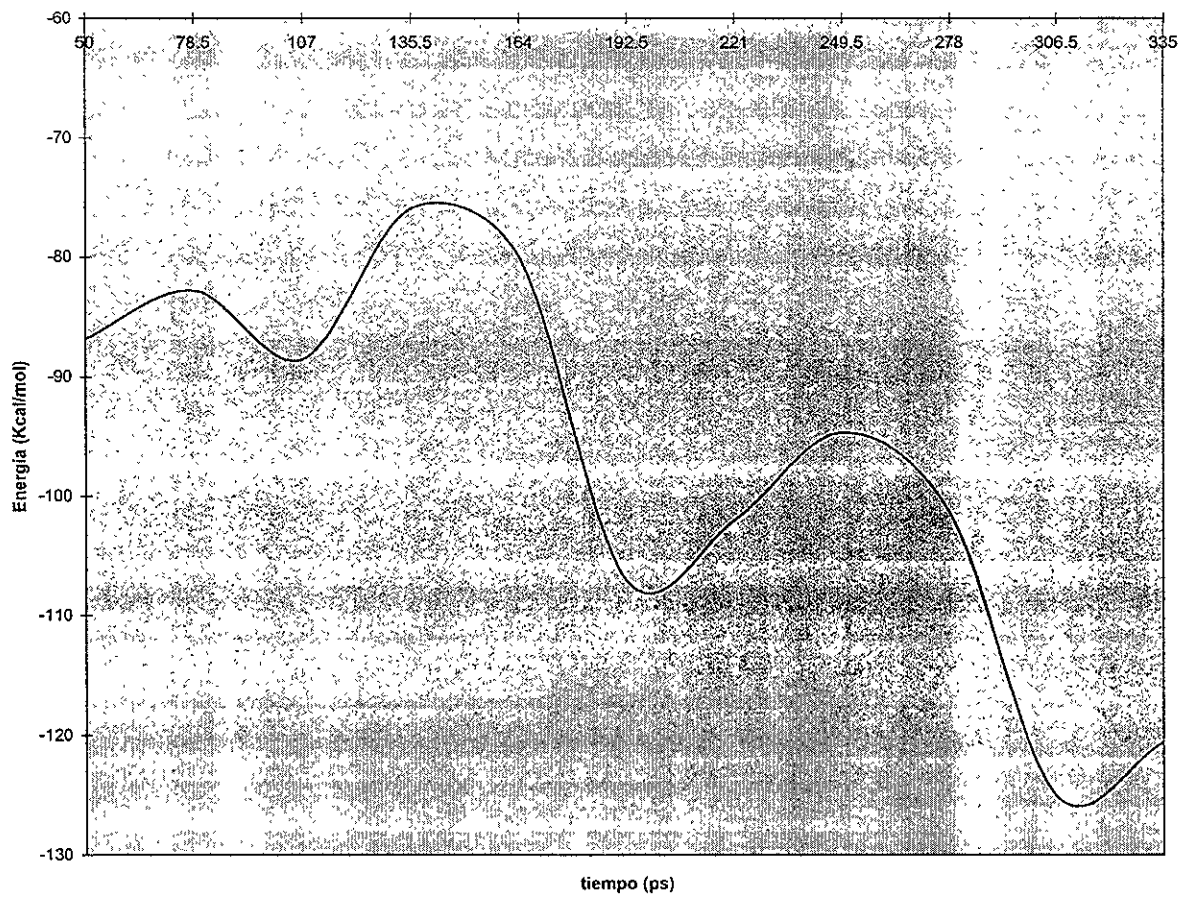
Soporte S-1 (siete unidades)



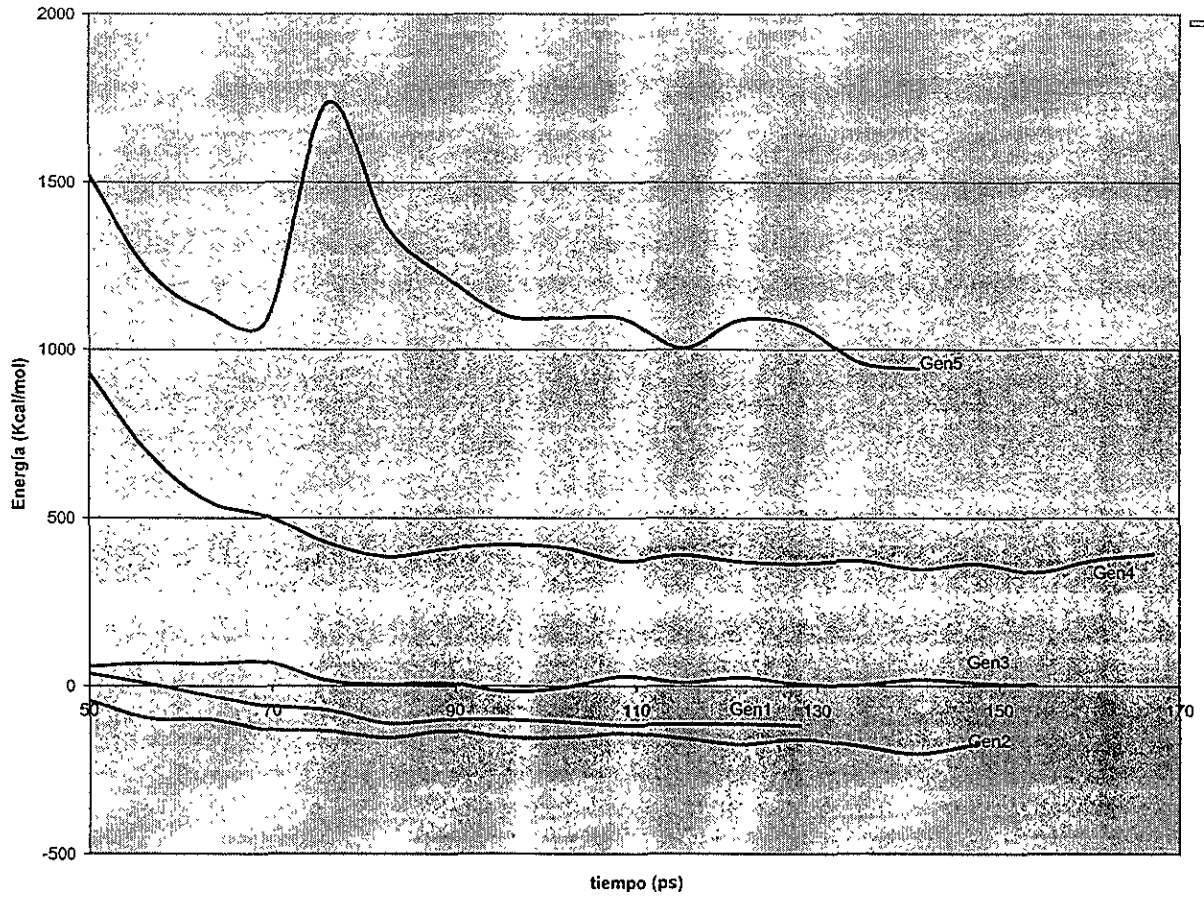
Generaciones 1 a 6 sobre S-1 (siete unidades repetitivas)



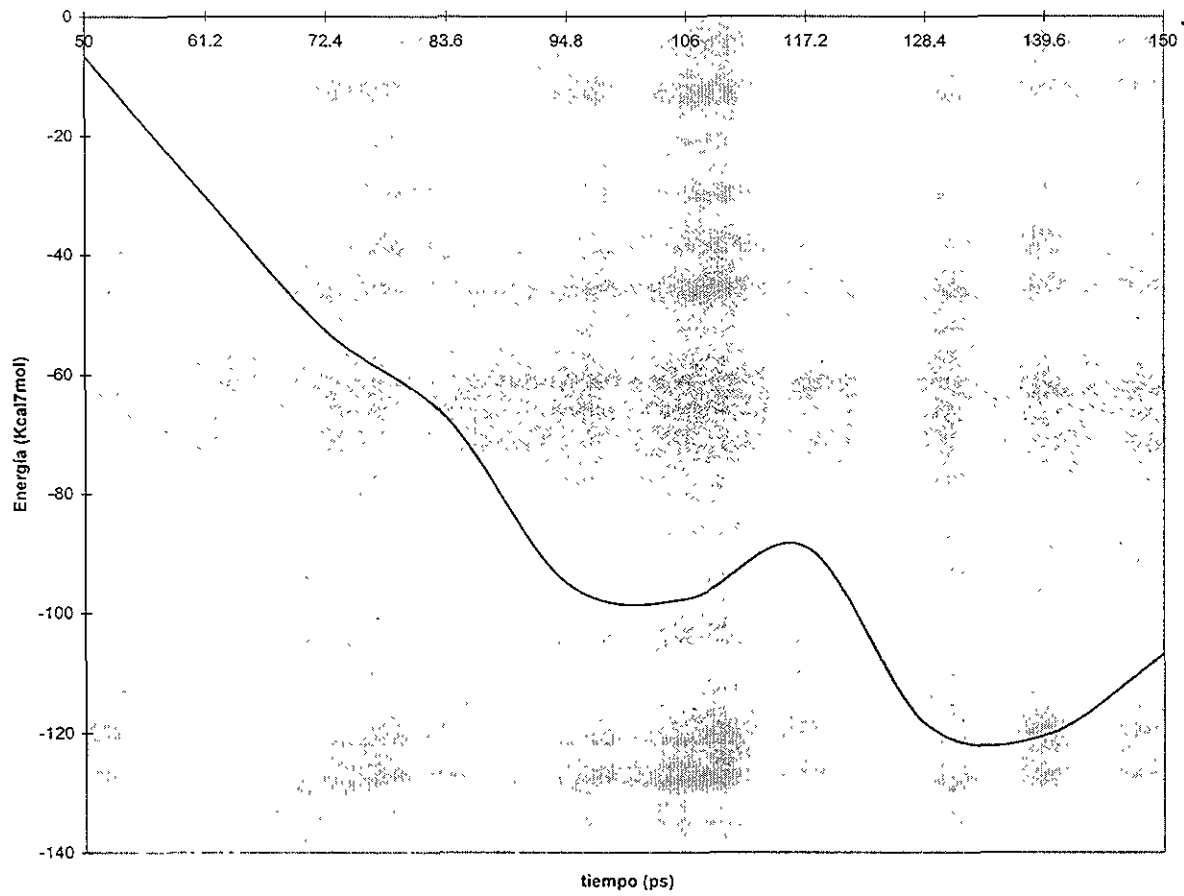
Soporte S-1 con 2 puntos focales de crecimiento (7 unidades repetitivas).



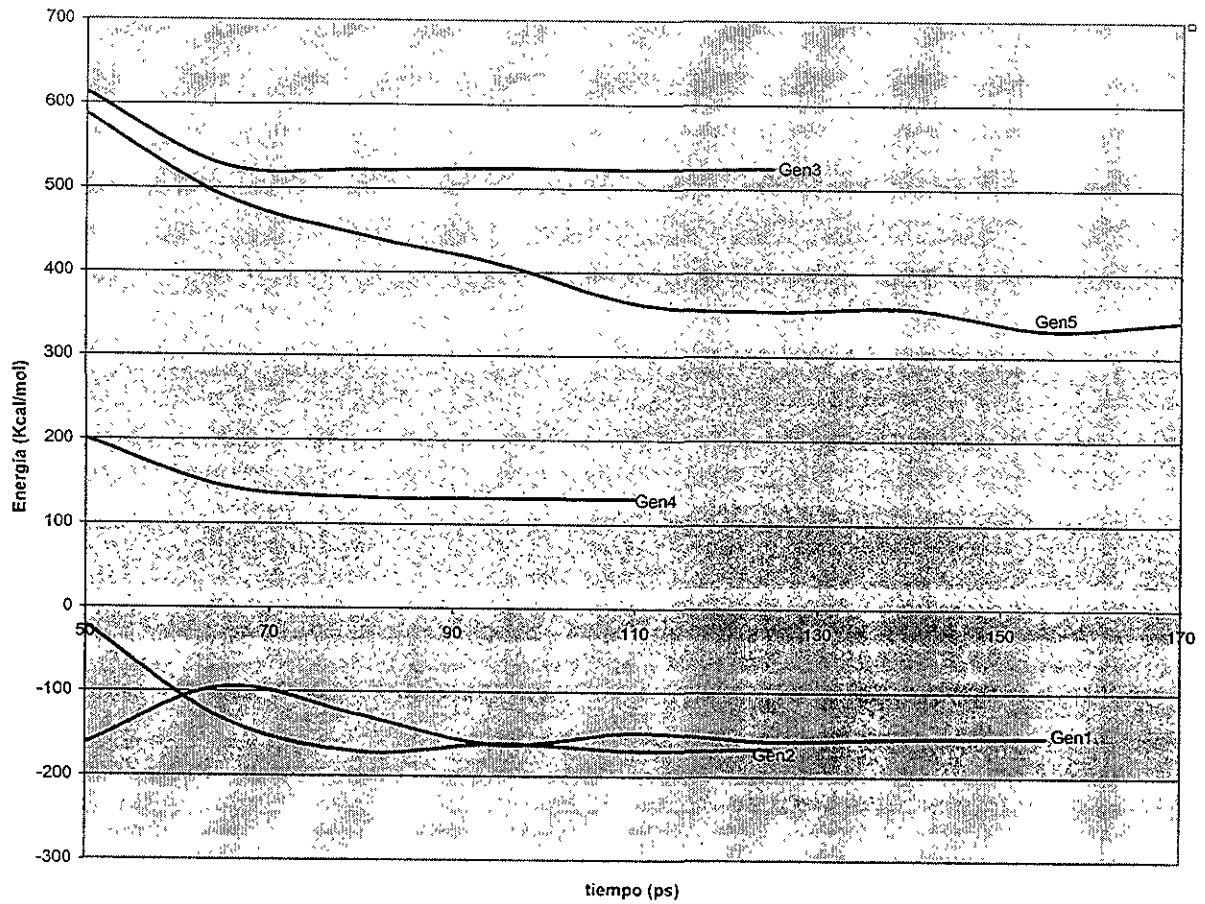
Generaciones 1 a 5 sobre S-1 con dos puntos focales de crecimiento



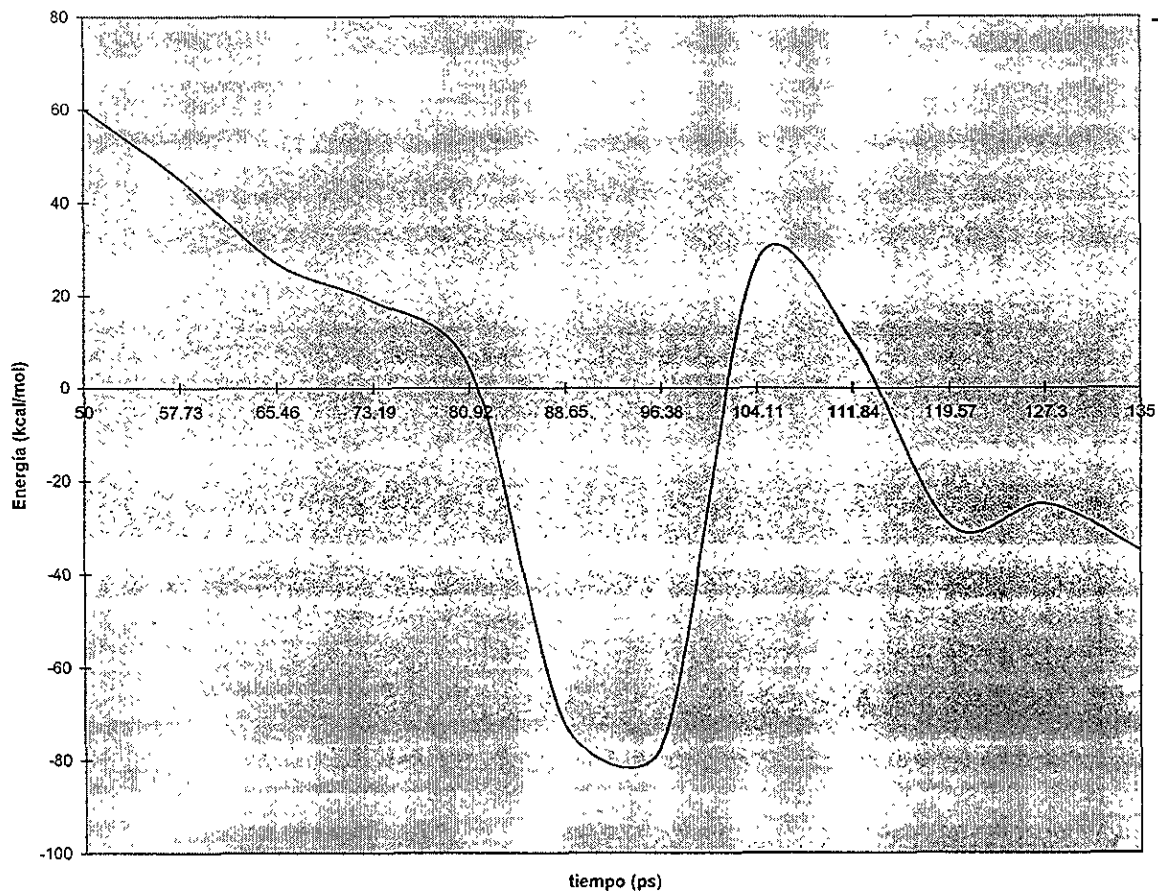
Soporte S-2 (siete unidades repetitivas)



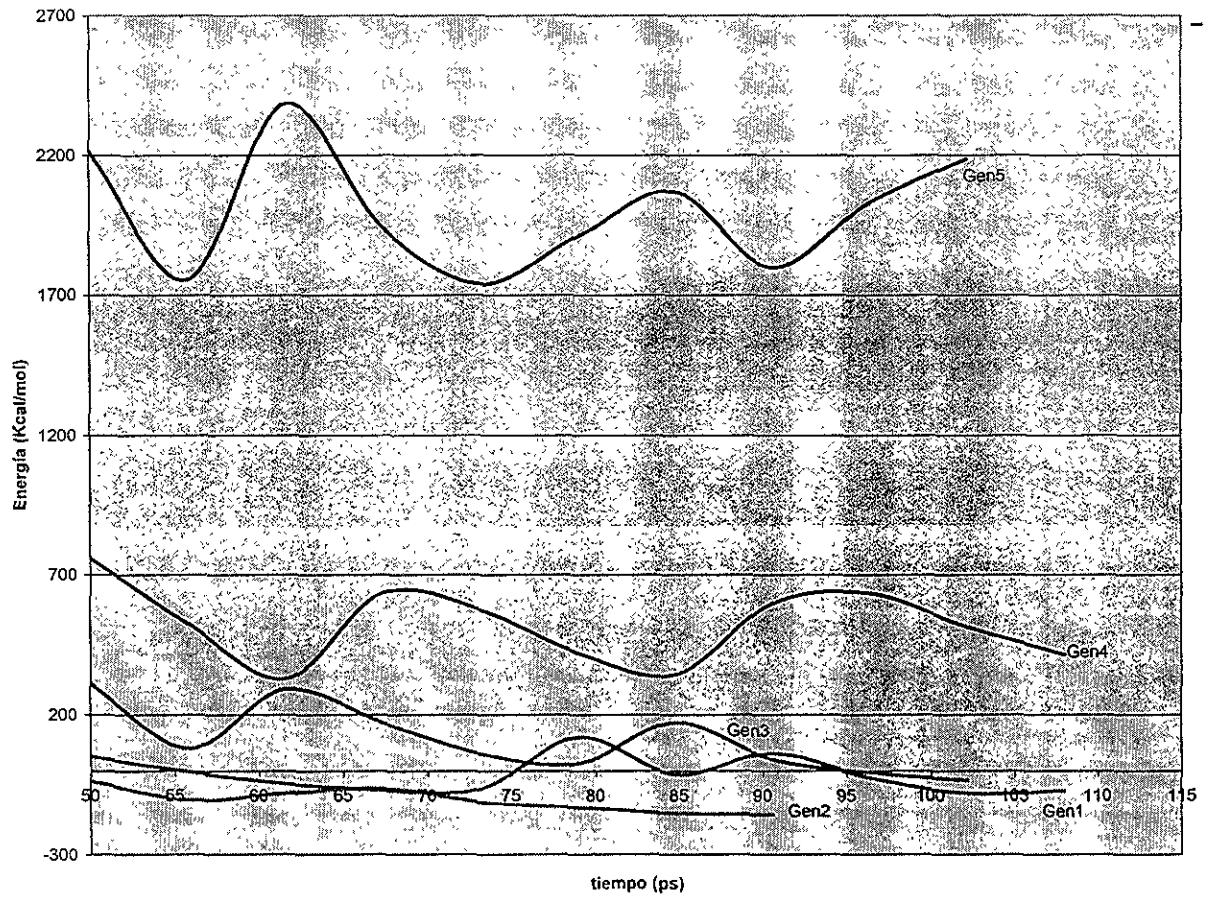
Generaciones 1 a 5 sobre S-2 (siete unidades repetitivas)



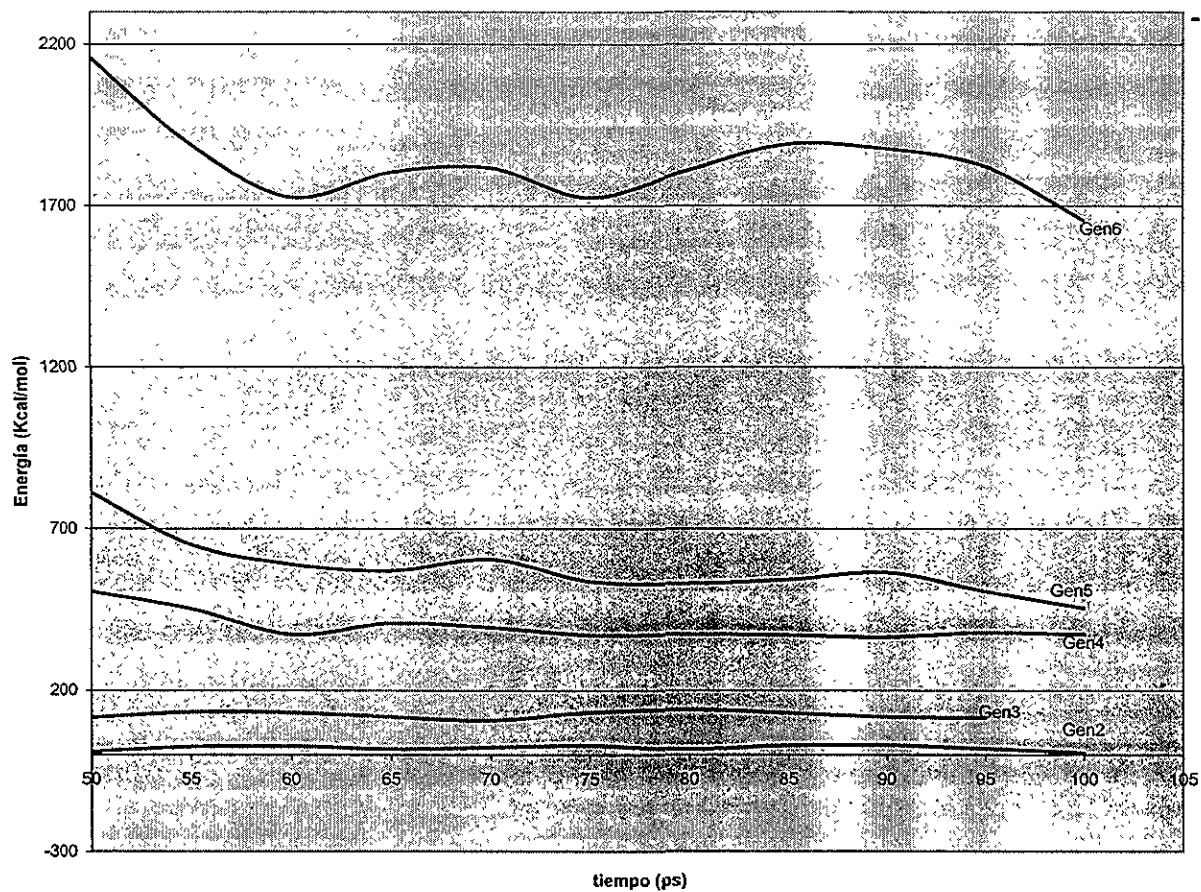
Soporte S-3 con dos puntos focales de crecimiento (catorce unidades repetitivas).



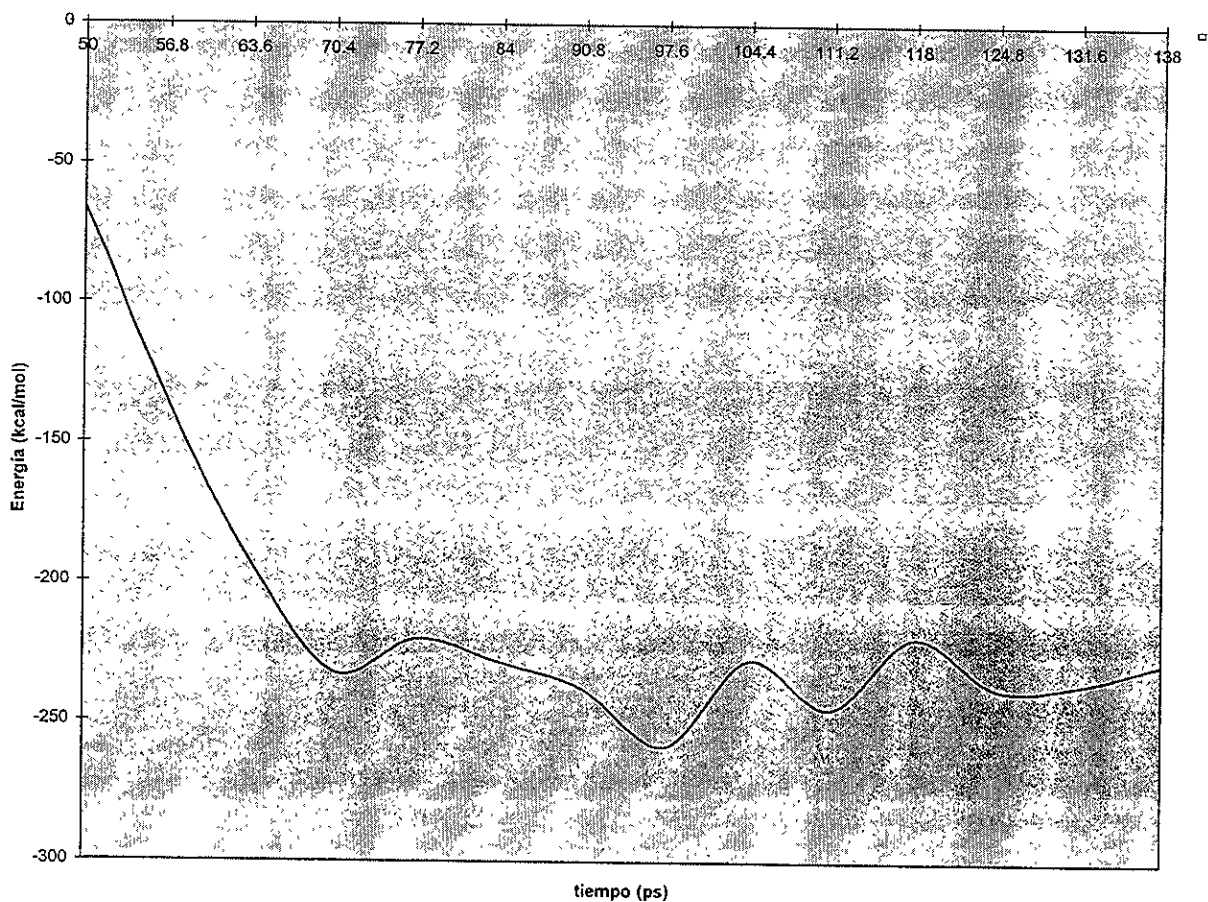
Generaciones 1 a 5 sobre S-3 con dos puntos focales de crecimiento (catorce unidades repetitivas)



Generaciones 2 a 6 libres.

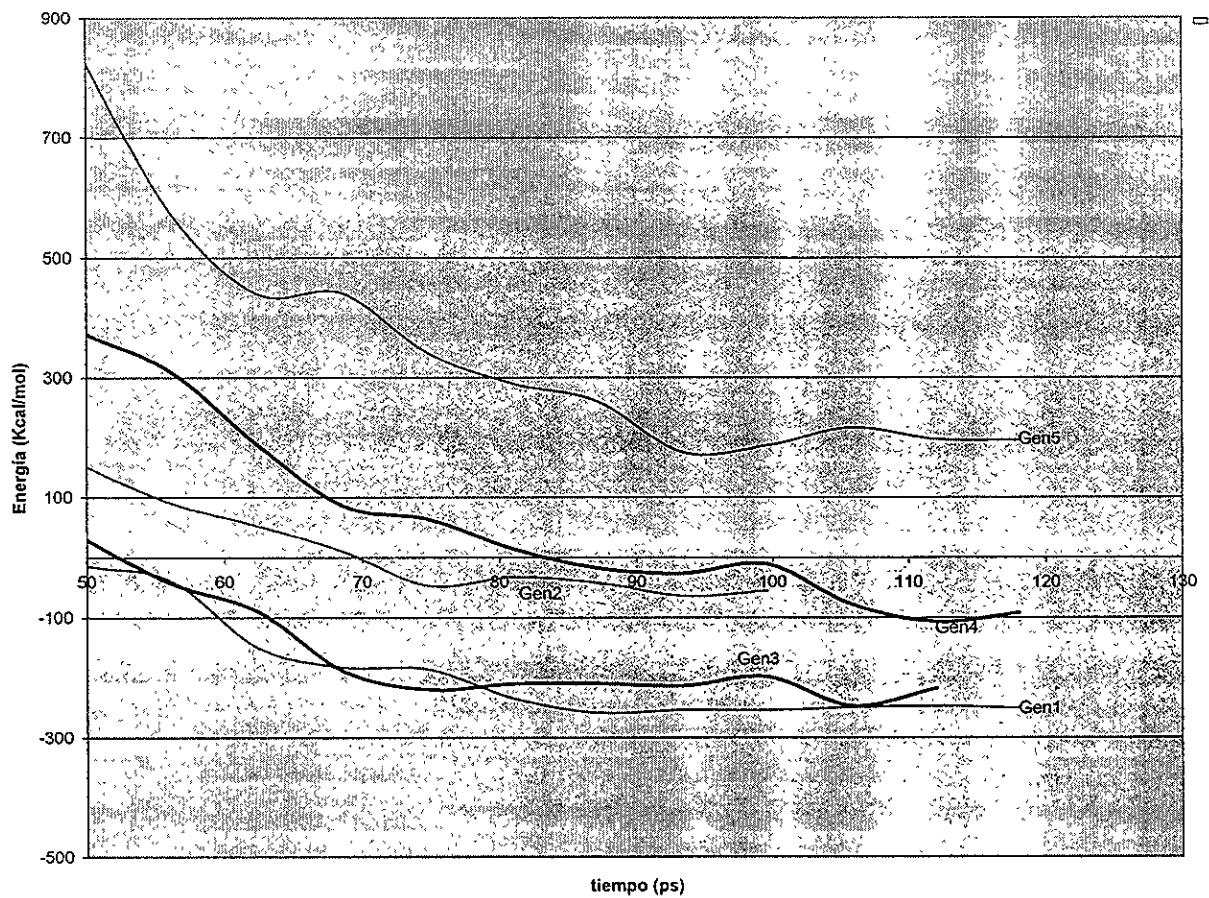


Soporte S-1 (14 unidades).



**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Generaciones 1 a 5 sobre S-1 (catorce unidades repetitivas)



Capítulo VII. Conclusiones

Capítulo VII. Conclusiones

VII. Conclusiones.

- * Se sintetizaron y caracterizaron cuatro nuevos soportes sólidos con esqueleto de poliamida aromática, funcionalizados para llevar a cabo reacciones de acoplamiento catalizado por paladio. Los soportes difieren entre sí en los grupos funcionales (PhBr, PhI y C=CBr₂) y también en la distancia entre puntos focales de crecimiento.
- * Se preparó y caracterizó un nuevo monómero AB₂ (4(5-hexiniloxi)β,β-dibromoetinitestireno (15) que posee unidades insaturadas discretas y un grupo alifático espaciador de cuatro átomos de carbono.
- * La síntesis y separación de polímeros a partir del monómero (15) en presencia de los diferentes soportes sólidos se simplifica de manera notable, obteniéndose además productos de mayor pureza ya que los residuos de monómero y catalizador se eliminan mediante lavados con diferentes disolventes.
- * Los polímeros obtenidos a partir del monómero (15) en presencia de soportes sólidos, poseen diferentes pesos moleculares y diferente grado de ramificación en comparación con aquéllos obtenidos en ausencia de soportes sólidos. Los polímeros desconectados poseen menor peso molecular y mayor grado de ramificación. Estos hechos se atribuyen por un lado al impedimento estérico ocasionado por la presencia del soporte que autolimita el crecimiento dando lugar a menores pesos moleculares, y por otro lado, a un efecto tipo jaula en donde quedan atrapadas las moléculas de monómero, de tal manera que tienen más tiempo para reaccionar obteniéndose así estructuras más ramificadas.
- * Según cálculos teóricos, la distancia entre puntos vecinos de crecimiento en los soportes es un parámetro muy importante sobre el control del peso molecular de los polímeros desconectados. Mientras menor sea esa distancia, menor será el peso molecular alcanzado de los polímeros desconectados, principalmente debido a factores estéricos. Este hecho concuerda con los resultados experimentales.
- * Adicionalmente, los resultados de simulación sugieren la existencia de fuerzas atractivas entre dendrímeros vecinos o entre los dendrímeros con el soporte como posible explicación de que estas especies tan congestionadas pueden coexistir a pesar de los problemas de espacio. Se observó en los sistemas bajo estudio que la quinta generación es un punto crítico de crecimiento en todos los casos.
- * A diferencia de otros resultados teóricos, observamos que los grupos terminales (átomos de bromo en este caso) en generaciones altas se localizan en la periferia, mostrándose muy accesibles. Entonces porqué no se alcanzan generaciones dendríméricas más altas?. Se ha considerado que aunque los grupos funcionales están accesibles, el sistema catalítico debe interaccionar también con los átomos de carbono unidos a ellos. El sistema catalítico que hemos empleado podría cambiarse por algún otro diseñado para condiciones estéricamente demandantes como es el caso.
- * Los polímeros obtenidos emiten luz en la región del azul-verde en 437-442 y 527 nm cuando se excitan a una λ de 358 nm. Este resultado es particularmente importante ya que la emisión observada es energéticamente alta y podría ser aprovechada dentro de un sistema molecular adecuado que condujera dicha energía para dar lugar a un efecto tipo antena. Adicionalmente, pensando en la fabricación de dispositivos como diodos emisores de luz, la flexibilidad de un polímero en comparación con compuestos inorgánicos podría significar una ventaja.

* Hablando de procesabilidad, es importante mencionar que todos los polímeros obtenidos en el presente trabajo son amorfos y forman películas fácilmente por evaporación de disolvente.

Alexos
Anexos

Anexo I.

Métodos ab initio para calcular desplazamientos químicos.

El cálculo de tensores de desplazamiento magnético se ha hecho a varios niveles de teoría. Los métodos semiempíricos⁷⁷ proporcionan una interpretación cualitativa correcta pero no son exactos cuantitativamente hablando. Por otro lado, los cálculos ab initio como HF (Hartree-Fock) ó DFT (Density Functional Theory)^{78,79,70} proporcionan resultados que muestran muy buena concordancia con datos experimentales. Debido a que no hay funciones que incluyan la dependencia del campo magnético, los métodos DFT no proporciona resultados sistemáticamente mejores que HF; sin embargo, es importante que de ser posible se empleen bases altas para llevar a cabo la optimización de la geometría de las estructuras de partida para el cálculo de desplazamientos en RMN. La aproximación estándar para calcular la respuesta molecular ante un campo magnético externo es el método acoplado de perturbaciones y Hartree-Fock (CPHF)⁸⁰. Una de las dificultades al calcular propiedades magnéticas es que las funciones de onda normales no garantizan que el punto de referencia (origen) sea invariable⁸¹; es decir, en el caso más simple ocurre que los resultados podrían depender de la posición de la molécula en el sistema cartesiano. El sentido físico de esto es que el campo magnético, por ejemplo en la dirección Z, produce una perturbación en los momentos magnéticos de tal manera que los orbitales moleculares giren hacia el eje Z en el plano imaginario XY. Si un átomo está situado en el eje Z, su descripción será igual tanto para el sistema no perturbado como para el sistema perturbado. Sin embargo, para un átomo que se encuentre lejos del eje Z, la rotación de los orbitales solo podría describirse empleando funciones base altas para el momento angular, lo cual normalmente no se incluye en las bases ordinarias.

Hay dos aproximaciones generales para resolver el problema del punto de referencia (gauge):

- i) El uso de bases altas para aproximarse a la invariabilidad del origen o punto de referencia⁸². Bajo este concepto se han calculado varios sistemas moleculares relativamente pequeños⁸³; sin embargo, para sistemas grandes es poco viable.
- ii) La segunda aproximación introduce orígenes locales de referencia para definir el potencial producido por un campo magnético externo. Esta idea fue sugerida 60 años atrás por London en su estudio de diamagnetismo molecular⁸⁴.

Ditchfield más tarde adaptó esta idea al cálculo de desplazamientos magnéticos mediante el método de orbitales atómicos con origen invariante (método GIAO: Gauge Invariant Atomic Orbitals)⁸⁵. En este método cada

orbital atómico tiene su propio origen local como punto de referencia, situado en el centro.

El método GIAO ha proporcionado buenos resultados al calcular sistemas de tamaño medio⁸⁶. Con el fin de optimizar el método GIAO para implementarlo en el cálculo de sistemas moleculares más grandes (C₁₀-C₁₅) se han desarrollado recientemente dos métodos:

a) El método de orbitales localizados con un origen individual (IGLO: Individual Gauge Localized Orbital) de Schindler y Kutzelnigg⁸⁷ y b) el método de orbital localizado/origen local (LORG: Localized orbital/Local origin)⁸⁸ de Hansen y Bouman. En la práctica ambos métodos han dado muy buenos resultados^{50,89,90}; sin embargo, muestran dificultades al tratar moléculas con deslocalización electrónica ya que no hay una configuración única.

Así, en 1990 Wolinski y colaboradores⁴⁸ realizaron algunas modificaciones al método GIAO para comparar posteriormente los resultados con aquéllos obtenidos con los métodos IGLO y LORG, poniendo a consideración las siguientes ventajas:

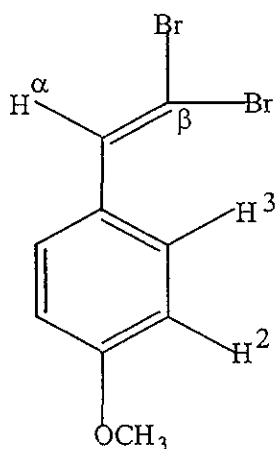
- En el método GIAO la función de onda es más flexible en comparación con los métodos de orbitales localizados.
- Las teorías de orbitales localizados en principio no dan buenos resultados para sistemas cuyos orbitales estén inherentemente deslocalizados.

Para optimizar el método GIAO para cálculos ab initio se modificó el método de cálculo para evaluar las integrales de perturbación de 2 electrones (se empleó el método polinomial de Rys⁹¹). Además, se eliminó el almacenamiento de dichas integrales y solo se conservan las tres contribuciones en las matrices de Fock que tienen que ver con la perturbación generada por el campo magnético externo. Se emplea el método de gradiente conjugado para resolver el sistema perturbado y lo que se logra es una aceleración en la convergencia ya que disminuye la demanda de almacenamiento de integrales. Solo se calculan aquellas integrales de perturbación de 2 electrones que contribuyan de manera significativa a los desplazamientos magnéticos. De esta manera se calcularon sistemas como estireno, estilbeno, catión de adamantilo, entre otros, así como sistemas pequeños como oxirano, ciclopropano, benceno, etc.

Se observó que el método implementado de GIAO converge más rápido que los métodos localizados y muestra la misma precisión con bases pequeñas. En presencia de bases que incluyen doble zeta, los resultados con el método GIAO son muy buenos en comparación con los métodos localizados que necesitan funciones de polarización para dar una precisión similar. Esto era de esperarse si consideramos que el método GIAO

internamente extiende sus bases con momentos angulares orbitales mayores, necesarios para la descripción correcta de sistemas perturbados. En los métodos localizados la flexibilidad de esta extensión es reducida ya que todos los orbitales atómicos que participan en un orbital molecular localizado comparten el mismo origen (aproximadamente el promedio de orígenes atómicos).

Así, todos los cálculos de tensores de desplazamiento en el presente trabajo se llevaron a cabo con el método GIAO incluido en Gaussian94⁴⁹ y como se mencionó antes, el nivel de teoría empleado fue HF/3-21G(d) tanto para la optimización de geometrías como para el cálculo de single point para obtener los tensores isotrópicos de desplazamiento. Considerando la recomendación de utilizar bases altas para la optimización de geometrías de aquéllos compuestos sobre los que se quiera llevar a cabo cálculos de RMN, se probó emplear bases más altas; sin embargo, no se logró con ello mejor coincidencia con datos experimentales. A continuación se muestra un ejemplo del cálculo de uno de los compuestos modelo (Compuesto A) con varios niveles de teoría:



Compuesto Modelo A

Nivel de teoría	H ²	H ³	H ^α	C ^α
HF/3-21G(d)//HF/3-21G(d)	6.65(0.2)	7.55(0.04)	7.21(0.18)	133.0(3.3)
HF/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)	7.20(0.3)	8.28(0.7)	7.44(0.05)	154.3(18)
B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)	6.32(0.53)	7.09(0.4)	6.78(0.6)	136.1(0.1)

• Los valores en paréntesis corresponden a la diferencia con los datos experimentales (ppm).

• El método de funcionales de la densidad se aplica en el nivel de teoría B3LYP (funcional de intercambio de Becke⁹² (B3) y funcional de correlación de Lee-Yang-Parr⁹³ (LYP)) 6-31G(d) que considera correlación electrónica y funciones de polarizabilidad.

El nivel de teoría B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) es el más alto empleado; sin embargo, no proporcionó los mejores resultados con excepción del desplazamiento del C^α que solo difiere del dato experimental en 0.1 ppm.

De este modo, el nivel de teoría HF/3-21G(d) fue suficientemente eficiente para auxiliarnos en la asignación de señales en RMN.

ANEXO II.

Mecánica Molecular ^{94,95}.

Muchos de los sistemas que se analizan mediante el modelado molecular son, desafortunadamente muy grandes como para ser tratados con métodos de mecánica cuántica. La mecánica cuántica considera los electrones en los sistemas bajo estudio y aunque se ignoren algunos electrones como ocurre en los métodos semi-empíricos, para sistemas grandes sigue siendo un número importante de partículas a considerar.

La Mecánica Molecular (MM) ignora los movimientos electrónicos y calcula la energía de un sistema en función de las posiciones nucleares solamente (no puede describir formación o ruptura de enlaces). Así, La MM es utilizada invariablemente para llevar a cabo cálculos de sistemas con un número considerable de átomos como es el caso de sistemas poliméricos.

La Mecánica Molecular emplea las ecuaciones de la mecánica clásica para describir las superficies de energía potencial y propiedades físicas de las moléculas. Una molécula se describe como una colección de átomos que interaccionan entre sí y dicha interacción se representa mediante funciones analíticas simples. A esta descripción se le conoce como campo de fuerza (force field).

En algunos casos, los campos de fuerza que constituyen la Mecánica Molecular pueden proporcionar resultados tan precisos como los obtenidos con altos niveles de teoría mecánico-cuántica pero en periodos de tiempo mucho más cortos. Debido a su naturaleza, la MM no puede tratar propiedades que dependen de la distribución electrónica en una molécula. La mecánica molecular funciona gracias a la validez de una serie de consideraciones tales como la aproximación de Born-Oppenheimer⁹⁶ sin la cual sería imposible escribir la energía como función de las coordenadas nucleares.

La extrapolación de datos es un atributo clave de un campo de fuerza en MM ya que un conjunto de parámetros desarrollados y probados en un número relativamente pequeño de casos se puede aplicar a un amplio espectro de problemas diferentes. Mas aún, los parámetros desarrollados con datos de moléculas pequeñas pueden extrapolarse al estudio de moléculas tan grandes como los polímeros.

El modelo en el que se basa la MM es relativamente sencillo. Considera contribuciones como el alargamiento o acortamiento de enlaces, apertura o cerradura de ángulos y rotaciones alrededor de enlaces sencillos. Típicamente trata a los átomos como esferas y los enlaces como resortes. Las matemáticas de la deformación de un resorte (Ley de Hooke: $V_{\text{resorte}} = (1/2)K_r(r - r_0)^2$) se utilizan para describir la habilidad de los enlaces

a extenderse o acortarse, a curvarse o a rotarse. La Mecánica Molecular emplea una función analítica simple; $V(R)$, correspondiente a la energía potencial de un sistema dado, describiendo las interacciones entre un grupo de átomos definidos por sus coordenadas cartesianas R . Los átomos no enlazados (a más de dos enlaces) interactúan mediante atracciones de tipo van der Waals, repulsiones estéricas y atracciones y repulsiones electrostáticas. Todas estas propiedades son más fáciles de describir matemáticamente cuando se trata a los átomos como esferas de radios característicos.

La energía potencial total; E , de una molécula, puede describirse mediante la siguiente suma de interacciones:

$$\text{Energía} = E_{\text{alargamiento}} + E_{\text{doblamiento}} + E_{\text{torsión}} + E_{\text{interacciones no enlazantes}}$$

Los primeros tres términos se denominan interacciones enlazantes. En general, estas interacciones se consideran como un término energético que da cuenta de las desviaciones a valores estándar de longitudes de enlaces, ángulos de enlace y ángulos diedros. El último término que se refiere a interacciones no enlazantes se puede desglosar de la siguiente manera: Repulsión entre átomos muy cercanos y atracción a largo alcance mediante fuerzas de dispersión (interacciones de van der Waals) e interacciones entre cargas, dipolos y cuadrupolos (interacciones electrostáticas).

La energía absoluta de una molécula en Mecánica Molecular no tiene un significado físico intrínseco; los valores de E_{TOTAL} son útiles solo con fines comparativos entre moléculas.

En el presente trabajo, se empleó el campo de fuerza de Allinger modificado incluido en el paquete de Chem3D. Algunas modificaciones importantes son las siguientes:

- 1) Adición de un término correspondiente a la interacción carga-dipolo; 2) Adición de un término de *stretching* a la cuarta potencia; 3) Despreciación de términos electrostáticos y de van der Waals cuando éstos ya no son significativos; 4) Cálculos automáticos de sistemas pi cuando es necesario.

Dinámica Molecular⁹⁴ .

En Dinámica Molecular se generan configuraciones sucesivas de un sistema dado mediante las leyes integradas de movimiento de Newton. El resultado es una trayectoria que especifica cómo varían con el tiempo las posiciones y velocidades de las partículas de dicho sistema.

Una característica de las simulaciones de Dinámica Molecular es que la longitud de la trayectoria calculada en un tiempo razonable es varios ordenes de magnitud mas corta que cualquier proceso químico y que muchos procesos físicos que normalmente ocurren en nanosegundos o más. Esto permite estudiar propiedades que cambian dentro de intervalos cortos de tiempo tales como fluctuaciones de energía y posiciones atómicas.

Uno de modelos más simples empleados en Dinámica Molecular es el modelo de esferas rígidas⁹⁷ moviéndose a velocidad constante en línea recta entre colisión y colisión, considerando todas las colisiones perfectamente elásticas. La colisión tiene lugar cuando la separación entre los centros de las esferas es igual al diámetro de una de las esferas. En modelos mas reales de interacciones intermoleculares, la fuerza sobre cada partícula cambiará cada vez que cambie su posición o bien, cada vez que alguna partícula que interacciona con ésta, cambie su posición. Bajo la influencia de un potencial continuo, los movimientos de todas las partículas se acoplan, dando lugar a un problema de muchos cuerpos que no puede resolverse analíticamente. En tales circunstancias, las ecuaciones de movimiento se integran mediante el método de diferencias finitas⁹⁸. Este método se utiliza para generar trayectorias de dinámica molecular con modelos de potencial continuo. La idea es que la fuerza total sobre cada partícula se calcula como la suma vectorial de sus interacciones con otras partículas, en una configuración dada al tiempo t . Todos los algoritmos para integrar las ecuaciones de movimiento bajo la metodología de diferencias finitas asumen que las posiciones y propiedades dinámicas (velocidades, aceleraciones, etc.) pueden aproximarse mediante series de Taylor expandidas.

Sin embargo, quizás el método mas utilizado para integrar las ecuaciones de movimiento en dinámica molecular es el algoritmo de Verlet⁹⁹ que utiliza las posiciones y aceleraciones al tiempo t y luego considera los datos del paso anterior ($t-\delta t$) para calcular las nuevas posiciones ($t+\delta t$)

En cuanto a la elección del intervalo de tiempo en dinámica molecular, debe tenerse en mente que si éste es demasiado corto, la trayectoria cubrirá solo una parte limitada del espacio de conformaciones y, por otro lado, si es demasiado largo, la inestabilidad debida a traslapes de alta energía entre átomos puede reflejarse en el algoritmo de integración. En el caso de moléculas flexibles con enlaces flexibles, el tiempo sugerido para describir movimientos de translación, rotación, torsión y vibración no debe ser menor de 10^{-15} segundos.

La manera en que se lleva a cabo un cálculo de dinámica molecular implica el establecimiento de una configuración inicial del sistema en estudio. Esta

configuración inicial puede obtenerse a partir de datos experimentales, a partir de un modelo teórico ó a partir de una combinación de ambos.

También es necesario asignar velocidades iniciales a los átomos. Para ello, se puede llevar a cabo una selección aleatoria mediante una distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura de interés.

$$p(v_{ix}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T} \right]$$

Esta ecuación proporciona la probabilidad de que un átomo i de masa m_i tenga una velocidad v_{ix} en la dirección x a una temperatura T .

En nuestro caso, los algoritmos aplicados son los que utiliza Hyper Chem¹⁰⁰.

Así, la simulación de dinámica molecular para llevar a cabo un análisis conformacional permite encontrar rápidamente los conformeros de menor energía ya que la trayectoria que se simula es aquella de equilibración. El periodo requerido para llegar al equilibrio depende del sistema molecular en estudio. El rango sugerido es entre 5 y 100 ps para sistemas tipo proteínas.

Anexo III.

Materiales luminiscentes¹⁰¹.

Los materiales luminiscentes se pueden encontrar en muchas aplicaciones en la vida cotidiana como por ejemplo, tubos de rayos catódicos, pantallas de televisión, detectores de rayos X por nombrar solo algunos casos¹⁰².

Se conocen varios tipos de luminiscencia dependiendo de la fuente de excitación como se muestra en la siguiente tabla:

Tipo de luminiscencia	Fuente de excitación	Aplicación
Catodoluminiscencia	electrones	Monitores
Fotoluminiscencia	fotones (UV)	Lámparas fluorescentes, Plasma.
Electroluminiscencia	Campo eléctrico	LED's, Pantallas EL.
Quimioluminiscencia	Reacciones químicas	Química Analítica.
Bioluminiscencia	Reacción bioquímica	Química Analítica.
Triboluminiscencia	Energía Mecánica	

Los materiales luminiscentes se dividen en materiales inorgánicos y orgánicos. Los primeros son principalmente compuestos en estado sólido en forma de cristales de 1-10 μm de tamaño mientras que los segundos pueden ser tanto polímeros como materiales de bajo peso molecular, aplicados como películas delgadas o bien como soluciones sólidas.

Los polímeros sintéticos simples como poli(etileno) ó poli(propileno) en estado puro solo presentan absorciones de tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ en la región UV de alta energía. Tales excitaciones podrían dar lugar a reacciones fotoquímicas pero no a fenómenos de luminiscencia.

Al respecto, se han desarrollado una serie de materiales poliméricos que actúan al mismo tiempo como transportadores de carga y como películas emisoras de luz.¹⁰³ Se han sintetizado a la fecha una variedad de polímeros que cubren un rango de colores desde rojo hasta azul-verde. El polímero más representativo es el poli(p-fenilénvinileno); PPV y sus derivados, descubierto por el grupo de R. H. Friend en 1990.¹⁰⁴ Un reto importante para este tipo de materiales es su pureza que normalmente es menor que la que poseen los materiales de bajo peso molecular y lo cual

incide en el rendimiento cuántico que presentan (Rendimiento cuántico = n fotones emitidos/ n fotones absorbidos [%]). Pese a todo, los materiales poliméricos para dispositivos electroluminiscentes han avanzado de manera notable en los últimos 6 años. Algunos ejemplos son materiales flexibles electroluminiscentes¹⁰⁵ ó láseres poliméricos en estado sólido.¹⁰⁶ En general, los polímeros conjugados con alta pureza exhiben fuerte fotoluminiscencia y han sido empleados como diodos emisores de luz (LED's).¹⁰⁷ Los polímeros conjugados contienen unidades repetitivas formadas por átomos sp^2 y enlaces covalentes π en donde se presenta traslape de orbitales y deslocalización electrónica a lo largo de la cadena polimérica. Estos polímeros tienen una estructura en la que ocurre una alternancia de enlaces sencillos y dobles y, dependiendo de la naturaleza química específica del polímero, presentará características de semi-conductor ó altamente conductor. En general, la presencia de dobles y triples enlaces representa una característica esencial requerida para observar propiedades de semi-conducción y fotoluminiscencia en moléculas basadas en átomos de carbono.

Fue por ello que, pensando en materiales potencialmente aplicables en fotoluminiscencia, en el presente trabajo se diseñó un monómero que al polimerizar diera lugar a unidades insaturadas discretas. De acuerdo a los resultados obtenidos de absorción y emisión en el visible, una de las perspectivas es llevar a cabo pruebas con películas delgadas de los materiales preparados y medir entre otras cosas sus rendimientos cuánticos.

Referencias :

- 1) G. R. Newkome; C. N. Moorefield; F. Vögtle. *Dendritic Molecules- Concepts, Syntheses, Perspectives* ; Verlag Chemie : Weinheim, Germany, N.Y., **1996**.
- 2) Y. H. Kim; O. W. Webster. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4592.
- 3) Y. H. Kim. *Polym. Prepr.*, **1993**, *34*, 56.
- 4) Y. H. Kim; O. W. Webster. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5561.
- 5) Y. H. Kim. *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 764.
- 6) C. J. Hawker; R. Lee; J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4583.
- 7) R. Hanselmann; D. Hölter; H. Frey. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3790.
- 8) D. H. Bolton; K. L. Wooley. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 1890.
- 9) Y. H. Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4947.
- 10) V. R. Reichert; L. J. Mathias. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 7024.
- 11) R. Spindler; J. M. J. Fréchet. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4809.
- 12) A. Kumar, S. Ramakrishnan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1453.
- 13) P. Kambouris; C. J. Hawker. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 2717.
- 14) M. Jikei; Z. Hu; M. Kakimoto; Y. Imai. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1062.
- 15) H. Meier; M. Lehmann. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 643.
- 16) F. Morgenroth; A. J. Berresheim; M. Wagner; K. Müllen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 1139.
- 17) L. Fomina; R. Salcedo. *Polymer*, **1996**, *37*, 1723.
- 18) L. Fomina; S. Fomine; R. Salcedo; T. Ogawa. *Polym. J.*, **1996**, *28*, 1071.
- 19) L. Fomina; P. Guadarrama; S. Fomine; R. Salcedo; T. Ogawa. *Polymer*, **1998**, *39*, 2629.
- 20) R. Merrifield. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2149.
- 21) J. March. *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons. 4ta. Ed. **1992**.
- 22) a) E. M. Gordon; R. W. Barret; W. J. Dower; P. A. Fodor; M. A. Gallop. *J. Med. Chem.*, **1994**, *37*, 7307; b) R. M. J. Liskamp. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 633. c) N. K. Terrett; M. Gardner; D. W. Gordon; R. J. Kobylecki; J. Steel. *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 8135.
- 23) J. S. Fruchtel; G. Jung. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 17.
- 24) K. E. Uhrich; S. Boegeman; J. M. J. Fréchet; S. R. Turner. *Polym. Bull.* **1991**, *25*, 551.

- 25) P. Bharathi; U. Patel; T. Kawaguchi; D. J. Pesak; J. S. Moore. *Macromolecules*, **1995**, 28, 5955.
- 26) P. Bharathi; J. S. Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3391.
- 27) Ver Anexo III.
- 28) G. A. Lindsay; K. D. Singer. *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics. American Chemical Society, Washington, DC, 1995.*
- 29) P. Guadarrama; L. Fomina; V. Pankov; W. Matus; S. Fomine. *Polym. J.*, **1999**, 31, 423.
- 30) T. Schiemenz. *Chem. Ber.*, **1966**, 99, 2663.
- 31) L. Count. *Tetrahedron*, **1960**, 9, 130.
- 32) S. Wang; W. Huang. *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 2027.
- 33) J. K. Stille; K. S. Lau. *Acc. Chem. Res.*, **1977**, 10, 434.
- 34) P. Fitton; A. E. Rick. *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 28, 287.
- 35) M. F. Semmelhack; L. Ryono. *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 31, 2967.
- 36) H. A. Dieck; F. R. Heck. *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 93, 259.
- 37) J. Fauvarque; F. Pflüger. *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 208, 419.
- 38) C. Amatore; A. Jutand; A. Suárez. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9531.
- 39) B. E. Maryanoff; A. B. Reitz. *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 863.
- 40) F. Ramirez; N. B. Desai; N. McKelvie. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 1745.
- 41) K. Okuro; M. Furuune; M. Enna; M. Miura; M. Nomura. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4716.
- 42) N. Miyaura; T. Yanagai; A. Suzuki. *Synt. Commun.*, **1981**, 11, 513.
- 43) N. Miyaura; K. Yamada; H. Suginome; A. Suzuki. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 972.
- 44) M. Sato; N. Miyaura; A. Suzuki. *Chem. Lett.*, **1989**, 1405.
- 45) M. T. Reetz; G. Lohmer; R. Schwickardi. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 481.
- 46) M. S. Stephan; A. Teunissen; G. Verzijl; J. de Vries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 662.
- 47) J. P. Wolfe; R. A. Singer; B. H. Yang; S. L. Buchwald. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9550.
- 48) K. Wolinski; J. F. Hinton; P. Pulay. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8251.
- 49) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople. *Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 1995.*

- 50) G. Cuevas; E. Juaristi; A. Vela. *J. Mol. Struct.*, **1997**, 418, 231.
- 51) E. Schröder; G. Müller. *Polymer Characterization*. Hanser Publishers, Munich, Vienna, N. Y. **1989**.
- 52) A. Y. Grosberg; A. R. Khokhlov. *Statistical Physics of Macromolecules*, AIP Press. N.Y. **1994**.
- 53) M. L. Mansfield; L. I. Klushin. *Macromolecules*, **1993**, 26, 4262.
- 54) M. L. Mansfield. *Polymer*, **1994**, 35, 1827.
- 55) S. Fomine; S. Makarova; I. Volegova; E. Pastyshenko; A. Flerova; E. Teleshov. *Mendeleev Commun.*, **1992**, 54.
- 56) P. Fitton; A. E. Rick. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 287.
- 57) V. N. Tsvetkov. *Rigid-Chain Polymers*. Consultants Bureau. N.Y. **1989**.
- 58) Z. Xu; J. S. Moore. *Acta Polym.*, **1994**, 45, 83.
- 59) C. Devadoss; P. Bharathi; J. S. Moore. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1709.
- 60) G. Gustafsson; Y. Cao; G. M. Treacy; F. Klavetter; N. Colaneri; A. J. Heeger. *Nature*, **1992**, 357, 477.
- 61) B. L. Hammond; W. A. Lester Jr.; P. J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in ab initio Quantum Chemistry*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. **1994**.
- 62) M. Doi. *Introduction to Polymer Physics*. Oxford University Press Inc., N.Y. **1995**.
- 63) P. Brocorens; E. Zojer; J. Cornil; Z. Shuai; G. Leising; K. Müllen; J. L. Brédas. *Synth. Met.*, **1999**, 100, 141.
- 64) A. K. Rappé; C. J. Casewit; K. S. Colwell; W. A. Goddard III; W. M. Skiff. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10024.
- 65) U. Burkert; N. Allinger. *Molecular Mechanics*. ACS Monograph 177, *American Chemical Society*, Washington, DC, **1982**.
- 66) Chem3D. *Molecular Modeling and Analysis*. CambridgeSoft Corporation **1986-1998**.
- 67) P. George; M. Trachtman; C. W. Bock; A. M. Brett. *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **1975**, 38, 121.
- 68) M. J. S. Dewar; G. E. Zoebisch; F. E. Healy; P. J. Stewart. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3902.
- 69) J. J. P. Stewart. *J. Comp. Chem.*, **1989**, 10, 221.
- 70) J. Foresman, A. Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* 2nd edition. Gaussian Inc, Pittsburgh PA, **1996**.
- 71) A.J. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. Oxford University Press Inc., N.Y. **1996**.
- 72) S. Fomine; L. Fomina; P. Guadarrama. *Macromol. Theory Simul.*, **1999**, 8, 54.
- 73) A. M. Naylor; W. A. Goddard III. *Polym. Prepr.*, **1988**, 29, 215.

- 74) A. M. Naylor; W. A. Goddard III; G. E. Kiefer; D. A. Tomalia. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2339.
- 75) A. Topp; B. J. Bauer; J. W. Klimash; R. Spindler; D. A. Tomalia; E. J. Amis. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 7226.
- 76) R. L. Lescanec; M. Muthukumar. *Macromolecules*, **1990**, *23*, 2280.
- 77) H. Fukui. *Magn. Reson. Rev.*, **1987**, *11*, 205.
- 78) I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall Inc., **1991**.
- 79) H. Haken; H. C. Wolf.. *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*. Springer, **1994**.
- 80) R. M. Stevens; R. M. Pitzer; W. N. Lipscomb. *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 550.
- 81) H. F. Hameka. *Advanced Quantum Chemistry*, Addison-Wesley, N.Y., **1963**.
- 82) S. T. Epstein. *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 2897.
- 83) a) R. Holler; H. Lischka. *Mol. Phys.*, **1980**, *41*, 1017 y 1041; b) V. Galasso. *J. Mol. Struct.*, **1983**, *93*, 201; c) P. Lazzeretti; R. Zanasi. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 12; d) P. Lazzeretti; J. A. Tossell. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 800.
- 84) F. London. *J. Phys. Radium*, **1937**, *8*, 397.
- 85) R. Ditchfield. *Mol. Phys.*, **1974**, *27*, 789.
- 86)a) J. F. Hinton; D. L. Bennett. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *116*, 292; b) D. B. Chesnut. *Chem. Phys.*, **1986**, *110*, 415; c) D. B. Chesnut; C. K. Foley. *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 852.
- 87) M. Schindler; W. Kutzelnigg. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 1919 y *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1360.
- 88) A. E. Hansen; T. D. Bouman. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 5035 y *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 3552.
- 89) G. Cuevas; E. Juaristi; A. Vela. *J. Chem. Phys. A*, **1999**, *103*, 932.
- 90) T. A. Keith; R. F. W. Bader. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *194*, 1.
- 91) M. Dupuis; J. Rys; H. F. King. *J. Chem. Phys.*, **1976**, *65*, 111.
- 92) A. D. Becke. *Can. J. Chem.*, **1988**, *88*, 1052 y *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
- 93) C. Lee; W. Yang; R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- 94) A. R. Leach. *Molecular Modelling. Principles and Applications*. Addison Wesley Longman Limited. **1996**.
- 95) J. Bicerano. *Computational Modeling of Polymers*. Marcel Dekker, Inc. **1992**.
- 96) A. Szabo; N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Macmillan Publishing Co., Inc. **1982**.
- 97) B. J. Alder ; T. E. Wainwright. *J. Chem. Phys.*, **1957**, *27*, 1208.
- 98) A. Rahman ; F. H. Stillinger. *J. Chem. Phys.*, **1971**, *55*, 3336.
- 99) L. Verlet . *Phys. Rev.*, **1967**, *159*, 98.
- 100) HyperChem. Computational Chemistry. Hypercube, Inc., **1996**.

-
- 101) T. Jüstel; H. Nikol; C. Ronda. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 3084.
- 102) G. Blasse; B. C. Grabmeier. *Luminescent Materials*, 1^{ed}. Springer, Berlin. **1994**.
- 103) A. Kraft; A. C. Grimsdale; A. B. Holmes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 402.
- 104) J. H. Burroughes; D. C. Bradley; A. R. Brown; R. N. Marks; K. Mackay; R. H. Friend; P. L. Burn; A. B. Holmes. *Nature*, **1990**, 347, 539.
- 105) D. Braun; A. R. Brown; E. Staring; E. W. Meijer. *Synth. Met.*, **1994**, 65, 85.
- 106) N. Tessler; G. J. Denton; R. H. Friend. *Nature*, **1996**, 382, 695.
- 107) R. M. Wood. *Optical Materials*. The Institute of Materials. **1993**.