

00347 /



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“INSERCIÓN QUÍMICA DE CROMÓFOROS
LUMINISCENTES A POLIOLEFINAS”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A:
Q. SERGIO GRANADOS FÓCIL

DIRECTOR DE TESIS:
DR. DMITRI LIKHATCHEV

NOTA: APARECE UN PUNTO EN TODA LA TESIS

México, DF.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MARZO DEL 2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos:

Al Dr. Dmitri Likhatchev por ser mi guía, mi formador, mi maestro y, desde luego, mi asesor.

A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios, sugerencias y correcciones que me ayudaron a mejorar este trabajo.

Al I.Q. Miguel Angel Canseco por su ayuda en la obtención y procesamiento de los análisis termogravimétricos.

A la Q. Carmen Vázquez por su ayuda en la obtención y procesamiento de los análisis por Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y los análisis termogravimétricos (TGA).

Al Fis. Enrique Martínez por su asistencia en la obtención y procesamiento de los espectros de fluorescencia y excitación.

A los miembros del grupo de investigación en Polímeros de Alto Rendimiento del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por hacer mi estancia en el Instituto una experiencia que recordaré siempre.

A mis amigos, Sergio Barrientos, Edgar Espinosa y Octavio Ortiz por su invaluable ayuda para la realización de todos los trámites necesarios para hacer posible esta tesis.

A los Químicos 96, con quienes compartí las alegrías y angustias que implica la transición de la licenciatura al posgrado.

Al CONACYT por su apoyo financiero durante 8 meses de investigación.

A la UNAM, por ser mi segunda casa durante casi 6 años.

Al pueblo de México por hacer posible a la Universidad Nacional.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Dedicatoria:

A mis papás, quienes siempre me han apoyado en todos mis proyectos y me han ayudado a alcanzar mis sueños.

A Gina, mi motivación más grande, mi tesoro más valioso... El amor de mi vida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Indice

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 1.- Introducción	1
1.1 Colorantes tradicionales para los materiales poliméricos	1
1.2 Proceso de coloración utilizando pigmentos	3
1.3 Proceso de coloración utilizando tintes	4
1.4 Compuestos utilizado como tintes y pigmentos	4
1.5 Inconvenientes de los métodos de coloración tradicionales	6
1.6 Polimeros de alto consumo intrínsecamente coloridos	7
1.7 Polímeros intrínsecamente luminiscentes	12
1.8 Desventajas de los materiales intrínsecamente coloridos actualmente disponibles	15
1.9 Funcionalización de estructuras heterocíclicas fusionadas	17
1.10 Objetivos y metas	19
1.10.1 Sujetos de estudio	19
Capítulo 2.- Desarrollo Experimental	21
2.1 Sustancias	21
2.2 Purificación de las materias primas	23
2.2.1 1,8-diaminonaftaleno	23
2.2.2 Anhídrido succinico, anhídrido maléico y anhídrido cis-5-norbornen-endo- 2,3-dicarboxílico	24
2.2.3 Estireno	24
2.3 Síntesis de cromóforos y compuestos modelo	25
2.3.1 Síntesis de los ácidos N-(8-aminonaftil)ámicos	26
2.3.2 Ciclación de los ácidos N-(8-aminonaftil)ámicos	26

2.4 Reacciones de homopolimerización	27
2.4.1 Homopolimerización en solución	27
2.4.2 Homopolimerización en masa	28
2.5 Reacciones de copolimerización	28
2.5.1 Copolimerización en solución	28
2.5.2 Copolimerización en masa	30
2.6 Tratamiento de los copolímeros estireno-anhídrido maléico	32
2.7 Caracterización	34
2.7.1 Espectroscopia Infrarroja	34
2.7.2 Espectroscopia UV-Vis.	34
2.7.3 Resonancia Magnética Nuclear	35
2.7.4 Espectrometría de Masas	35
2.7.5 Termogravimetría	35
2.7.6 Calorimetría Diferencial de Barrido	36
2.7.7 Viscosimetría	36
2.7.8 Cromatografía de permeación en gel	35
2.7.9 Espectroscopia de emisión	35
Capítulo 3.- Resultados y Discusión	38
3.1 Síntesis de los monómeros coloridos y los compuestos modelo	39
3.1.2 Ciclación catalítica de los ácido N-(8-aminonaftil) amicos	40
3.2 Reacciones de homopolimerización	58
3.2.1 Homopolimerización de maleiperinona	58
3.2.2 Homopolimerización de norbornilenperinona	61
3.3 Modificación de poliestireno por inserción química de cromóforos	65
3.3.1 Copolimerización en solución	65
3.3.2 Copolimerización en masa	77
3.4 Efecto de la inserción del cromóforo sobre el peso molecular	93
3.5 Efecto de la inserción de los cromóforos sobre el color y las propiedades luminiscentes del poliestireno	98

3.5.1 Absorción en UV-Vis del cromóforo y el compuesto modelo.....	98
3.5.2 Absorción en UV-Vis de los copolímeros estireno-maleiperinona	99
3.5.3 Fluorescencia.....	104
3.6 Efecto de la inserción del cromóforo sobre las propiedades térmicas del PS.....	107
Capítulo 4.- Conclusiones.....	109
Referencias.....	112

Capítulo 1. Introducción

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Prácticamente todos los polímeros de interés comercial, como las fibras naturales o sintéticas y los plásticos como el polietileno o el poliestireno son incoloros. Con el objeto de aumentar su valor agregado y hacerlos útiles para aplicaciones en las que la tonalidad es un atributo importante se agregan colorantes a estos materiales.

1.1 Colorantes tradicionales para los materiales poliméricos

Existen dos tipos de colorantes utilizados comúnmente para polímeros, los tintes y los pigmentos, esta clasificación se basa en la forma en que los colorantes se incorporan al material. Los tintes son cromóforos solubles en la matriz polimérica y en general son moléculas orgánicas, mientras que los pigmentos son compuestos insolubles, que deben ser dispersados por medios físicos y pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica.

Los plásticos pueden ser coloreados usando las dos alternativas: Los tintes o los pigmentos inorgánicos u orgánicos. Los tintes deben disolverse por completo, sin dejar manchas ni turbidez alguna, mientras que los pigmentos se trituran hasta obtener partículas finas que serán dispersadas homogéneamente en el material.^{1, 2} Los polímeros que serán utilizados como fibras son coloreados usando tintes, es decir, colorantes que son solubles en la matriz polimérica

La solubilidad los colorantes depende de su compatibilidad con el plástico o fibra con el que será mezclado. En el caso de las poliolefinas no polares, como el polietileno, el polipropileno o el poliestireno, los colorantes insolubles serán los compuestos altamente

polares, mientras que los colorantes solubles serán las moléculas poco polares. De una manera semejante, los colorantes altamente polares podrán disolverse en los polímeros que contengan grupos polares como el policarbonato, los poliésteres, las poliamidas o el polimetilmetacrilato, mientras que los colorantes con baja polaridad serán insolubles en estos materiales

Los materiales termoplásticos son polimerizados completamente y después son procesados y coloreados a temperaturas cercanas o iguales a su temperatura de fusión. Algunos polímeros pueden ser retriturados y remodelados una vez que han sido coloreados, como por ejemplo, el poliestireno, el polietileno, el policloruro de vinilo (PVC), los poliacetales, los acrílicos y los nilones. En el caso de las resinas termofijas, el colorante se añade antes de que la reacción de polimerización se haya completado y esta concluye durante el proceso de moldeo del material o mediante un tratamiento catalítico. Debido a esto, el colorante suele añadirse al monómero menos reactivo, lo cual facilita una disolución o dispersión completa del tinte o el pigmento antes de entrecruzar el material. El resultado final es un polímero entrecruzado infusible y colorido que no puede ser reprocesado, tal es el caso de las resinas epóxicas, fenólicas, urea-formaldehído o melamina-formaldehído y los poliésteres termofijos

En todos los casos, el colorante puede degradarse o reaccionar con el plástico a las temperaturas de procesamiento, de manera que esta temperatura debe seleccionarse dejando un margen adecuado para no comprometer la estabilidad térmica del cromóforo.²

1.2 Proceso de coloración utilizando pigmentos

El proceso mediante el cual se dispersa un pigmento seco en un plástico fundido se lleva a cabo de la siguiente forma:² El pigmento finamente particulado se arroja sobre los gránulos de resina, utilizando un molino, una mezcladora o un extrusor para obtener una mezcla homogénea. Es importante contar con resina fundida fresca para cubrir la superficie recién colorida. Las resinas, después de la coloración, se cortan y muelen para formar pequeños cubos o gránulos que puedan extruirse o moldearse. Para asegurarse de que la dispersión es completa y el colorante es estable, la resina se somete a varios ciclos de dispersión. Una intensificación del color indica que la dispersión no es completa, mientras que una disminución en la intensidad o el brillo del color son señales de reacciones secundarias de degradación.

Actualmente la mayoría de los plásticos son coloreados utilizando concentrados. Estos concentrados son piezas cúbicas de plástico que contienen una cantidad de pigmento de 10 a 40 veces mayor a la requerida para darle el color al material. Los cubos de concentrado se mezclan con la resina sin colorear usando extrusión o moldeo. Esto evita el manejo de colorantes en polvo y ahorra espacio de almacenamiento.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.3 Proceso de coloración utilizando tintes

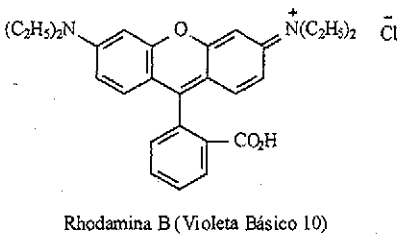
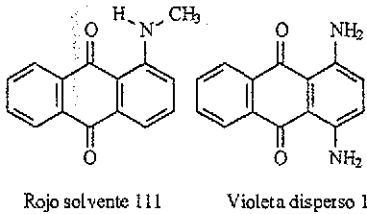
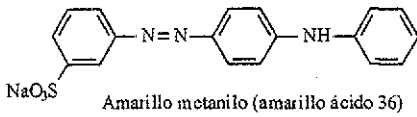
El tinte finamente particulado se mezcla con el polímero en estado fluido. Se obtiene una solución homogénea utilizando una mezcladora o un extrusor. Las resinas después de la coloración se cortan y muelen para formar pequeños cubos o gránulos que puedan extruirse o moldearse. Para asegurarse de que la disolución es completa y el colorante es estable, la resina se somete a varios ciclos de mezcla o extrusión. Una intensificación del color indica una disolución incompleta, mientras que una disminución en la intensidad o el brillo del color son señales de reacciones de degradación.

1.4 Compuestos utilizados como tintes y pigmentos

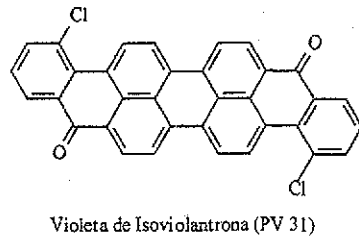
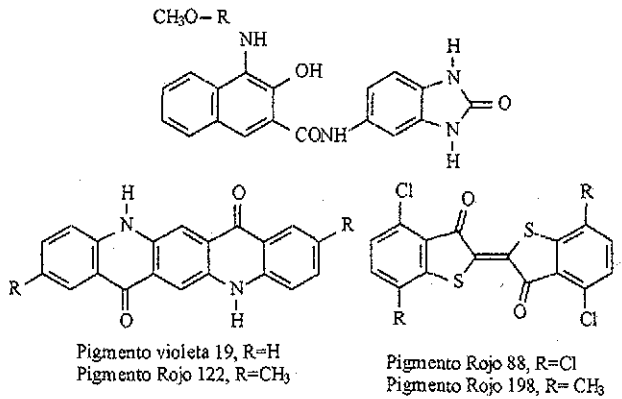
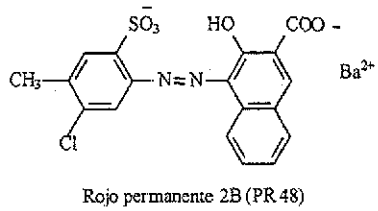
Los compuestos utilizados para impartir color deben cumplir con diversos requisitos, en primer lugar deben ser moléculas intensamente coloridas con altos coeficientes de extinción, lo cual permite utilizar cantidades pequeñas. Además deben ser moléculas térmica y químicamente estables, con poca tendencia a sublimar y lo más compatibles posible con la matriz polimérica. Las estructuras que cumplen con estos requisitos son compuestos aromáticos altamente conjugados que generalmente poseen grupos azo o amina en sus estructuras, así como estructuras heterocíclicas fusionadas. En la tabla 1 se muestran algunos ejemplos de las estructuras más comúnmente utilizadas como tintes y pigmentos.²

Tabla 1. Estructura de algunos tintes y pigmentos orgánicos comunes.

Tintes



Pigmentos



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5 Inconvenientes de los métodos de coloración tradicionales

Las técnicas de coloración existentes, aunque útiles, presentan ciertas desventajas que pueden complicar o limitar su utilización en algunos casos:

Los tintes o pigmentos se degradan y/o reaccionan con el polímero durante el procesamiento. Esto limita el uso de algunos colorantes para teñir o pigmentar ciertos materiales, ya que deben seleccionarse de manera que la temperatura de procesamiento del polímero no comprometa su estabilidad térmica o favorezca reacciones secundarias del colorante con el polímero.

La molécula de cromóforo utilizada para teñir o pigmentar puede difundir fuera de la matriz polimérica, haciendo que el material pierda intensidad o brillo en el color.

Muchos de los colorantes que se utilizan son compuestos tóxicos, así que debe tenerse especial cuidado con aquellos que tiendan a sublimar durante el procesamiento. El manejo de polvos implica un riesgo de absorción y/o ingestión del compuesto así que su uso se ha minimizado lo más posible. En el caso de los empaques para alimentos o cosméticos, debe demostrarse mediante una serie elaborada de pruebas de extracción que los colorantes no migran hacia la comida o el maquillaje. Sólo algunos pigmentos inorgánicos como el dióxido de titanio (blanco), los óxidos de hierro (negro, rojo, amarillo y café) y el aluminosilicato de sodio (azul ultramarino) cumplen con este requisito. Una cantidad muy limitada de pigmentos pueden usarse en la industria farmacéutica o cosmética

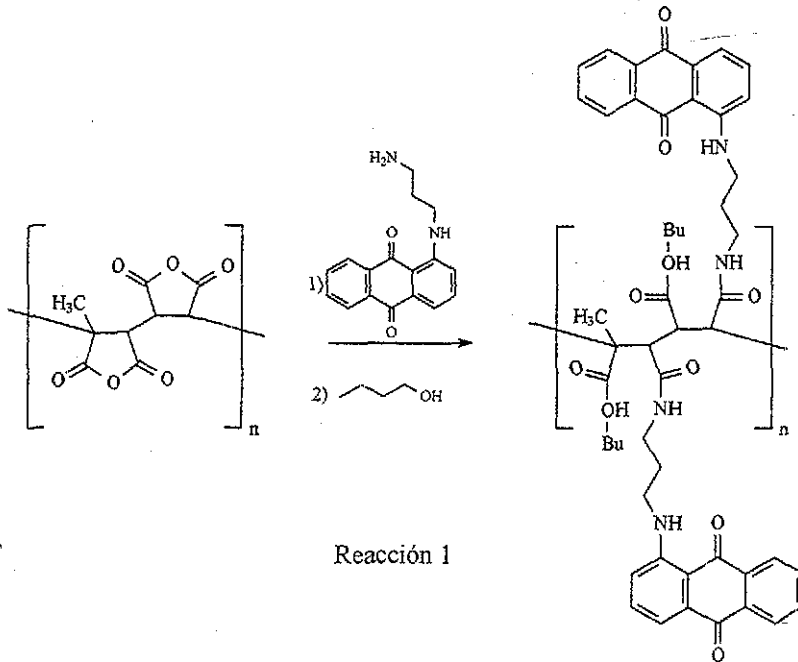
y muy pocos tintes son permitidos en la industria alimenticia.² Sin embargo, estos tintes tienen una estructura que, además de hacerlos poco tóxicos, los hace especialmente susceptibles a la degradación térmica durante el procesamiento final del material.

Una manera en la que pueden resolverse la mayoría de los inconvenientes inherentes a las técnicas de coloración tradicionales consiste en incorporar el cromóforo a la cadena del polímero durante la polimerización o mediante un tratamiento posterior. Este enfoque elimina el riesgo de migración, extracción y lavado del colorante y en algunos casos aumenta la resistencia térmica de los cromóforos.¹

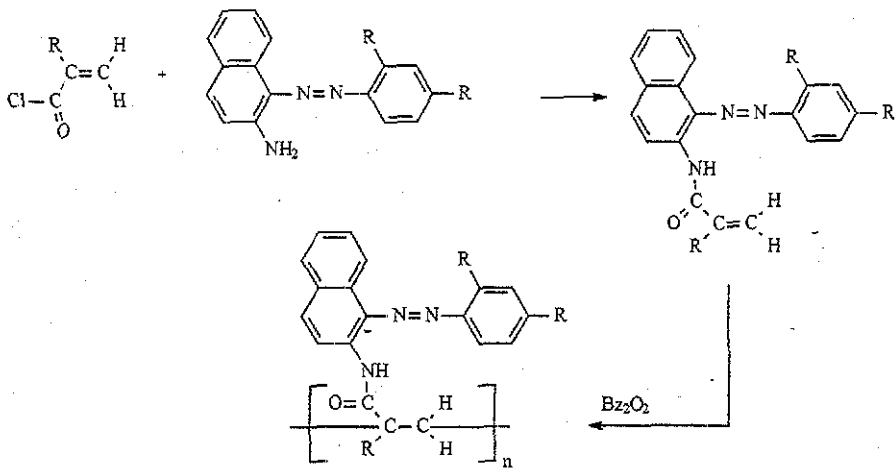
1.6 Polímeros de alto consumo intrínsecamente coloridos

La posibilidad de obtener polímeros de alto consumo inherentemente coloridos se ha venido estudiando desde mediados de los años 60, estos materiales no presentan las desventajas típicas de los polímeros teñidos o pigmentados y pueden ser utilizados en las industrias cosmética y alimenticia. Los primeros polímeros intrínsecamente coloridos que se sintetizaron con el objeto de ser aplicados en la industria fueron patentados entre 1967 y 1969,³⁻⁹ en estos primeros intentos se utilizaron 3 métodos distintos para incorporar el cromóforo en la cadena polimérica:

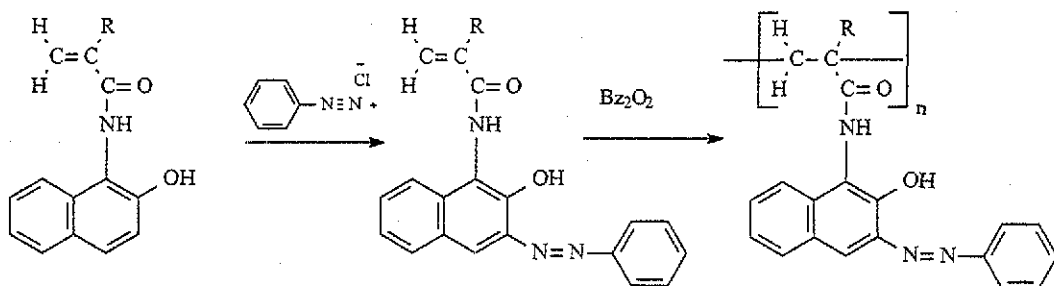
- La amidación y esterificación de grupos carbonilo de algún copolímero con grupos amina en algún cromóforo,³⁻⁶ ver reacción 1.



- La amidación de derivados del ácido acrílico con tintes de tipo azo y su posterior polimerización,⁸ ver reacción 2.



- El acoplamiento, mediante sales diazonio, de derivados acrílicos aminados con 2-hidroxinaftaleno,^{7,9} ver reacción 3:

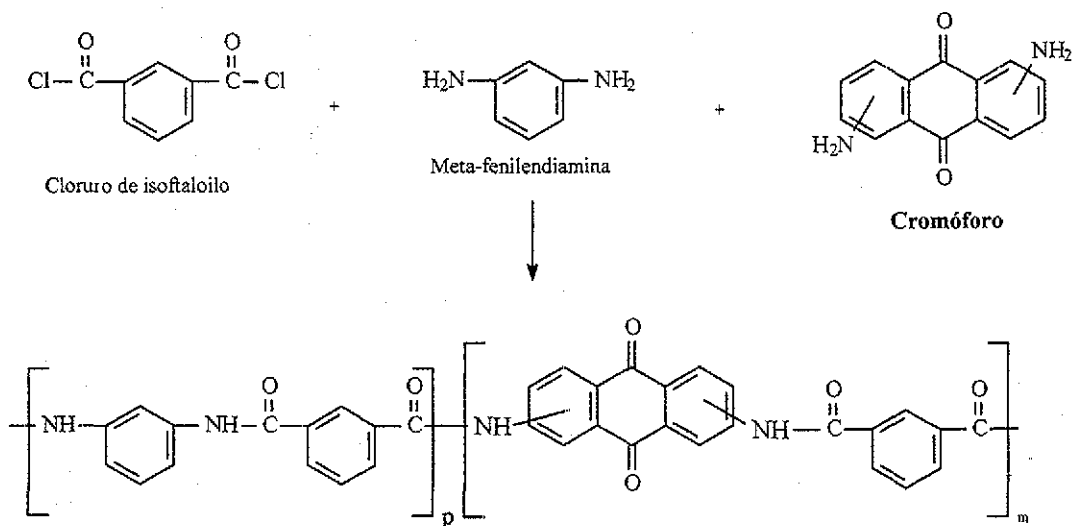


Reacción 3

La incorporación del cromóforo a una cadena polimérica disminuye dramáticamente la toxicidad de los colorantes, comparada con la toxicidad de las formas libres de estas moléculas. Dicha disminución permitió que estos materiales fueran utilizados en aplicaciones cosméticas, como la fabricación de barnices para uñas^{4,5} y lociones fijadoras para el pelo,^{3,6} y en la industria de alimentos^{8,9}. Este enfoque también podría resultar útil para la coloración de fibras, las telas hechas a partir de materiales intrínsecamente coloridos han resultado ser más resistentes a los solventes y han logrado mantener mejor su tono original después de exposiciones prolongadas a la luz.¹ Algunos polímeros intrínsecamente coloridos solubles en agua han sido ampliamente utilizados para la identificación de fibras textiles durante su procesamiento. Cada tipo de fibra textil se tiñe de algún color específico que facilite su identificación y separación durante las etapas del proceso en las que podría confundirse con otro material. Una vez que ya no existe el riesgo de que las fibras sean confundidas accidentalmente, el colorante identificador se elimina y el material recupera su

color original. Estos tintes poliméricos, en contraste con los tintes tradicionales, no penetran más allá de la superficie de la fibra y, por lo tanto, son fácilmente removidos de la fibra una vez que han cumplido su función.

A partir de los últimos años de la década de los 60 comenzaron a incorporarse moléculas coloridas, cromóforos, a las cadenas poliméricas mediante su utilización como monómeros en reacciones de policondensación para la obtención de poliamidas^{10, 11} Los materiales obtenidos por estas rutas eran potencialmente utilizables para la fabricación de películas y fibras. Una reacción típica para este tipo de enfoque, publicada por Barashkov en 1993,¹³ se muestra en la reacción 4

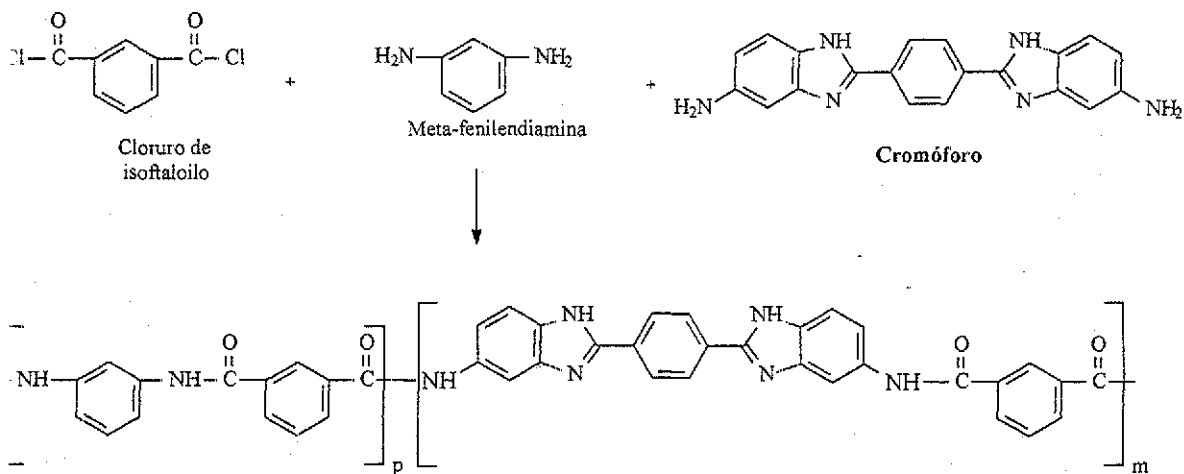


Reaccion 4

El principal inconveniente en este tipo de reacciones es la diferencia de reactividad que puede haber entre los monómeros tradicionales y el cromóforo utilizado durante la

policondensación.¹³ Esta diferencia de reactividad puede provocar que la molécula colorida no participe en la copolicondensación o sólo reaccione parcialmente, esto rompe el balance estequiométrico del sistema, haciendo que el peso molecular del polímero disminuya. La diferencia de reactividad de los monómeros provoca también que la cantidad incorporada del cromóforo no sea representativa de las cantidades de reactivos adicionadas, lo cual dificulta el control sobre el contenido de colorante en la macromolécula.

El inconveniente de la diferencia de reactividad fue superado cambiando el tipo de monómeros utilizados para colorear las poliamidas por diaminas que contienen grupos bencimidazol o benzoxazol.¹⁵ Este tipo de diaminas tienen una reactividad comparable a la de los monómeros utilizados tradicionalmente en la síntesis de poliamidas y poliésteres¹⁶.¹⁷ Las diaminas con este tipo de grupos han sido utilizadas exitosamente para sintetizar poliamidas coloridas y luminiscentes de alto peso molecular y una cantidad controlada de cromóforo incorporado en la cadena. Una ruta típica para obtener poliamidas coloridas utilizando diaminas con bencimidazol o benzoxazol se presenta en la reacción 5.



Reaccion 5

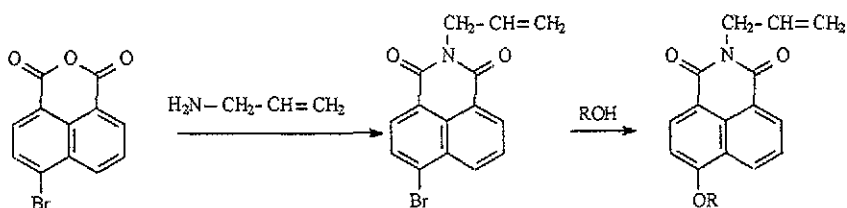
1.7 Polímeros intrínsecamente luminiscentes

En años recientes¹⁵⁻²⁵ la luminiscencia, además del color intrínseco, se ha convertido en una de las propiedades más atractivas de los polímeros que contienen cromóforos en sus cadenas. La luminiscencia es la emisión de luz originada por la absorción de cualquier tipo de energía que no sea de origen térmico. En el caso específico de los polímeros, existen dos clases específicas de luminiscencia que resultan de interés para su uso práctico: La fluorescencia, que es la emisión de luz provocada por la absorción de radiación electromagnética y la electroluminiscencia que se puede entender como la emisión de luz debido a la aplicación de un campo eléctrico.

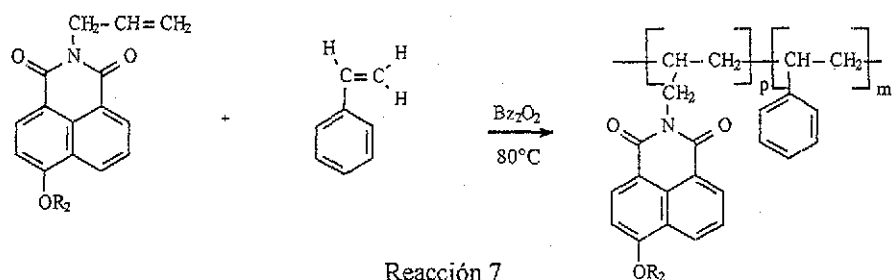
La posibilidad de obtener macromoléculas intrínsecamente luminiscentes abre una amplia gama de aplicaciones para estos materiales.¹⁵⁻²⁵ Entre las aplicaciones propuestas para estos materiales se encuentran su utilización para fabricar diodos emisores de luz,^{15, 22} agentes blanqueadores y abrillantadores,²⁰⁻²⁴ aditivos fluorescentes para cristales líquidos,^{19, 21} su aplicación en la industria optoelectrónica en láseres modulables, amplificadores, fibras ópticas, comunicaciones ópticas, fotónica, medicina, espectroscopia óptica y equipos de visualización.²² Los métodos de síntesis utilizados para generar los monómeros luminiscentes e incorporarlos a las cadenas poliméricas son similares a los que se utilizan para la obtención de materiales intrínsecamente coloridos. Sin embargo, se observa una fuerte tendencia a utilizar imidas, que son moléculas de tipo heteroaromático, como grupos fluorescentes o luminóforos.^{15, 19, 20, 21, 23-25} La selección de este tipo de moléculas como luminóforos se debe a su buena resistencia térmica y química, así como a su propiedades ópticas y su fotoestabilidad. Existe, además, la posibilidad de agregar

grupos funcionales a estas imidas para controlar las frecuencias a las que absorberán y emitirán energía. Los monómeros fluorescentes obtenidos a partir de moléculas heterocíclicas tipo imida contienen un grupo lateral con un doble enlace que puede reaccionar con monómeros como el estireno o los derivados del ácido acrílico para formar polímeros coloridos^{24, 25} o fluorescentes¹⁹⁻²⁵. Uno de los métodos típicos para la síntesis de cromóforos a partir de imidas se presenta en la reacción 6, mientras que los métodos típicos de copolimerización con estireno y monómeros acrílicos se presentan en las reacciones 7 y

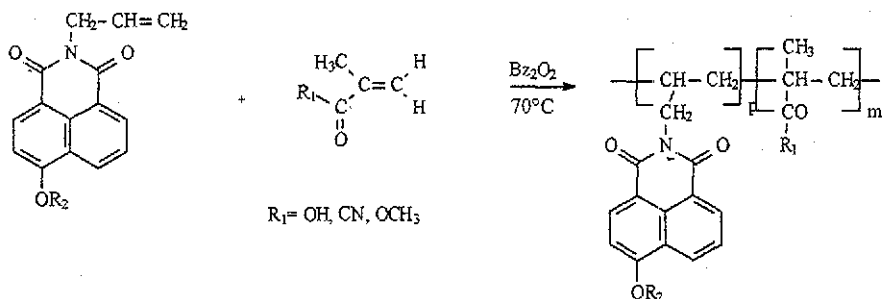
8



Reacción 6



Reacción 7



Reacción 8

Los polímeros obtenidos de esta forma presentan ambas propiedades, coloración y fluorescencia, dependiendo del sustituyente presente en el anillo naftalénico de la imida. El futuro de estas investigaciones se centra en la búsqueda de cromóforos capaces de dar al polímero otros colores tanto por absorción como por emisión de luz

En general solo una de las dos propiedades, coloración o luminiscencia, es esencial para que el material pueda ser utilizado y el factor que determina cuál de las dos características será indispensable es la aplicación específica a la que se destinará el polímero final. En el caso de los materiales que presentan ambas características, las aplicaciones en las que podrán ser utilizados deben poder tolerar el que el polímero presente las dos propiedades. Un ejemplo de una aplicación en la que la coloración intrínseca podría interferir con la fluorescencia del material es la utilización de estos polímeros en la industria optoelectrónica. Los equipos de visualización o los sensores fotosensibles algunas veces requieren membranas flexibles fluorescentes que sean transparentes.²⁴

La estructura del cromóforo es la que determina si el polímero presentara coloración y fluorescencia al mismo tiempo o solo una de las dos propiedades. El comportamiento del cromóforo una vez que ha sido incluido en la cadena polimérica puede predecirse utilizando compuestos modelo¹⁹⁻²⁴ que simulen el ambiente químico del cromóforo (o luminóforo si es el caso) cuando forma parte del polímero.

La posibilidad de sintetizar polímeros con una coloración o fluorescencia intrínseca implica un gran número de aplicaciones potenciales para estos materiales.^{3-6, 8, 9, 15-25} Esto crea la necesidad de nuevas propuestas que permitan ampliar el número y variedad de polímeros disponibles, así como la superación de algunos inconvenientes inherentes a los materiales actualmente utilizables.

1.8 Desventajas de los materiales intrínsecamente coloridos actualmente disponibles

La mayoría de las técnicas utilizadas inicialmente para incorporar el cromóforo a la cadena polimérica consistían en crear enlaces de tipo éster o de tipo amida entre el compuesto colorido y el polímero, ver reacciones 1-3.³⁻⁹ El cromóforo se integra entonces al polímero como grupo lateral y es susceptible a desprenderse del material por ruptura del enlace éster o amida, lo cuál provoca que el color del producto vaya perdiendo intensidad y brillo debido a su exposición a la luz y a la humedad. Los cromóforos utilizados en la mayoría de los casos son moléculas relativamente complejas cuyos métodos de síntesis requieren de múltiples pasos, lo cuál complica su utilización a gran escala.

En los últimos años, la manera de incorporar el cromóforo ha evolucionado y en general, los métodos utilizados actualmente crean enlaces más estables a la degradación por hidrólisis, termólisis o fotólisis, ver reacciones 6-8.^{15, 19-25} Estos nuevos enfoques disminuyen el problema de la degradación por envejecimiento, pero utilizan también moléculas grandes y complejas.

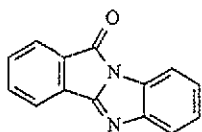
El tamaño y la complejidad de los cromóforos utilizados para este tipo de síntesis se deben a la necesidad de generar una molécula capaz de presentar transiciones electrónicas en la parte visible y ultravioleta cercana del espectro electromagnético. Estas transiciones le permiten a la molécula absorber o emitir radiación electromagnética en la región visible del espectro electromagnético, haciéndolas intensamente coloridas o fluorescentes. La manera más común de obtener moléculas que cumplan con estos requisitos consiste en sintetizar estructuras heterocíclicas altamente conjugadas, características que suelen convertir a los cromóforos en moléculas grandes y complicadas.

Con el objeto de ser viables y atractivas, las nuevas propuestas para la obtención de polímeros intrínsecamente coloridos y/o luminiscentes deberán eliminar los inconvenientes de termo y fotolabilidad de los cromóforos o luminóforos y, a la vez, simplificar las rutas de síntesis y estructuras de los mismos.

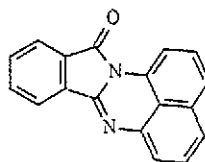
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1.9 Funcionalización de estructuras heterocíclicas fusionadas

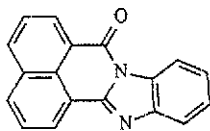
Las estructuras heterocíclicas fusionadas como el 1,2-Benzoilbenzimidazol, **I**, Ftaloperinona, **II**, Naftoilbenzimidazol, **III** y Naftaloperinona, **IV** son compuestos coloridos altamente conjugados que se utilizan como colorantes para fibras desde 1924.²⁵⁻²⁹ Además de su intensa coloración, su alta estabilidad térmica y química los hizo atractivos para su utilización como colorantes en la industria textil.

**I**

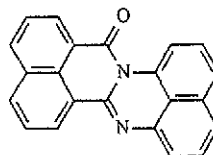
1,2-benzoilbenzimidazol

**II**

Ftaloperinona

**III**

Naftoilbenzimidazol

**IV**

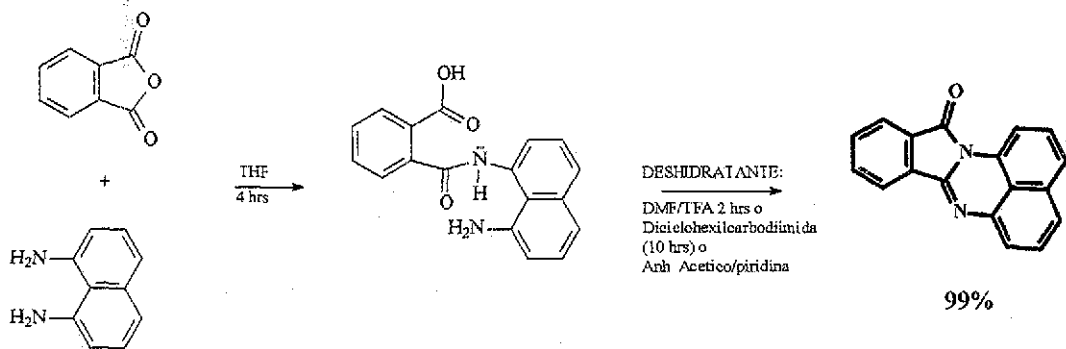
Naftaloperinona

Una de estas estructuras, el naftoilbenzimidazol (**III**) se utiliza como pigmento para polímeros en la industria automotriz.¹ Estas moléculas son térmica y químicamente más estables que las imidas correspondientes,^{30, 31} lo cual hace atractiva la posibilidad de incorporar este tipo de compuestos a las cadenas poliméricas para darles coloración y/o luminiscencia intrínsecas. Para insertar estos compuestos en las cadenas de los materiales poliméricos es necesario incorporar en estos cromóforos algunos grupos funcionales que les permitan ser copolimerizados o insertados en los polímeros de alto consumo. La ruta de

síntesis tradicional de estos compuestos consiste hacer reaccionar cantidades estequiométricas del anhídrido y la diamina aromática correspondientes en un reflujo de ácido acético (118°C) durante 2 horas²⁹ Estas condiciones de reacción moderadamente violentas complican la funcionalización de los cromóforos. Sin embargo, recientemente^{32, 33} se desarrolló una nueva ruta de síntesis para estas estructuras que permite sintetizarlas a temperatura ambiente en condiciones menos agresivas. Ver reacción 9.

Este método de síntesis implica la condensación del anhídrido y la diamina correspondientes para formar un intermediario de tipo ácido N-(aminonafil)ámico, ver reacción 9 Este intermediario será ciclado catalíticamente, por acción de la dicitclohexilurea o de la mezcla anhídrido acético/piridina, para formar la estructura final,

Ftaloperinona, II



Reacción 9

El nuevo enfoque sintético hará posible obtener nuevos compuestos con el mismo sistema de anillos heterocíclicos fusionados, pero con una mayor variedad de grupos funcionales en la misma molécula, entre ellos, dobles enlaces potencialmente polimerizables.

1.10 Objetivos y Metas

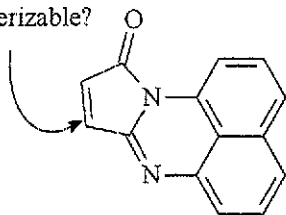
El objetivo general de este trabajo es evaluar la posibilidad de modificar poliolefinas mediante la inserción química de nuevos cromóforos heterocíclicos fusionados para la obtención de polímeros intrínsecamente coloridos o fluorescentes.

1.10.1 Sujetos de estudio

La poliolefina que se utilizará como polímero de prueba para este nuevo enfoque es el poliestireno, este material resulta atractivo debido a la facilidad de manipulación y purificación de su monómero y a la disponibilidad de información con respecto al polímero sin modificar. Además de estas características, el poliestireno resulta atractivo como sujeto de estudio porque su copolimerización puede realizarse en condiciones relativamente suaves y no requiere infraestructura complicada.

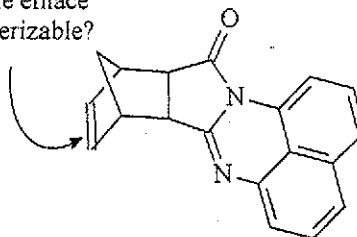
Los cromóforos utilizados para esta evaluación serán derivados de la ftaloperinona en los que se ha sustituido uno de los anillos aromáticos por estructuras que contienen un doble enlace potencialmente copolimerizable con otros compuestos insaturados

¿Doble enlace
polimerizable?



Maleiperinona

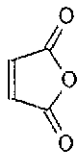
¿Doble enlace
polimerizable?



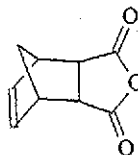
Norbonilenperinona

Para cumplir con el objetivo general de este estudio se han planteado las siguientes metas:

a) Sintetizar y caracterizar nuevos cromóforos que contengan dobles enlaces potencialmente polimerizables a partir de 1,8 diaminonaftaleno y anhídrido maléico, **V**, o anhídrido cis-5-norbornen-endo-2,3-dicarboxílico, **VI**.

**V**

Anhídrido Maléico

**VI**

Anhídrido cis-5-norbornen-endo-2,3-dicarboxílico

b) Evaluar la posibilidad de copolimerizar con estireno los cromóforos obtenidos a partir de **V** y **VI**.

d) Encontrar las condiciones óptimas para la reacción de copolimerización que permitan maximizar la conversión y el peso molecular.

e) Estudiar el efecto que tiene la incorporación de los cromóforos sobre las propiedades físicas, térmicas, ópticas y químicas de los materiales obtenidos.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

2.1 Sustancias

Todas las sustancias, con excepción de la Piridina y el anhídrido acético adquiridas de Baker Chemical Co , se obtuvieron de la compañía Aldrich Chemical Co.

El 1,8-diaminonaftaleno, el estireno y todos los anhídridos y fueron purificados antes de utilizarse. Los disolventes y los deshidratantes se usaron tal y como se recibieron de los proveedores. En la tabla 2.1 pueden verse las especificaciones de todos los reactivos utilizados.

Tabla 2.1 Especificaciones de las materias primas

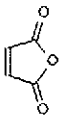
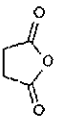
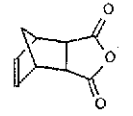
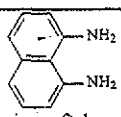

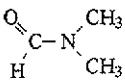

Sustancia	Pureza	Punto de fusión antes de la purificación (°C)	Punto de fusión después de la purificación (°C)
 Anhídrido maléico	99%	54-56	56
 Anhídrido succínico	98%	118-119	120-121
 Anhídrido cis-5-norbornen-endo-2,3-dicarboxílico	95%	164-166	166-167
 1,8-diaminonaftaleno	99%	60-63	65.8-67.2

Tabla 2.1 Especificaciones de las materias primas (continuación)

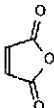
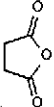
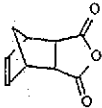
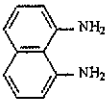
Disolventes		
Sustancia	Pureza	Proveedor
$\text{CH}_3\text{-OH}$ Metanol	99.8% R.A	Aldrich Chem. Co
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Etanol	Industrial	Reasol.
 Tetrahidrofurano (THF)	99.9% HPLC	Aldrich Chem. Co.
 N,N-dimetilformamida (DMF)	99.8% Anhidro	Aldrich Chem. Co.
 Piridina	99.9%	Baker Chem. Co
Agentes deshidratantes		
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ Anhídrido acético	99.1%	Baker Chem. Co.

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

2.2 Purificación de las materias primas

En la tabla 2.2 se presenta los puntos de fusión de las materias primas antes y después de su purificación.

Tabla 2.2 Puntos de fusión de las materias primas

Sustancia	Pureza	Punto de fusión antes de la purificación (°C)	Punto de fusión después de la purificación (°C)
 Anhídrido maléico	99%	54-56	56
 Anhídrido succínico	98%	118-119	120-121
 Anhídrido cis-5-norborneno-endo-2,3-dicarboxílico	95%	164-166	166-167
 1,8-diaminonaftaleno	99%	60-63	65 8-67 2

2.2.1. 1,8-Diaminonaftaleno

La purificación de esta diamina se llevó a cabo por recristalización de metanol de la siguiente manera. Una mezcla de 1,8-diaminonaftaleno (10% peso/volumen) y metanol se mantuvo a 55°C hasta que toda la diamina se disolvió. La solución resultante, aún caliente,

se filtró, utilizando un embudo de filtración rápida, para eliminar todas las impurezas insolubles. Una vez filtrada, la solución madre se dejó enfriar para favorecer la cristalización del compuesto de interés.

2.2.2. Anhídrido succínico, anhídrido maléico y anhídrido cis-5-norbornen-endo-2,3-dicarboxílico

La purificación de los anhídridos se llevó a cabo por medio de sublimación a presión reducida. El polvo seco se introdujo en un sublimador equipado con un condensador enfriado con nitrógeno líquido, el interior del sistema se evacuó hasta tener una presión de 6×10^{-4} torr y se calentó a una temperatura entre 10 y 20°C por debajo de su temperatura de fusión. Una vez que se hubo acumulado una buena cantidad del anhídrido en el condensador, el polvo se sacó del sublimador y se almacenó en ampollitas de vidrio que posteriormente fueron evacuadas para evitar la hidrólisis del compuesto purificado.

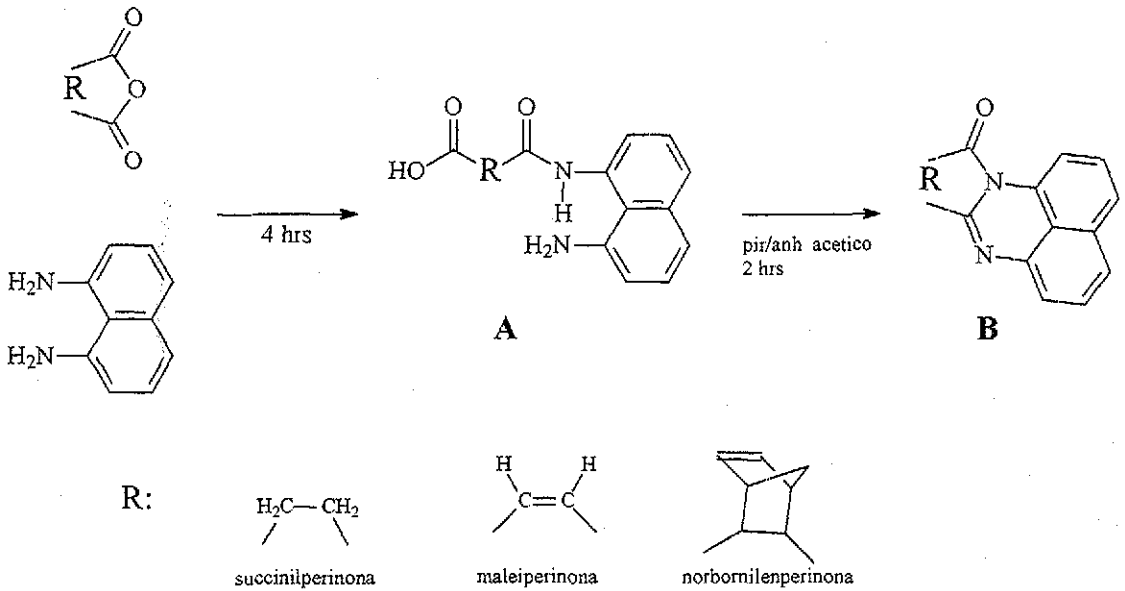
2.2.3. Estireno

Generalmente los monómeros que pueden polimerizarse vía radicales libres como el estireno se venden con algún inhibidor quinónico para evitar una polimerización parcial durante su almacenamiento. El estireno utilizado fue previamente destilado a presión reducida para eliminar el inhibidor cualquier otra impureza presente. El estireno una vez destilado se almacena en frascos de vidrio color ámbar en un refrigerador a 5 °C

Las demás sustancias se utilizaron tal y como se recibieron del proveedor. En la tabla 2.2 se muestran las especificaciones para los disolventes y los deshidratantes utilizados.

2.3 Síntesis de Cromóforos y Compuestos Modelo

Los monómeros heterocíclicos fusionados, maleiperinona y norbornilenperinona, así como el compuesto modelo, succinilperinona, se obtuvieron según el siguiente método general de síntesis, ver esquema 2.1:



Esquema 2.1

2.3.1 Síntesis de los ácidos *N*-(8-aminonaftil) amicos

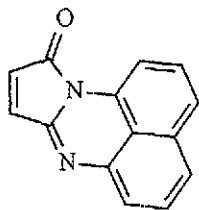
Estos intermediarios, mostrados como la estructura A en el esquema 1, se obtuvieron de la siguiente manera.

A una solución en THF de 1,8 diaminonaftaleno se le agregó una cantidad equimolar del dianhídrido correspondiente, la solución resultante se agitó por cuatro horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se obtuvo un precipitado color café (anhídrido maléico) o beige (anhídridos succínico y cis-5-norbornen-endo-2,3-dicarboxílico) el cual se filtró y lavó varias veces con THF para eliminar los restos de materias primas sin reaccionar. Después de filtrado, el producto se secó hasta peso constante para su posterior caracterización (FT-IR, RMN y UV-Vis) y utilización en el segundo paso de la síntesis.

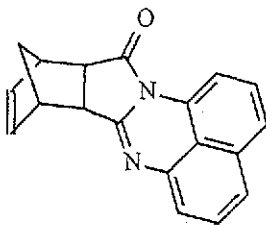
2.3.2 Ciclación de los ácidos *N*-(8-aminonaftil) amicos

Los precipitados obtenidos de las reacciones de condensación se suspendieron en DMF para formar una suspensión que contiene 10% en peso del intermediario de tipo ácido *N*-(8-aminonaftil) amico, ver estructura A en el esquema 1. A esta suspensión se le agregó un volumen igual al de DMF de una mezcla 50/50 de piridina/anhídrido acético. La mezcla de reacción se agitó por 2 horas y al término de este tiempo se agregó agua para precipitar completamente el producto resultante. Los productos obtenidos fueron precipitados de color rojo intenso para el caso del compuesto a partir de anhídrido maléico y color verde olivo para los compuestos a partir de anhídrido succínico y anhídrido cis-5-norbornen-endo-2,3-dicarboxílico. Los precipitados se filtraron, se secaron hasta peso constante y se purificaron por recristalización de etanol para su posterior caracterización por Punto de

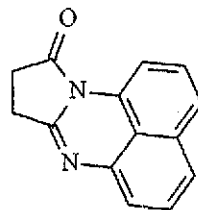
fusión, FT-IR, UV-Vis, RMN, DSC, TGA y Espectrometría de masas. En la figura 1 pueden verse las estructuras de la maleiperinona, **VII**, norbornilenperinona, **VIII**, y la succinilperinona, **IX**

**VII**

Maleiperinona

**VIII**

Norbornilenperinona

**IX**

Succinilperinona

2.4 Reacciones de homopolimerización

Para evaluar la posibilidad de homopolimerizar la maleiperinona y la norbornilenperinona, se utilizaron dos métodos distintos: Polimerización en solución de benceno y polimerización en masa.

2.4.1 Homopolimerización en solución

Se preparó una solución de maleiperinona, **VII**, o norbornilenperinona, **VIII**, en benceno con una concentración de 10% en peso y se le adicionó 0.1% en mol de peróxido de benzoilo como iniciador. La mezcla de reacción se agitó en un baño de aceite a 80°C durante 24 horas. Al término del tiempo de reacción, el producto se precipitó vaciándolo en metanol frío y se reprecipitó de metanol 3 veces para eliminar las materias primas residuales. Los compuestos aislados fueron caracterizados por FT-IR, UV-Vis, Análisis

termogravimétrico, Calorimetría diferencial de barrido, Cromatografía de permeación en gel y Viscosimetría

2.4.2 Homopolimerización en masa

En una ampolleta de vidrio se introdujeron maleiperinona o norbornilenperinona y 0.01% en mol de peróxido de benzoilo. La ampolleta se evacuó para eliminar todo el oxígeno y posteriormente se llenó de nitrógeno. El sistema se calentó a 150°C durante 4 horas. Al término del tiempo de reacción, el sólido resultante se disolvió en THF y se reprecipitó en metanol para su posterior caracterización por FT-IR, UV-Vis, Análisis termogravimétrico, Calorimetría diferencial de barrido, Cromatografía de permeación en gel y Viscosimetría.

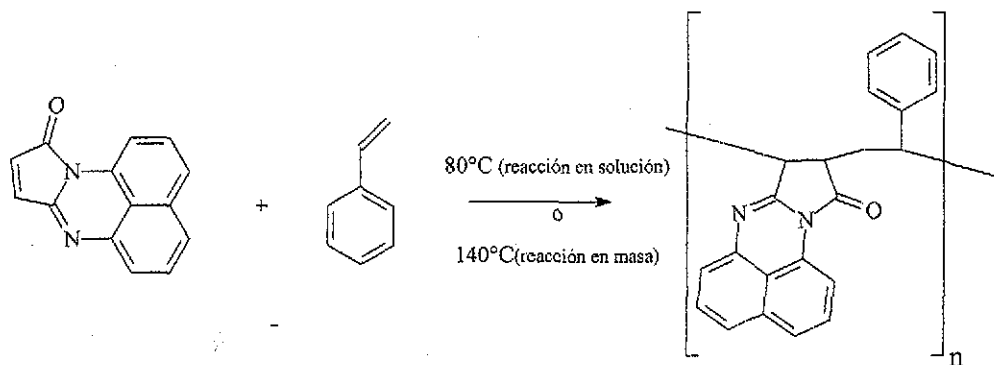
2.5 Reacciones de copolimerización

Para obtener los copolímeros estireno-maleiperinona y estireno-norbornilenperinona y estireno-anhídrido maléico se utilizaron dos métodos: copolimerización en masa y copolimerización en solución de benceno, en ambos casos se utilizó peróxido de benzoilo como iniciador.

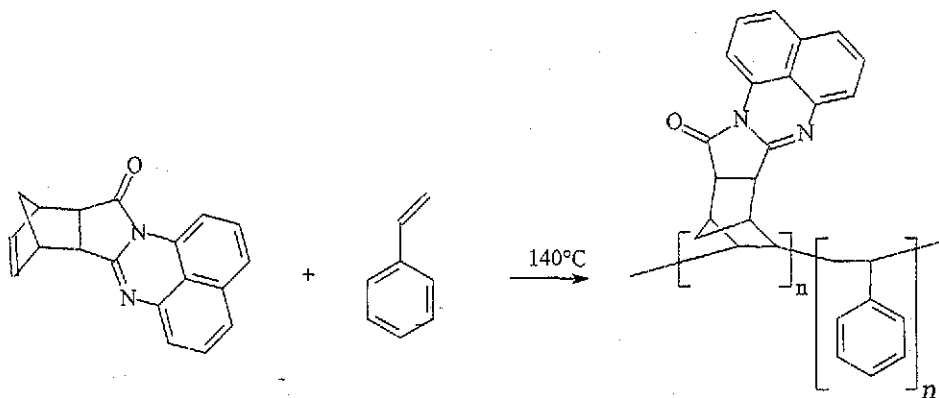
2.5.1 Copolimerización en solución

En un matraz bola de 100ml se disolvió la cantidad necesaria de maleiperinona o norbornilenperinona, según la composición deseada, en 50ml de benceno y se le agregó la cantidad adecuada de estireno. A la mezcla de reacción se le agregó 0.01% en mol de peróxido de benzoilo como iniciador y se agitó en un baño de aceite a 80°C durante 10

horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el producto obtenido se reprecipitó 4 veces de metanol para eliminar los monómeros sin reaccionar. Los copolímeros obtenidos de esta forma fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja y UV-Vis, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y viscosimetría. Las reacciones descritas se ilustran en las reacciones 2.1 y 2.2.



Reacción 2.1



Reacción 2.2

2.5.2 Copolimerización en masa

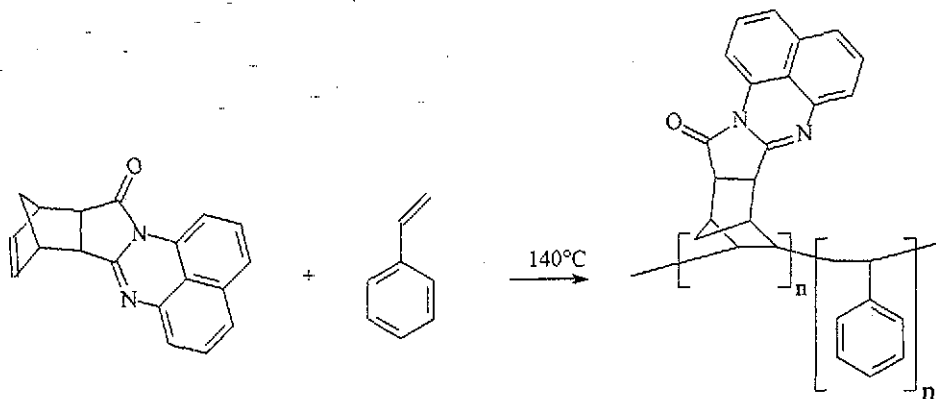
En un matraz bola de 100ml se pesó la cantidad necesaria de maleiperinona o norbornilenperinona, según la composición deseada y se le agregó la cantidad adecuada de estireno. A la mezcla de reacción se le agregó 0.01% en mol de peróxido de benzoilo como iniciador y se agitó en un baño de aceite a 140°C durante 12 horas. En el caso de los copolímeros de anhídrido maléico y estireno se utilizó una temperatura de 90°C y un tiempo reacción de 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción el producto obtenido se disolvió en THF y se reprecipitó 4 veces de metanol para eliminar los monómeros que no reaccionaron. Los copolímeros obtenidos de esta forma fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja y UV-Vis, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y viscosimetría. En la tabla 1 se muestran las cantidades de monómeros utilizadas para obtener de 10g de copolímeros estireno-maleiperinona con diversas composiciones.

Tabla 2.3 cantidades de estireno y maleiperinona utilizadas en la síntesis de 10g de copolímero

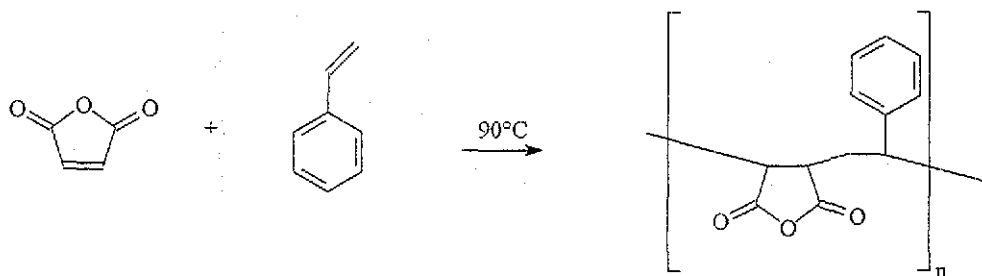
Composición estireno-maleiperinona	Estireno (g)	Maleiperinona (g)
98/2	9.58	0.4138
96.5/3.5	9.2874	0.7090
95/5	8.95	1.05
92.5/7.5	8.4997	1.4578
87.7/12.3	8.4324	2.5376

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las copolimerizaciones descritas se ilustran en las reacciones 2.1, 2.3 y 2.4



Reacción 2.3



Reacción 2.4

2.6 Tratamiento de los copolímeros estireno anhídrido-maléico

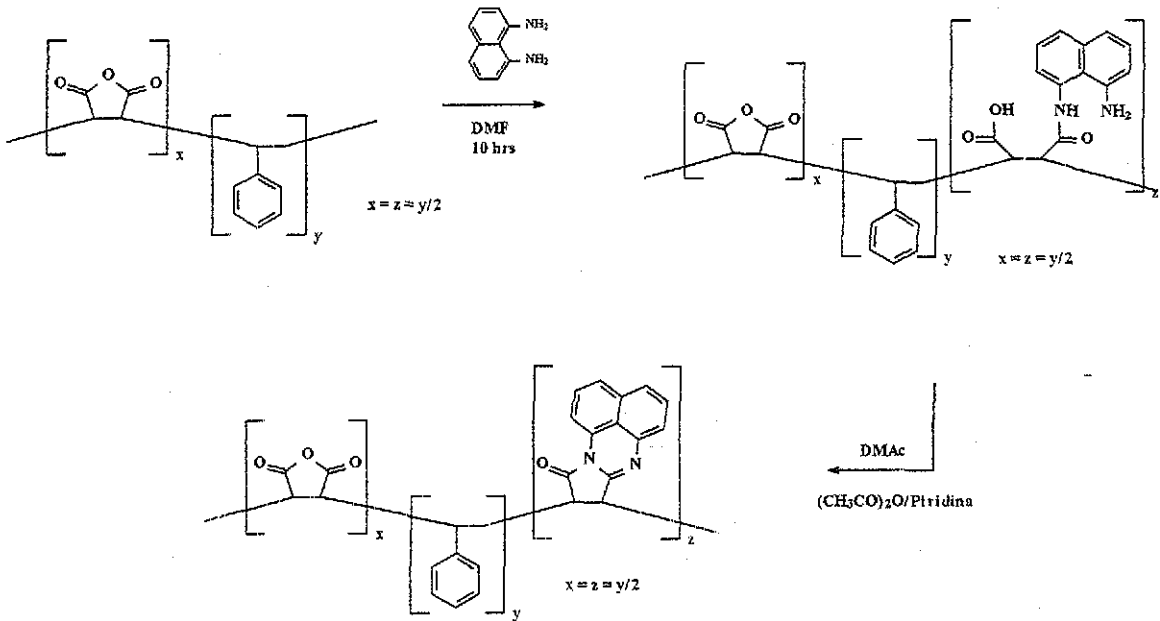
2.6.1 Condensación de los grupos anhídrido con 1,8-diaminonaftaleno

A una solución al 10% en peso del copolímero en THF se le añadió 4 veces la cantidad estequiométrica de 1,8 diaminonaftaleno y una cantidad de piridina equivalente a las moles de grupos de anhídrido presentes en el copolímero. La mezcla de reacción se agitó por ocho horas y al término del tiempo de reacción se agregó gota a gota una solución etanólica 4M de ácido clorhídrico hasta ver la aparición de un precipitado color beige. El precipitado fue aislado por filtración y reprecipitado 4 veces de metanol frío para purificarlo. Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja y UV-Vis.

2.6.2 Ciclación de los grupos ácido *N*-(8-aminonaftil) malámicos

El precipitado color beige resultante de la reacción de condensación fue disuelto en dimetilacetamida para formar una solución 10% en peso, esta solución se diluyó al doble de su volumen original con una mezcla 50/50 de anhídrido acético/piridina y se agitó por 4 horas. Una vez completada la reacción, la mezcla se vertió en agua para precipitar el copolímero resultante. El producto café oscuro obtenido se purificó reprecipitó repetidamente de metanol para eliminar los restos de piridina y anhídrido acético presentes. Los copolímeros obtenidos de esta forma fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja y UV-Vis, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y viscosimetría.

El proceso de tratamiento de los copolímeros anhídrido maléico-estireno se presenta en el esquema 2.2



Esquema 2.2

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.7 Caracterización

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por punto de fusión, análisis espectroscópico infrarrojo (FT-IR), UV-visible y de emisión (fluorescencia), Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , Espectrometría de masas por impacto electrónico, Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Viscosimetría y Cromatografía de permeación en Gel (GPC)

2.7.1 Espectroscopia Infrarroja

Los análisis por espectroscopia infrarroja se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM utilizando un equipo FT-IR *Equinox 55* de Bruker. Los análisis fueron hecho a una resolución de 2 cm^{-1} con 20 barridos para cada muestra. Las muestras de compuestos modelo, los monómeros y las materias primas sólidas fueron analizadas en forma de pastilla utilizando bromuro de potasio como soporte. Las muestras de copolímero fueron analizadas como películas de entre 5 y $20\mu\text{m}$ de espesor.

2.7.2 Espectroscopia UV-Visible

Los análisis por espectroscopia UV-Vis se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM utilizando un equipo *Cary 400* de Varian. Todos los análisis se hicieron usando disoluciones en THF de los compuestos de interés. El rango de concentraciones utilizadas fue de 10^{-3} a 10^{-5} mol/l. Los disolventes usados tienen una pureza grado espectroscópico. Se utilizaron celdas de cuarzo de 1 cm de espesor y un rango de barrido de 200 a 900 nm.

2.7.3 Resonancia Magnética Nuclear

Los análisis por Resonancia Magnética Nuclear se llevaron a cabo en el Instituto de Química de la UNAM. Para estos análisis (RMN ^1H : 300MHz y RMN ^{13}C : 75MHz) se usó un equipo Varian Unity 300, las asignaciones de todas las señales de resonancia de protones se hicieron usando espectros ^1H - ^1H COSY y HETCOR, además de un experimento LRHETCOR y un software fabricado por Biorad Laboratories (Chemwin^{MR} 6.0). Estos estudios se realizaron en disolución utilizando CDCl_3 o C_6D_6 como disolvente.

2.7.4 Espectrometría de masas

Los análisis por Espectrometría de masas se realizaron en el Instituto de Química de la UNAM. Los espectros de fragmentación se obtuvieron usando una fuente de impacto de iones de 70eV y un espectrómetro de masas Jeol JMS-SX 102. Para estos estudios se utilizaron muestras sólidas de los compuestos recién purificados y secos.

2.7.5 Termogravimetría (TGA)

Estos análisis se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM utilizando un Analizador termogravimétrico de alta resolución TA instruments. Las mediciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Para estos estudios se usaron muestras sólidas de aproximadamente 10 mg. de los compuestos recién purificados y secos.

2.7.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis por calorimetría diferencial de barrido se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM usando un calorímetro diferencial de barrido de T.A. Instruments modelo 2100. Las mediciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Para estos estudios se utilizaron muestras sólidas de aproximadamente 10mg. de los compuestos recién purificados y secos

2.7.8 Viscosimetría

Para las determinaciones de viscosidad inherente se utilizó un viscosímetro Ubbelohde con un tiempo de vaciado para el disolvente puro de aproximadamente 100 s. Las mediciones se hicieron con soluciones en dimetilformamida con una concentración de polímero de 0.5g/dl a una temperatura de 25°C. El cálculo de la viscosidad inherente se realizó utilizando la siguiente ecuación.

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / C$$

donde

$$\eta_r = t / t_0$$

t y t_0 son lo tiempo de vaciado de la muestra y del disolvente puro en segundos y C es la concentración de la muestra en g/dl.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.7.9 Cromatografía de permeación en Gel

Las mediciones se realizaron a partir de soluciones en THF de las muestras en dos equipos distintos: El primero con un inyector “Waters 717 plus autosampler” y un detector de índice de refracción modelo Waters 410-N-411 y el segundo con un inyector “Waters 510” y dos detectores, uno de índice de refracción modelo Waters 410-N-411 y otro de absorción UV-Visible modelo Waters PDA-996.

La concentración de las soluciones fue de 4mg / 10ml. El flujo de eluyente utilizado fue de 1ml/min y la temperatura de 25°C. Se utilizaron estándares de poliestireno y columnas Styragel HR3 (10^3 - 10^4 dalton), HR4 (10^4 - 10^5 dalton) y HR5 (10^5 - 10^6 dalton).

2.7.10 Espectroscopia de emisión

Los espectros de emisión fueron obtenidos utilizando un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS50B. Todos los espectros se obtuvieron a partir de películas de 5 a 20µm de espesor montadas en celdas de cuarzo. La longitud de onda óptima para la excitación fue 335 nm.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

La posibilidad de insertar moléculas intensamente coloridas o luminiscentes a las cadenas de polímero resulta muy atractiva, ya que permite utilizar estos materiales para el desarrollo de un gran número de aplicaciones nuevas en óptica y optoelectrónica ^{15, 19-25}

En este trabajo se evaluó la posibilidad de usar un nuevo enfoque sintético para funcionalizar cromóforos heterocíclicos fusionados mediante la adición de un doble enlace potencialmente polimerizable a su estructura. La presencia de este doble enlace permitirá incorporar los nuevos cromóforos a materiales poliméricos de difícil coloración, como las poliolefinas.

Una vez obtenidos estos nuevos cromóforos, se estudió su capacidad para reaccionar con estireno y formar copolímeros intrínsecamente coloridos o luminiscentes.

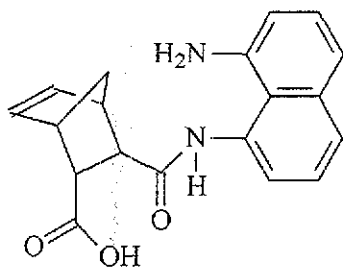
Los resultados de este trabajo están divididos en dos partes: La primera comprende todos los detalles relacionados con la síntesis y caracterización de los nuevos cromóforos, es decir, moléculas heterocíclicas fusionadas con un doble enlace potencialmente polimerizable. La segunda parte agrupa todas las observaciones derivadas de la interacción de estos nuevos monómeros con el estireno, así como los resultados de los intentos por generar estos grupos coloridos por tratamiento de un copolímero precursor.

3.1 Síntesis de monómeros coloridos y de compuestos modelo.

3.1.1 Síntesis de los precursores ácidos N-(8-aminonaftil) amicos

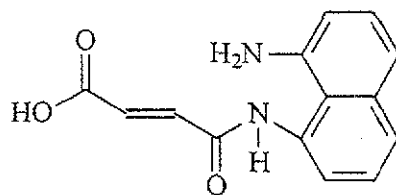
Para obtener los cromóforos se utilizó una ruta sintética desarrollada previamente ³²

³³ Esta ruta implica como primer paso la síntesis de un precursor de tipo ácido N-(8-aminonaftil) amico, ver figura 3.1 el cual será posteriormente ciclado para formar la estructura heterocíclica final.



X

Ácido-endo-2-[[8-aminonaftil)amino]-carbonil]-
is-5-norbornen-endo-3-carboxílico



XI

Ácido N-(8-aminonaftil)malámico

Figura 3.1

Los ácidos N-(8-aminonaftil) malámicos se obtienen mediante la condensación del anhídrido y la diamina correspondientes. El rendimiento de la reacción de condensación para formar el compuesto **X** fue de 60%, mientras que el rendimiento de la reacción de condensación para formar el compuesto **XI** fue de 99%

3.1.2 Ciclación catalítica de los ácido *N*-(8-aminonaftil) amicos

El tratamiento con una mezcla de anhídrido acético y piridina del precursor **X** y **XI** resultó en la formación de los compuestos heterocíclicos correspondientes.

La ciclación de **X** usando la mezcla anhídrido acético piridina resulto en la formación del compuesto **XII**, cuyo nombre, según las reglas de la IUPAC es: Cis-5-norbornen-8, 13-endo-14-oxo-tetrahidropirrol-[2,1 a]-perimidina, **XII**, ver figura 3 2 Sin embargo, por simplicidad, le llamaremos norbornilenperinona.

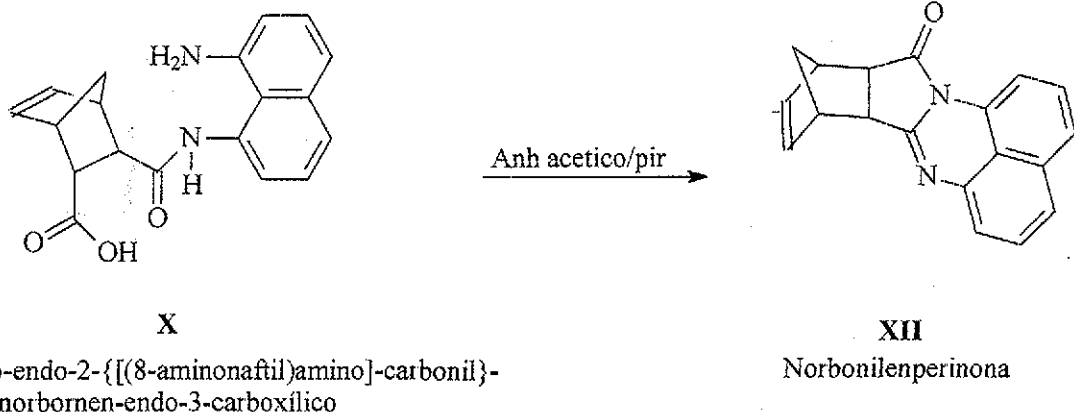


Figura 3 2

La conversión de la reacción de ciclación, ver figura 3 2, fue de 98%, por lo que el rendimiento total para la síntesis es de 61.7%. El espectro de FTIR, se presenta en la figura

3 3

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectro de Infrarrojo de la Norbornilenperinona

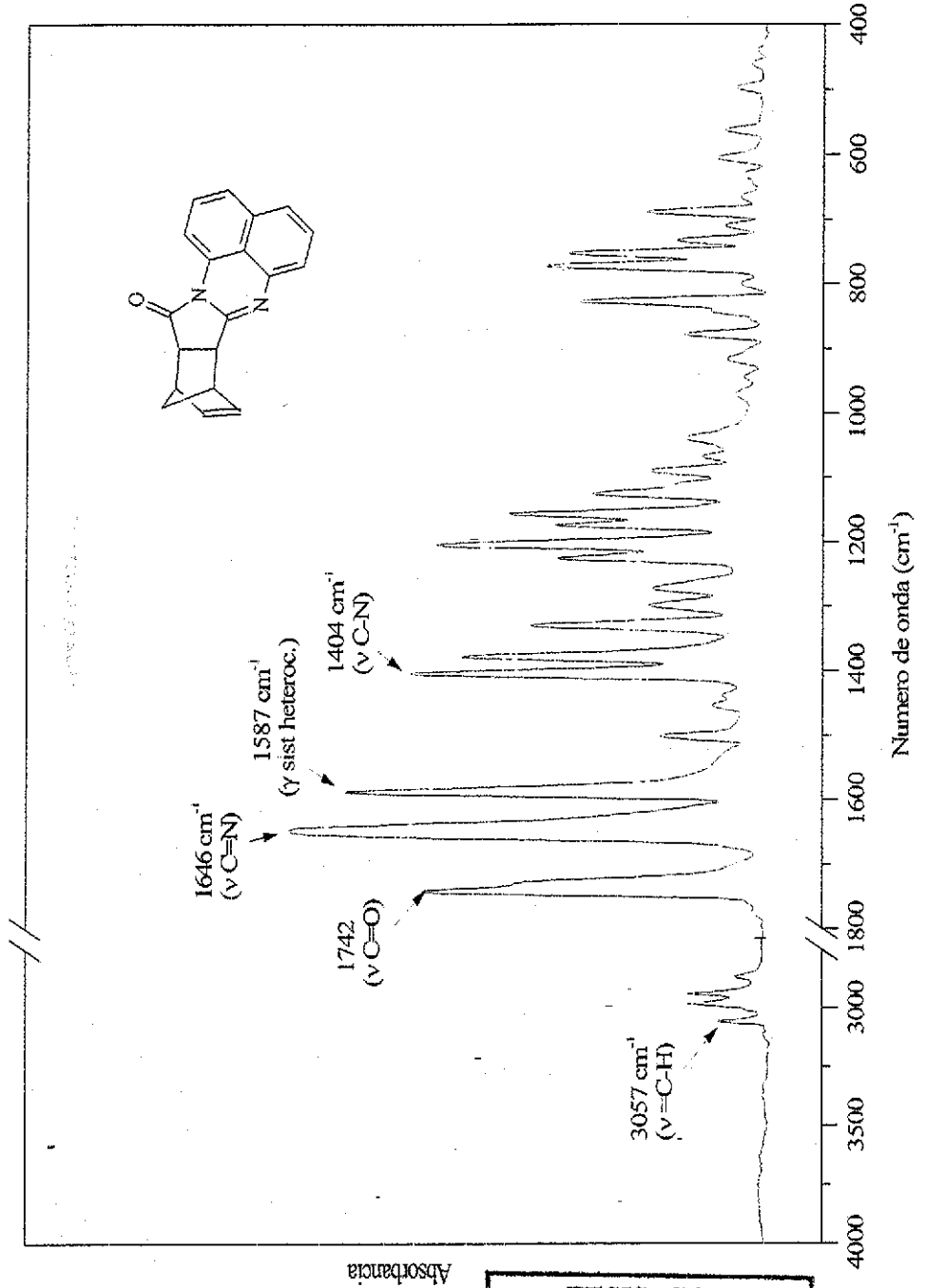
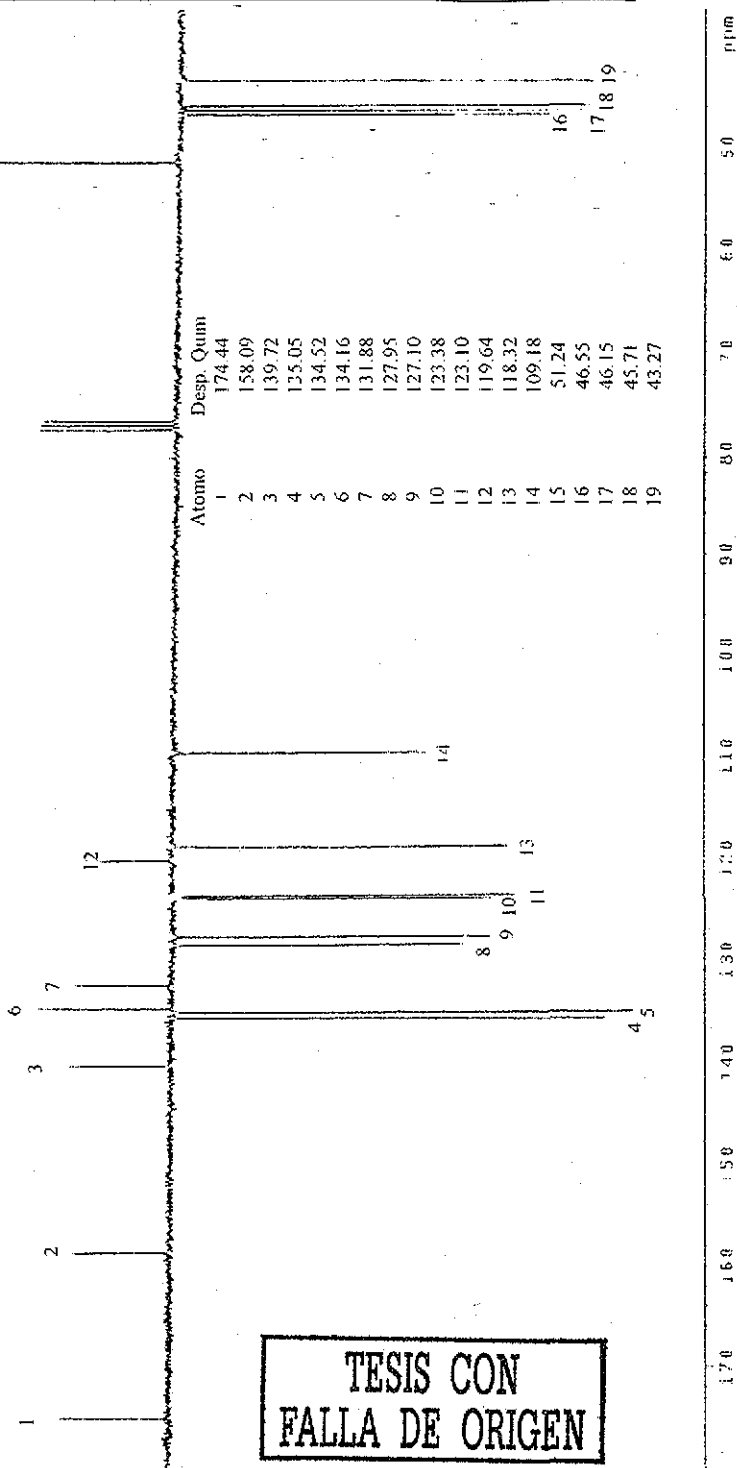
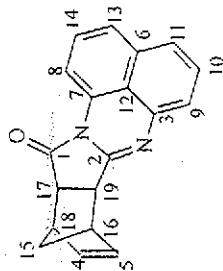


Figura 3.3

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

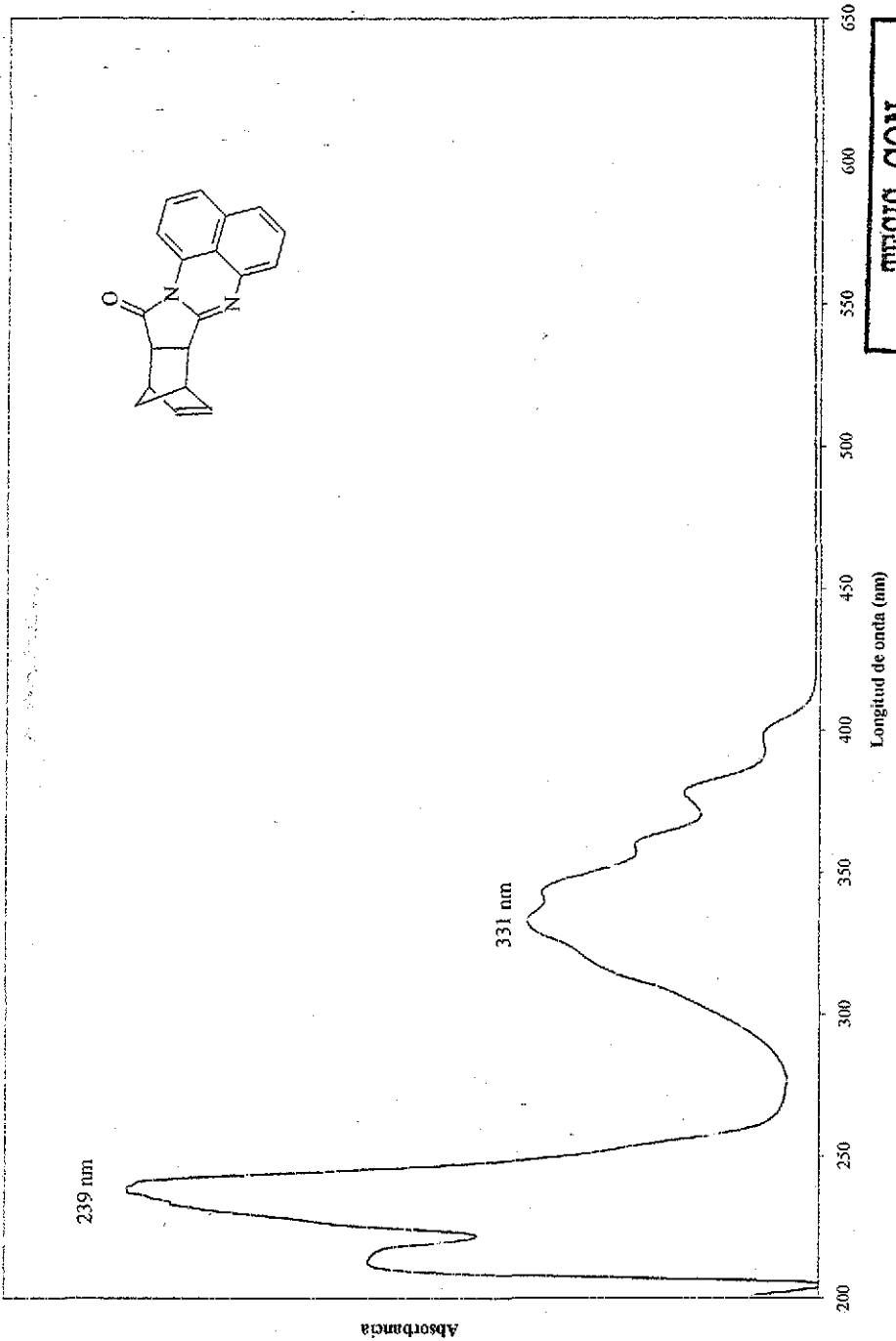
El espectro FTIR muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta: Una señal en 1742 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) en cm^{-1} del enlace $\text{C}=\text{O}$, una absorción intensa en 1646 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace $\text{C}=\text{N}$, una absorción en 1587 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos y una absorción en 1404 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace $\text{C}-\text{N}$. Además de una caracterización por FTIR se obtuvieron los espectros de RMN ^1H y ^{13}C , así como espectros de absorción en UV-Vis para confirmar la estructura del nuevo cromóforo. El espectro de RMN ^{13}C APT para la norbornilenperinona se muestra en la figura 3.4 y el espectro de absorción UV-Vis puede verse en la figura 3.5

Espectro RMN (APT) de la Norbornilpenperinona



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Espectro UV-Vis de la Norbornilenperinona



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.5

Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) coinciden con la estructura propuesta. Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron espectros ^1H - ^1H COSY y HETCOR, así como la herramienta de análisis incluida en el paquete Sadler Suite de Biorad. El espectro de absorción UV-Vis muestra 3 máximos de absorción en 212, 239 y 331nm. El punto de fusión del compuesto después de recristalizarlo de acetonitrilo es de 148°C, temperatura a la cual se descompone. El análisis por espectrometría de masas muestra el ión molecular esperado con una relación m/z de 286, así como un fragmento de relación m/z de 220 que sugiere la formación de maleiperinona vía Retro Diels-Alder.

La ciclación de **XI** usando la mezcla anhídrido acético piridina resulto en la formación del compuesto **XIII**, cuyo nombre, según las reglas de la IUPAC es: 10-Oxo-10,7a-dihidropirrol-[2,1a]-perimidina **XII**, ver figura 3.6. Sin embargo, por simplicidad, le llamaremos Maleiperinona.

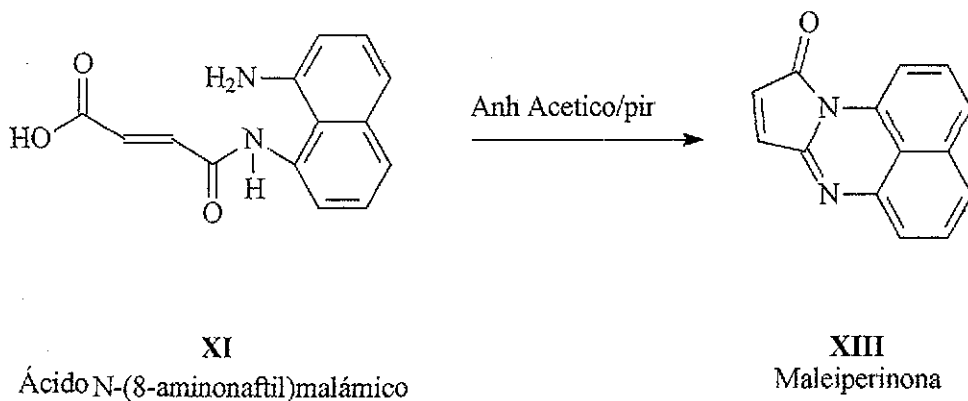


Figura 3.6

El rendimiento total para la síntesis fue de 98%. El espectro de FTIR para este compuesto se presenta en la figura 3.7.

Espectro de Infrarrojo de la Maleiperinona

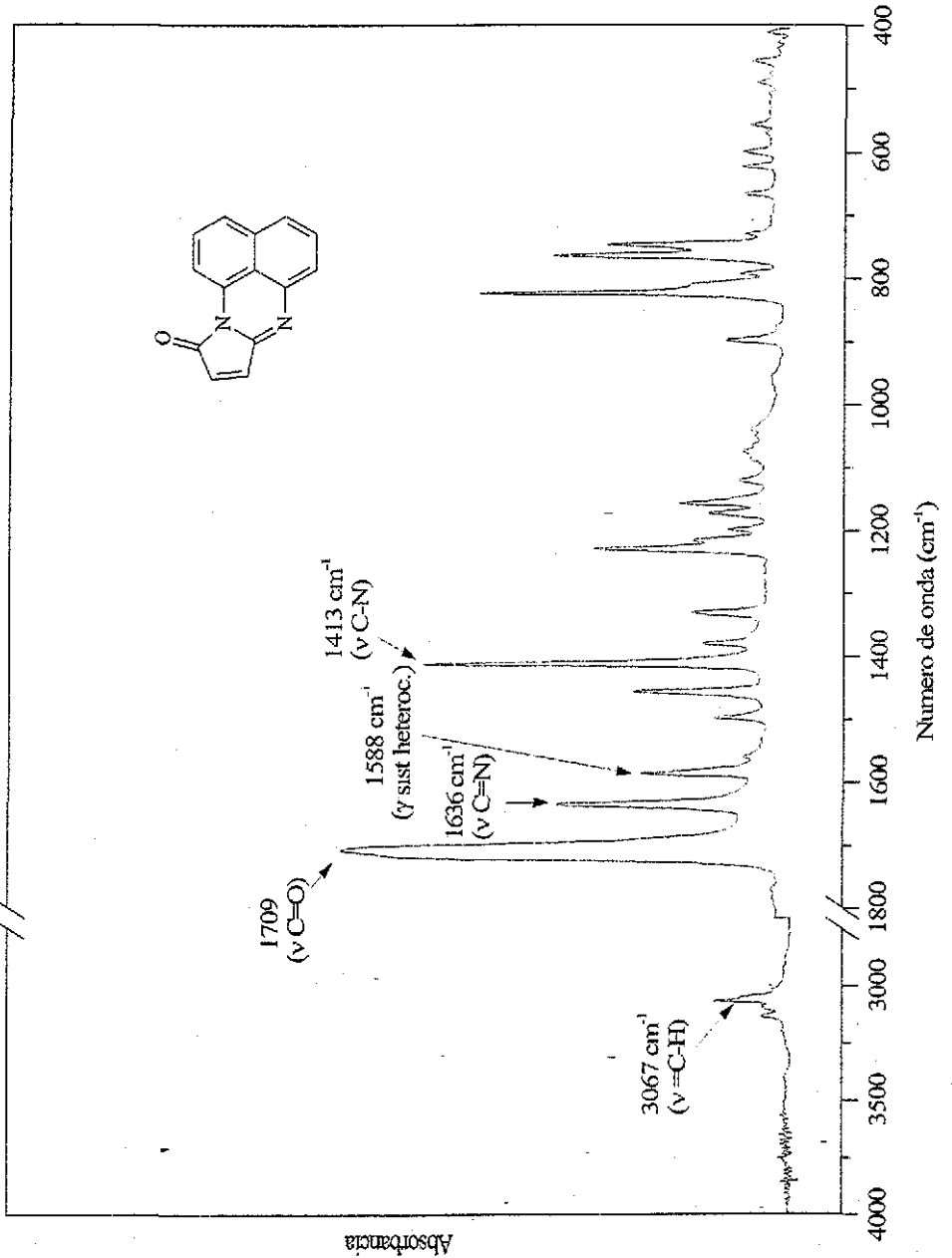


Figura 10

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El espectro FTIR muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta: Una señal en 1708 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) en cm^{-1} del enlace C=O, una absorción intensa en 1636 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una absorción en 1588 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos y una absorción en 1413 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N.

Además de la caracterización por FTIR se obtuvieron los espectros de RMN ^1H y ^{13}C , así como un espectro de absorción en UV-Vis para confirmar la estructura del nuevo cromóforo. El espectro de RMN ^{13}C APT para la maleiperinona se muestra en la figura 3 8 y el espectro de absorción UV-Vis puede verse en la figura 3 9

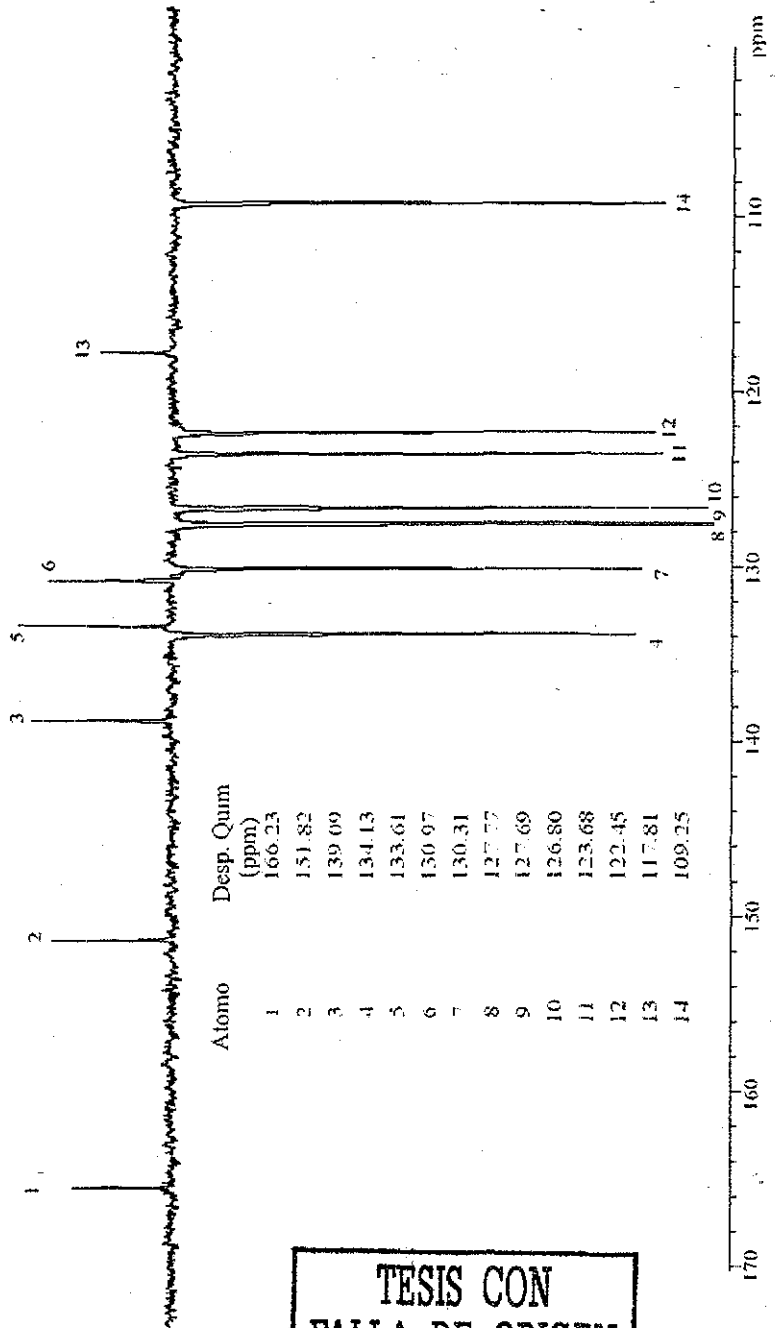
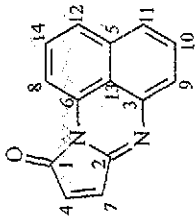


Figura 3.8

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Espectro UV-Vis de la Maleiperinona

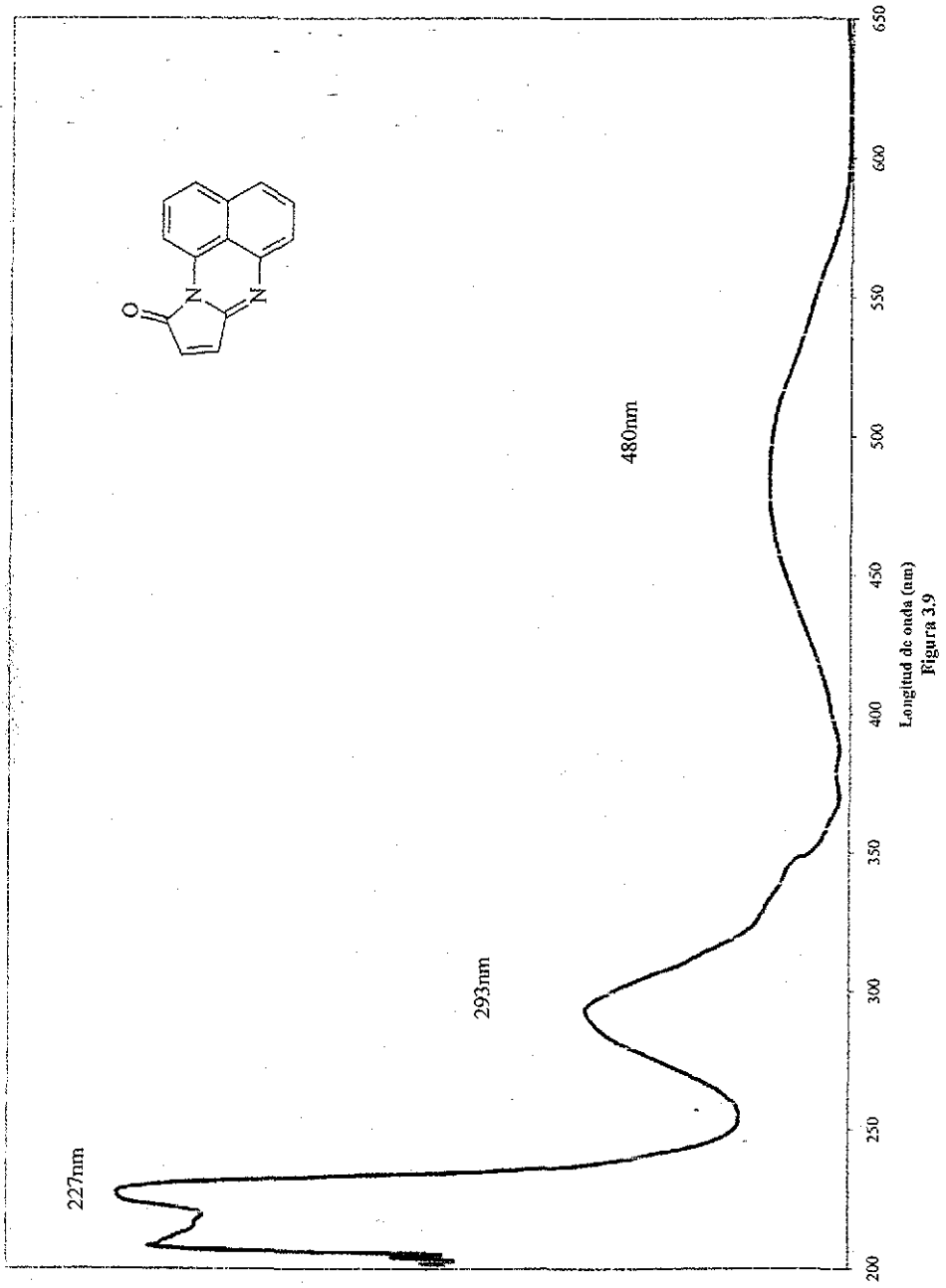


Figura 3.9

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) coinciden con la estructura propuesta. Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron espectros ^1H - ^1H COSY y HETCOR, así como la herramienta de análisis incluida en el paquete Sadtler Suite de Biorad. El espectro de absorción UV-Vis muestra 3 máximos de absorción en 227, 293, 480. El punto de fusión del compuesto después de recristalizarlo de etanol fue de 162°C . El análisis por espectrometría de masas muestra el ión molecular esperado con una relación m/z de 220.

Una comparación entre las características de la norbornilenperinona y la maleiperinona sugiere que la ausencia de un doble enlace capaz de conjugarse con el sistema heterocíclico fusionado influye en los modos vibracionales y las transiciones electrónicas de la molécula. Esta observación implica que, al copolimerizar la maleiperinona con estireno, sus características espectroscópicas cambiarían como consecuencia de la apertura del doble enlace polimerizable. Con el objeto de estimar con precisión cuáles serán los cambios en las propiedades de la maleiperinona al no contar con el doble enlace en el anillo de 5 miembros, se sintetizó un compuesto modelo a partir de anhídrido succínico. El método de síntesis fue idéntico al utilizado para obtener maleiperinona, **XIII**, y norbornilenperinona, **XII**, en la figura 3.10 se muestra un esquema con la reacción de ciclación para el compuesto modelo.

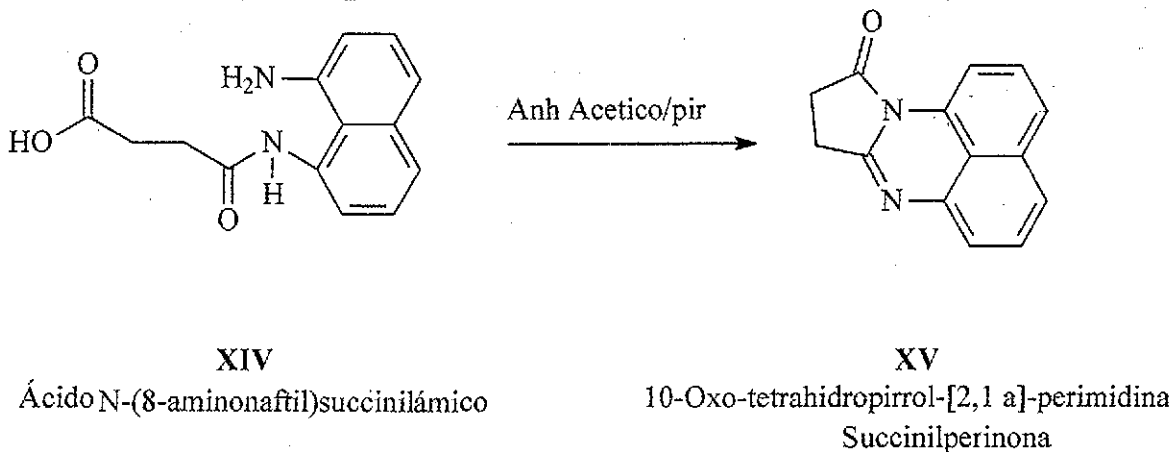


Figura 3 10

La ciclación de **XIV** usando la mezcla anhídrido acético piridina resultó en la formación del compuesto **XV**, cuyo nombre, según las reglas de la IUPAC es: 10-Oxo-tetrahidropirrol-[2,1a]-perimidina **XV**, ver figura 3 10. Sin embargo, por simplicidad, le llamaremos Succinilperinona.

El rendimiento total para la síntesis fue de 68%. El espectro de FTIR para este compuesto se presenta en las figuras 3.11.

Espectro de Infrarrojo de la Succinilperinona

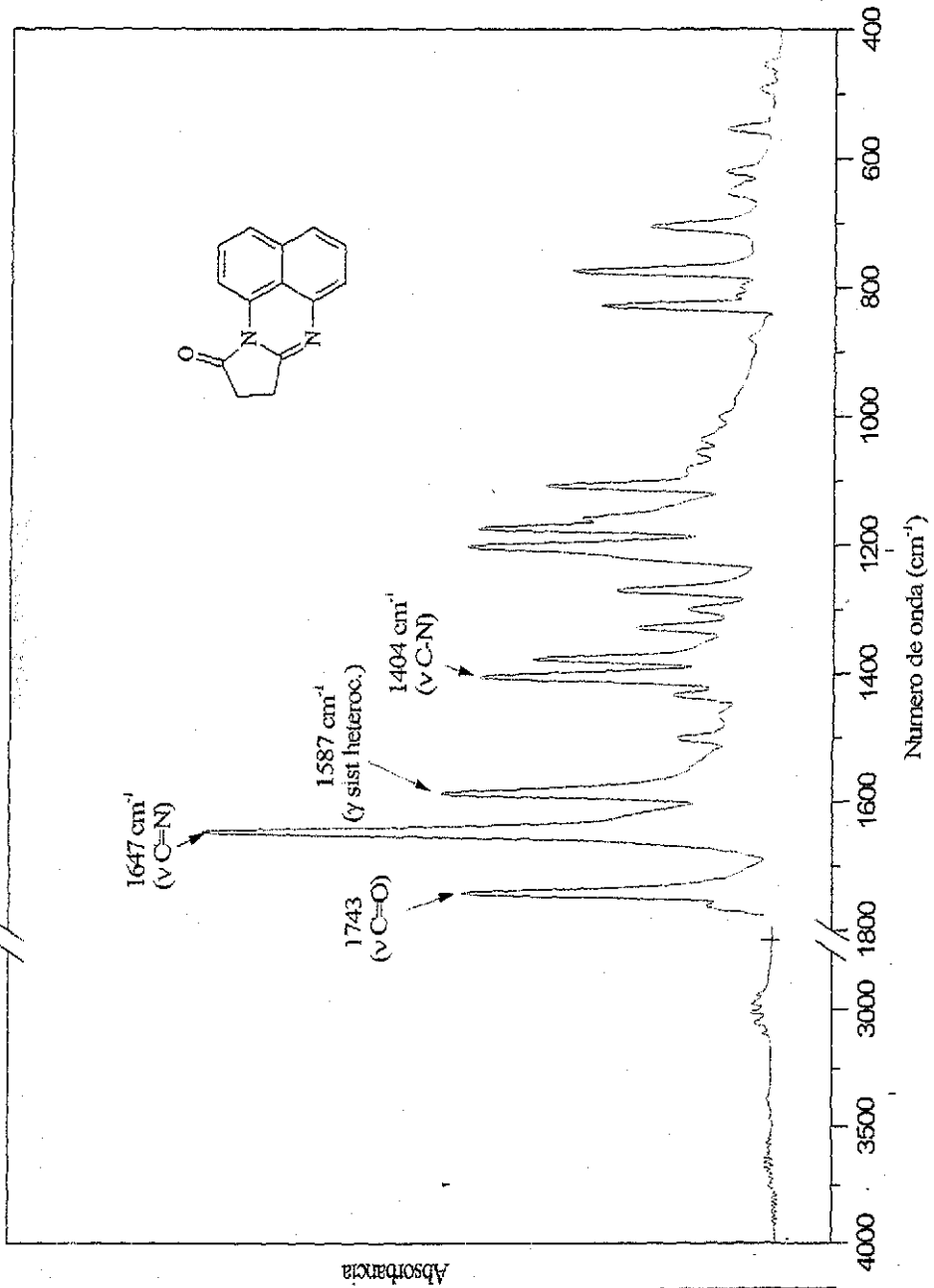


Figura 3.11

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El espectro FTIR muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta: Una señal en 1743 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) en cm^{-1} del enlace C=O, una absorción intensa en 1647 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una absorción en 1587 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos y una absorción en 1404 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N

Además de la caracterización por FTIR se obtuvieron los espectros de RMN ^1H y ^{13}C , así como un espectro de absorción en UV-Vis para confirmar la estructura del nuevo cromóforo. El espectro de RMN ^{13}C APT para la succinilperinona se muestra en la figura 3.12 y el espectro de absorción UV-Vis puede verse en la figura 3.13.

Espectro RMN de la Succinilperinona

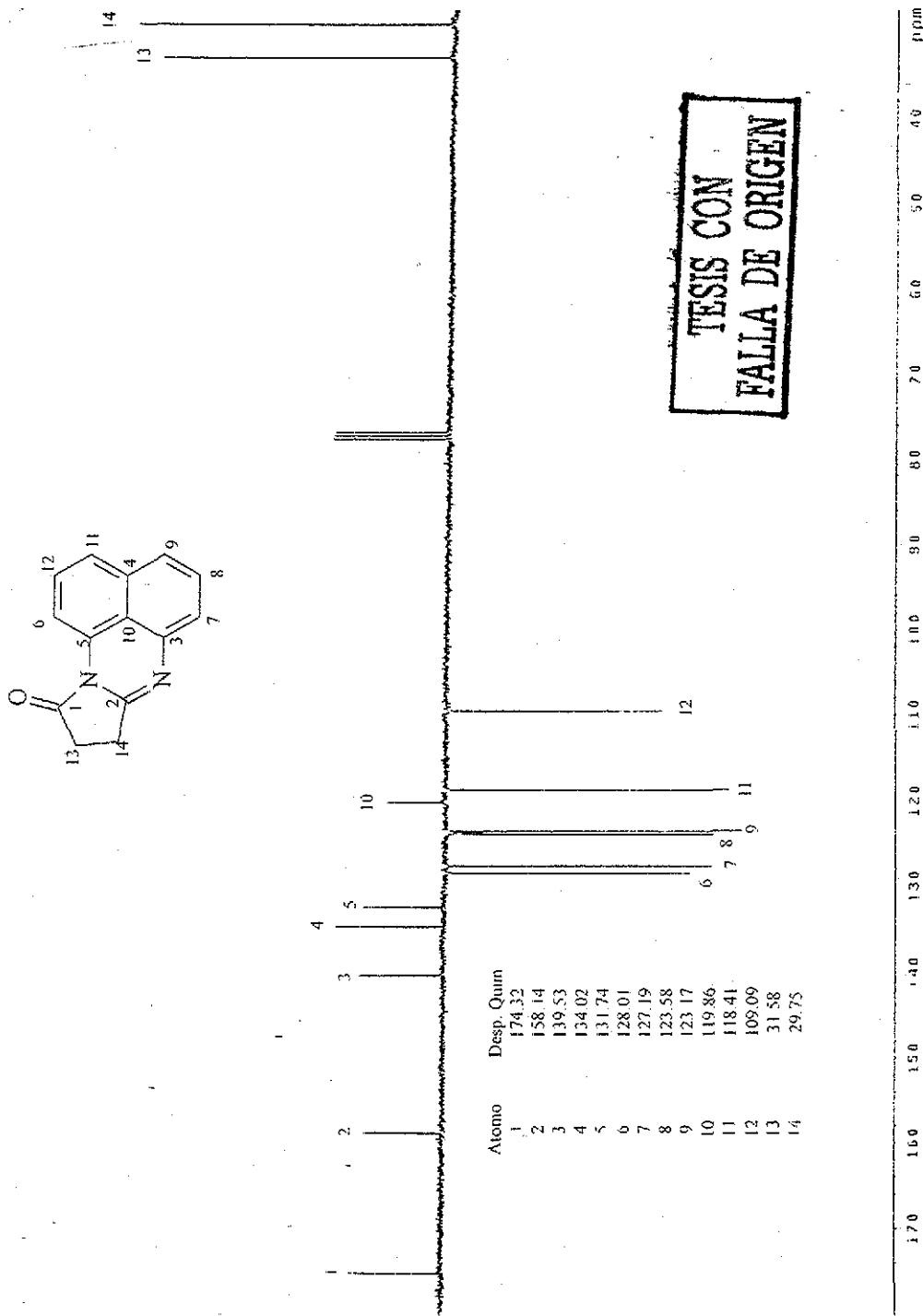


Figura 3.12

Espectro UV-Vis de la succinilperinona

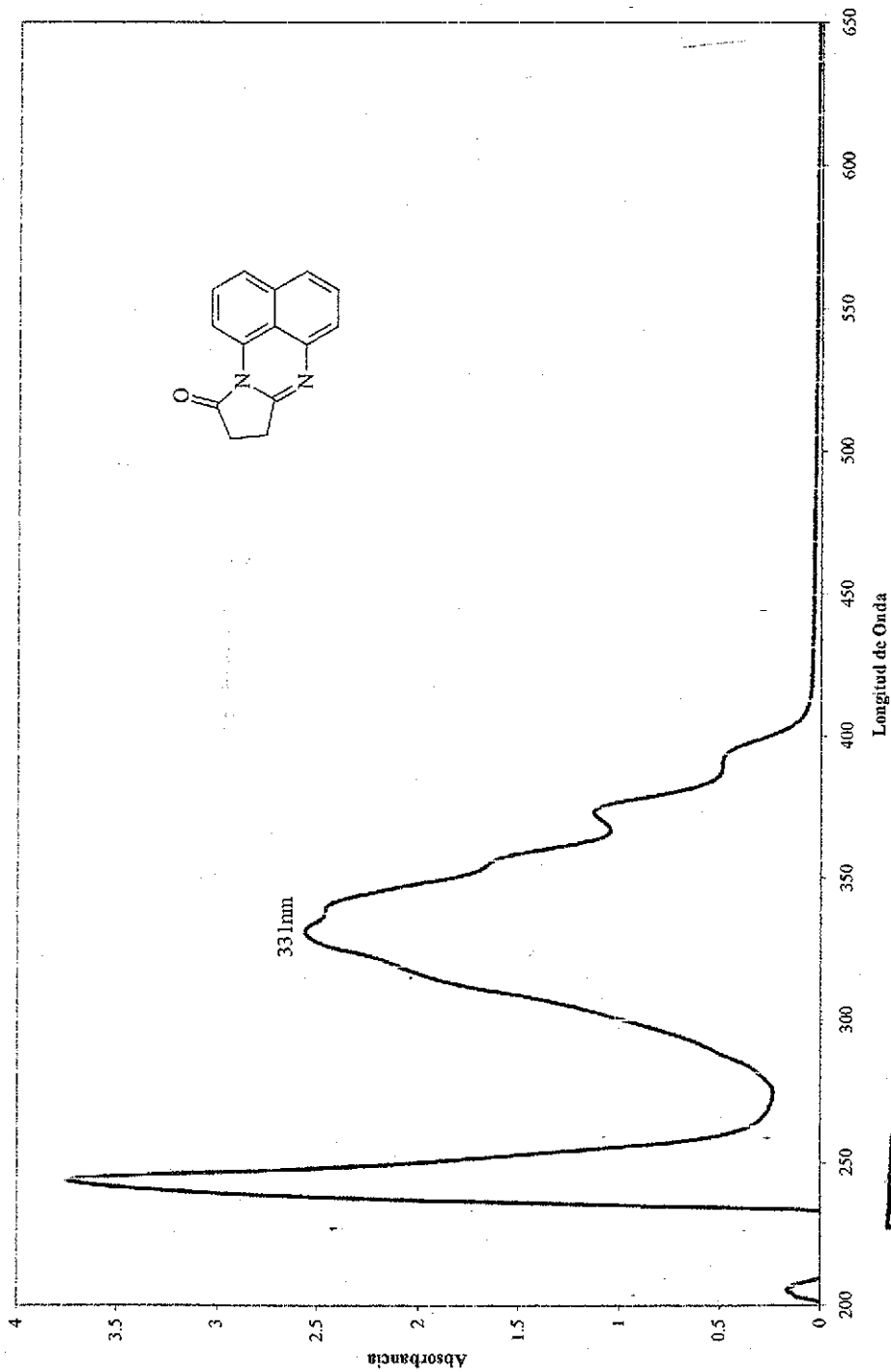


Figura 3.13

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) coinciden con la estructura propuesta. Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron espectros ^1H - ^1H COSY y HETCOR, así como la herramienta de análisis incluida en el paquete Sadtler Suite de Biorad. El espectro de UV-Vis muestra 2 máximos de absorción, en 239nm y 331nm. El punto de fusión del compuesto después de recristalizarlo de etanol fue de 176°C. El análisis por espectrometría de masas muestra el ión molecular esperado con una relación m/z de 222.

3.2. Reacciones de homopolimerización

Con el objeto de evaluar la reactividad de los nuevos cromóforos con el estireno, se evaluó la posibilidad de homolimerizar los nuevos monómeros sintetizados, norbornilenperinona, XII, y maleiperinona, XIII. Las reacciones de homopolimerización fueron realizadas en masa y en solución. Los resultados son distintos para cada cromóforo, por lo que resulta más claro discutirlos por separado.

3.2.1 Homopolimerización de maleiperinona

La maleiperinona, tanto en solución, como en masa reacciona para formar un compuesto en el cuál el doble enlace del anillo de 5 miembros ha reaccionado. Sin embargo, no es posible obtener más evidencia que indique que el producto obtenido es polimaleiperinona. Las mediciones de viscosidad no muestran cambio alguno antes y después de la reacción de homopolimerización y los análisis térmicos no muestran ninguna transición atribuible a la existencia de una material polimérico. Los espectros de FTIR y UV-Vis que corroboran la apertura del doble enlace de la maleiperinona se presentan en las figuras 3.15 y 3.16.

Espectro de Infrarrojo de la Maleiperinona despues de la reaccion de homopolimerizacion

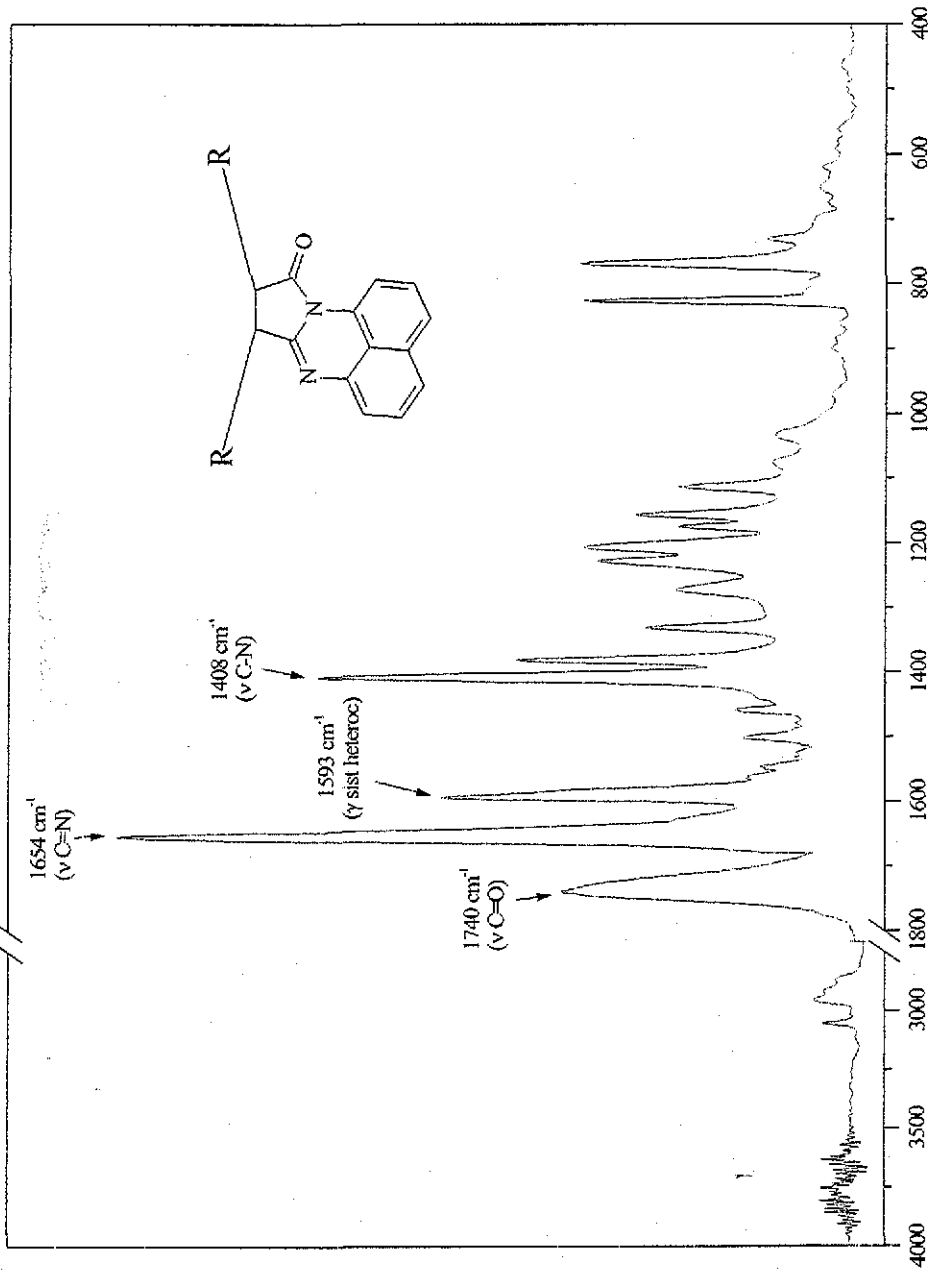


Figura 3.15

Absorbancia

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Espectro UV-Vis de la maleiperinona después de la homopolimerización

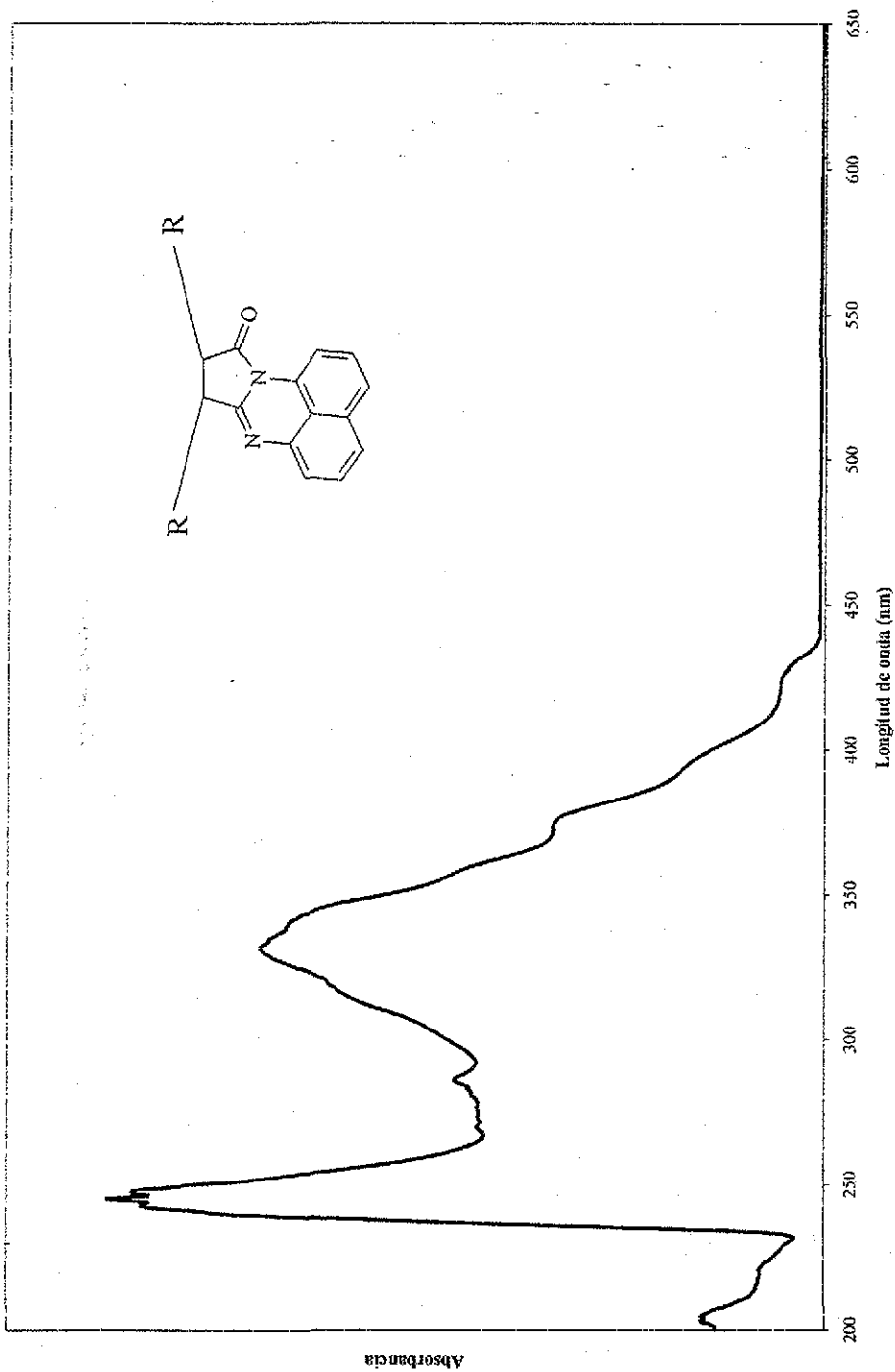


Figura 3.16

La ausencia de un material polimérico, a pesar de la apertura del doble enlace, puede atribuirse a la alta estabilidad del radical libre formado a partir de la maleiperinona, la cual favorece las reacciones de transferencia de cadena y limita el crecimiento de las macromoléculas. En una reacción de transferencia de cadena, una macromolécula en crecimiento sufre una reacción de terminación prematura debido a la abstracción de un átomo (generalmente un protón) de una molécula de monómero, iniciador o disolvente. Esta reacción produce una cadena "inactiva" que ya no puede seguir creciendo y un radical libre en una molécula de disolvente, monómero o iniciador la cual puede atacar moléculas de monómero para formar otra cadena de polímero. Las reacciones de transferencia de cadena no pueden o no afectar el rendimiento de la polimerización, pero siempre disminuyen el peso molecular.

Los espectros de FTIR y UV-Vis del producto resultante de la reacción de maleiperinona con peróxido de benzoilo, figuras 3.15 y 3.16, son muy semejantes a los espectros obtenidos para el compuesto modelo, Succinilperinona, XV. Esto sugiere que el doble enlace del anillo de 5 miembros de la maleiperinona, en efecto, ha reaccionado para formar cadenas en las que están presentes grupos equivalentes al compuesto modelo. En las figuras 3.17 y 3.18, pueden verse las comparaciones entre los espectros FTIR y UV-Vis para la maleiperinona, antes y después de la polimerización, y la succinilperinona.

3.2.2 Homopolimerización de norbornilenperinona

- Los intentos por homopolimerizar la norbornilenperinona en solución resultaron infructuosos, obteniéndose solamente una mezcla de los reactivos iniciales. La homopolimerización en masa dio como resultado la descomposición de la

norbornilenperinona para formar maleiperinona, tal y como ya se había observado por análisis térmico y espectrometría de masas.

Espectros de Infrarrojo para la succinilperinona y la maleiperinona

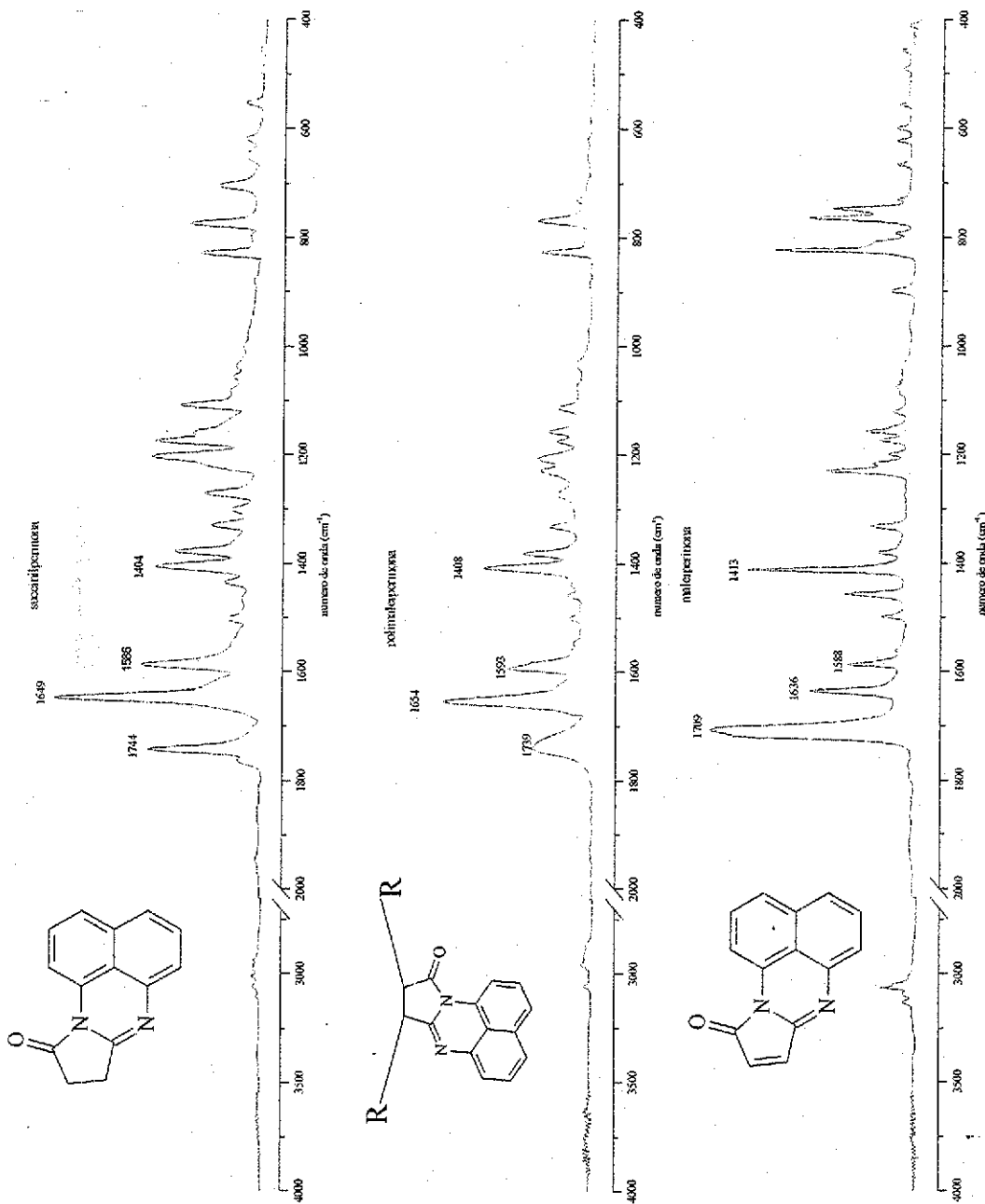


Figura 3.15

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

- Homomaleiperinona
- Succiniperinona
- Maleiperinona

Espectros UV-Vis para la succiniperinona y la maleiperinona

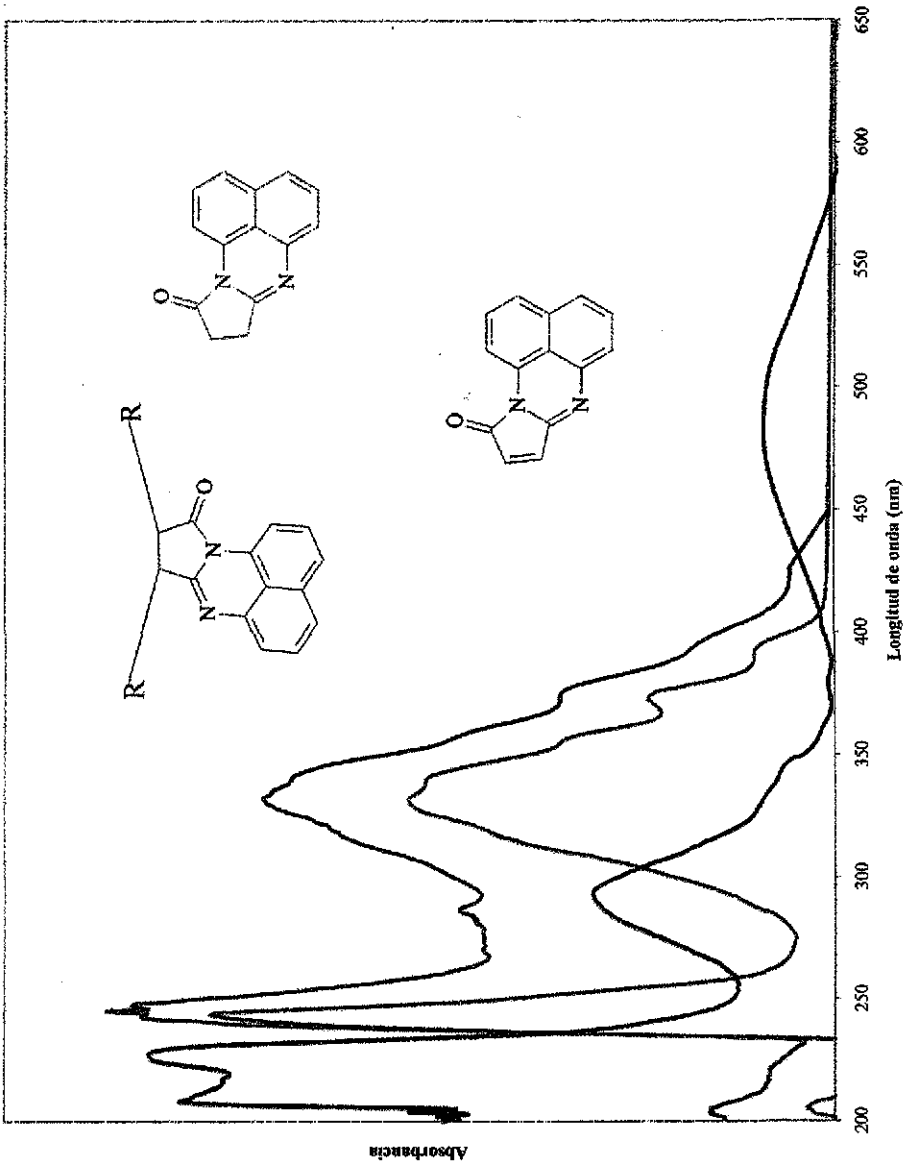


Figura 3.17

3.3 Modificación de poliestireno por injerto químico de cromóforos heterocíclicos

La inserción de cromóforos se llevó a cabo por copolimerización directa de estireno con el compuesto colorido correspondiente y por tratamiento de un copolímero precursor para generar *in situ* las unidades de cromóforo. Los experimentos de copolimerización se llevaron a cabo de dos maneras, en solución y en masa. La discusión de los resultados obtenidos para cada uno de los métodos se hará por separado para facilitar su análisis.

3.3.1 Copolimerización en solución

La copolimerización en solución arrojó resultados distintos para cada sistema estudiado así que para una mayor claridad se discutirán por separado, según los comonómeros utilizados

3.3.1.1 Sistema maleiperinona-estireno

Las reacciones de copolimerización en solución resultaron ser poco eficientes en el caso de los sistemas maleiperinona-estireno, obteniéndose conversiones menores al 40% y una cantidad de maleiperinona insertada menor a la mitad de lo que se pretendía incorporar originalmente. El peso molecular del material determinado por viscosimetría, utilizando los coeficientes de Mark-Houwink para el estireno puro, fue relativamente bajo (20200g/mol).

La determinación de la cantidad de maleiperinona insertada en el polímero se llevó a cabo por espectroscopia UV-Vis tal y como se detalla a continuación. Según el estudio

con compuestos modelo, la absorción en 331 nm se debe a la presencia de las unidades heterocíclicas presentes en el copolímero, así que se midió la absorbancia a esta longitud de onda para llevar a cabo la cuantificación. El coeficiente de extinción para los grupos cromóforos presentes en el copolímero se obtuvo midiendo la absorbancia en función de la concentración para un grupo de soluciones del compuesto modelo succinilperinona, XV. Las variaciones de absorbancia con respecto a la concentración siguen un comportamiento lineal en el rango de concentraciones de trabajo, permitiendo utilizar la relación de Lambert-Beer, ver ecuación 3.1.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Donde A es la absorbancia, ε es el coeficiente de extinción en $\text{lt mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, l es el espesor de la celda en centímetros y C es la concentración en mol lt^{-1}

El coeficiente de extinción (ε) encontrado fue de $12368 \text{ lt mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, ver gráfico

3.1.

Abs vs. Conc. de la succinilperinona

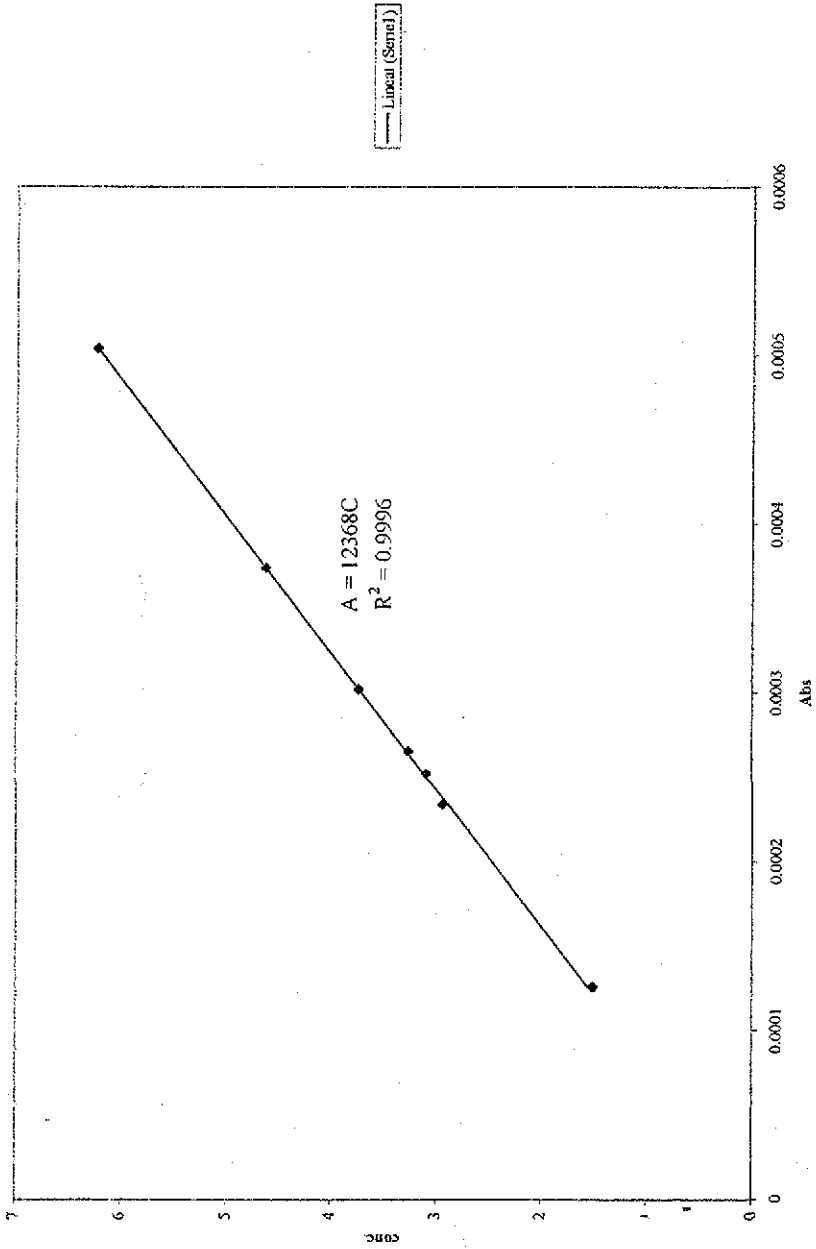


Grafico 3.1

Los espectros de infrarrojo para este compuesto, la maleiperinona y la succinilperinona, se muestran en la figura 3.19. La absorción en infrarrojo del copolímero muestra las señales esperadas para una cadena que contiene unidades heterocíclicas derivadas de la maleiperinona y unidades de estireno: Una señal en 1736 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) en cm^{-1} del enlace C=O, una absorción intensa en 1648 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una absorción en 1590 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos y una absorción en 1404 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N. El espectro de UV-Vis para la maleiperinona, el copolímero y el poliestireno pueden verse en la figura 3.20

Copolímero Maleipirromona-Estireno (1999)

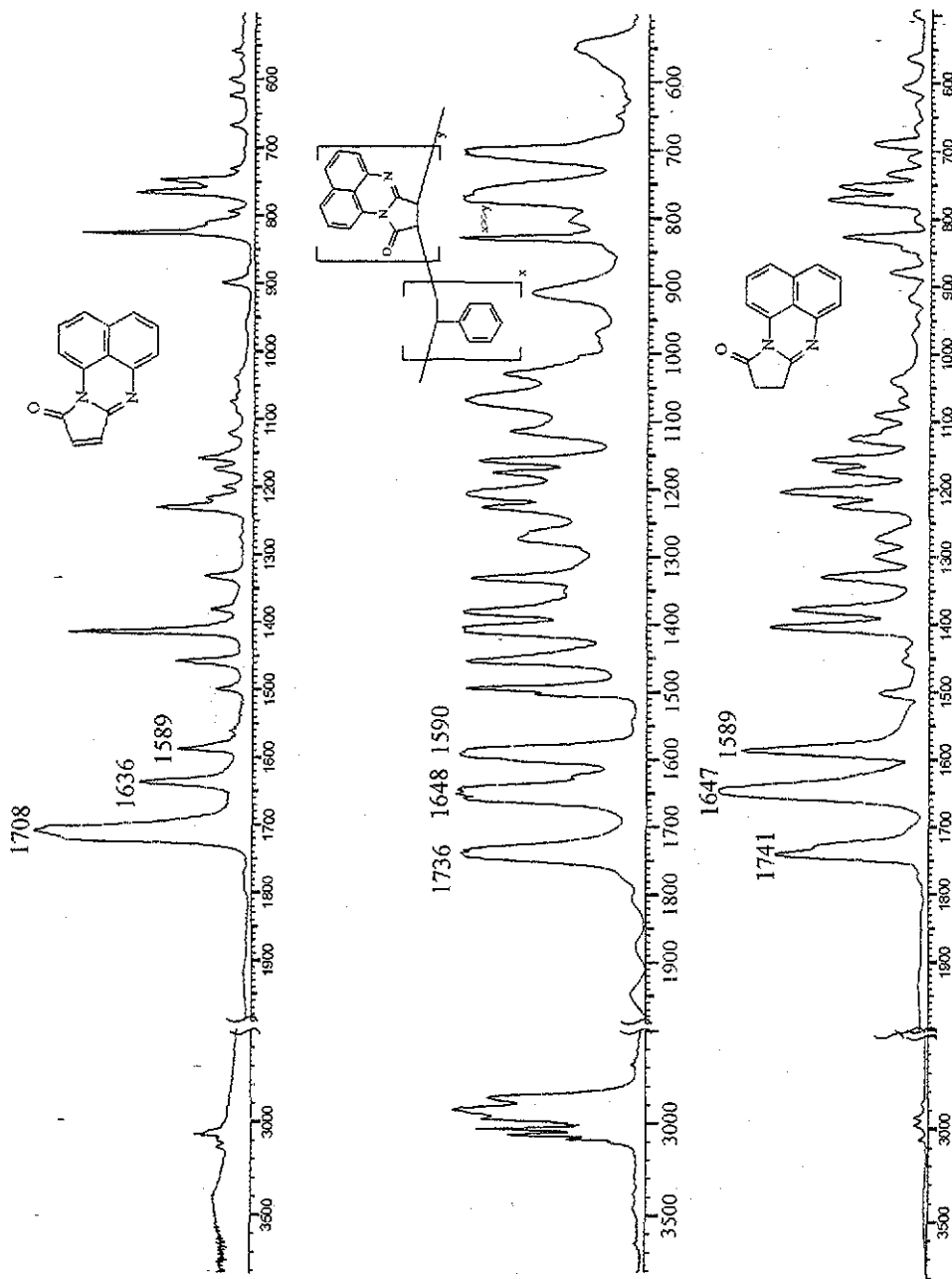
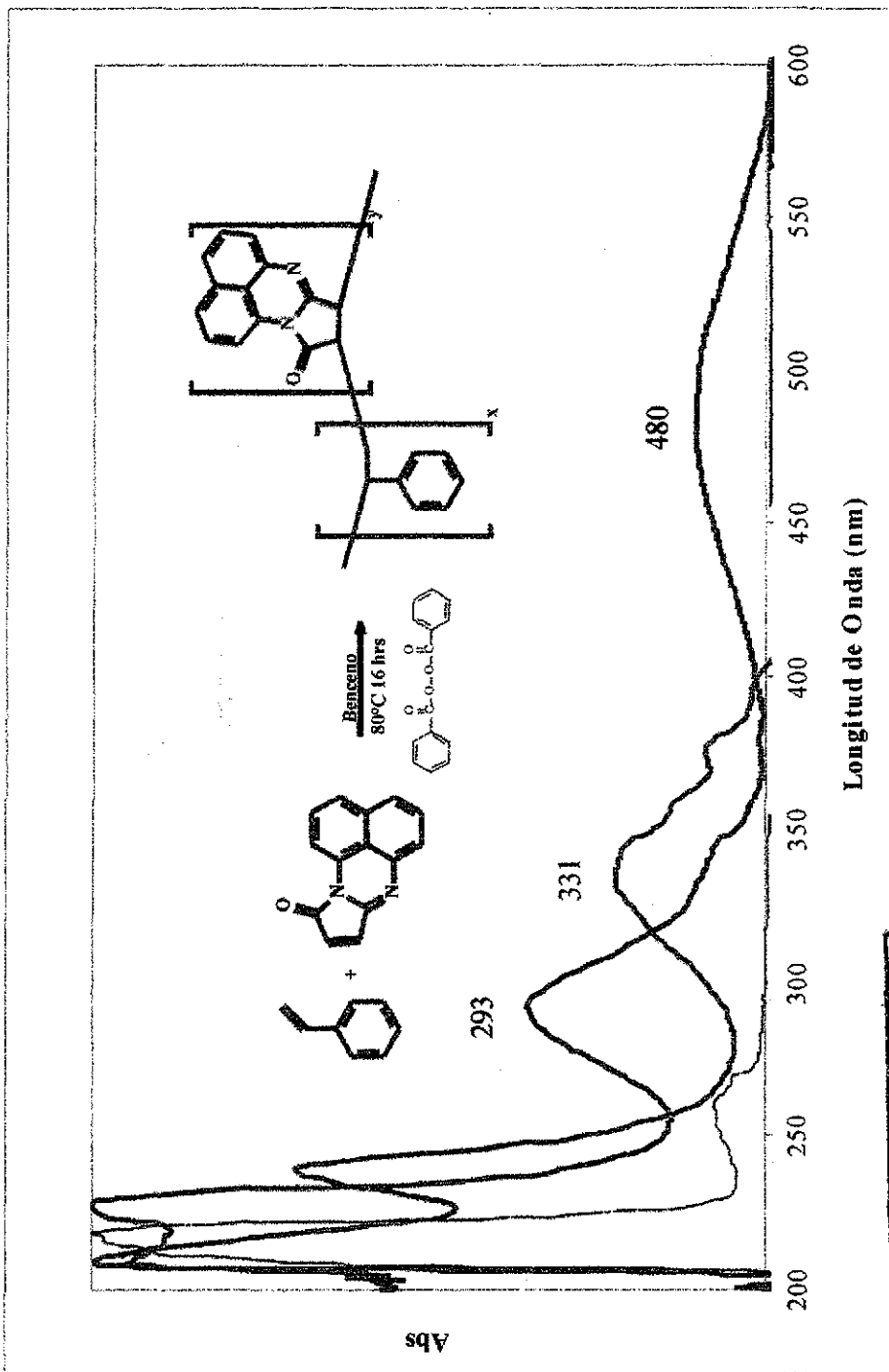


Figura 3.19

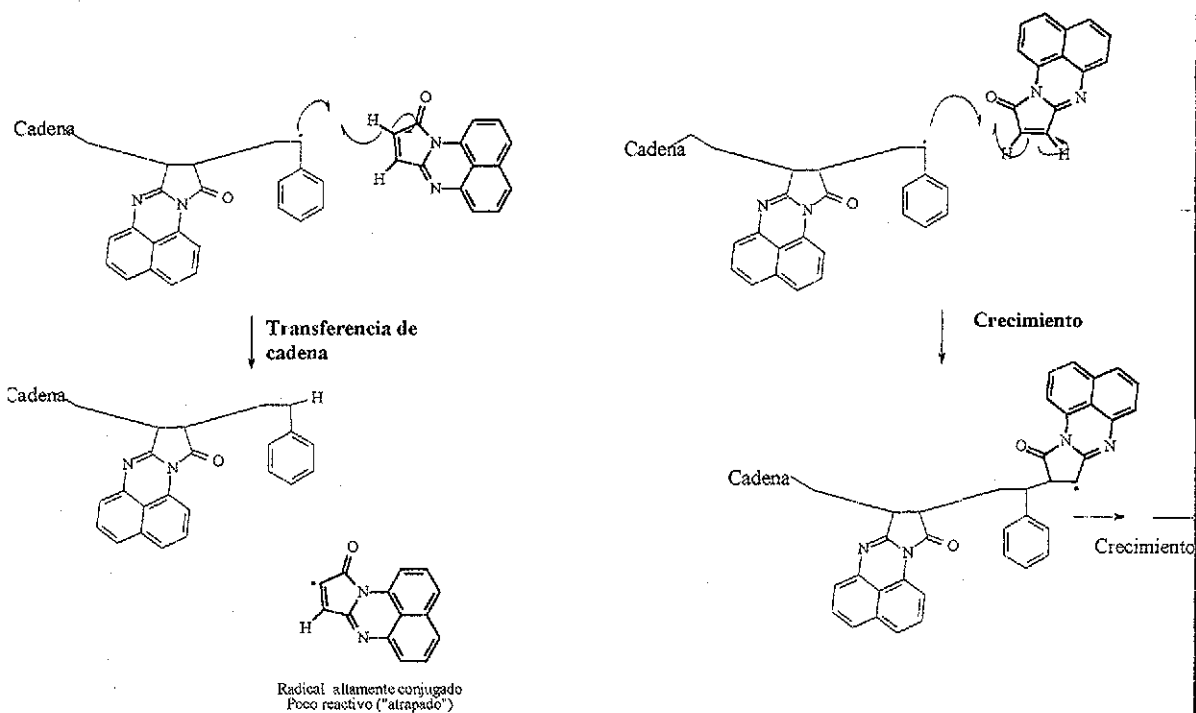
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.20

Los resultados de las reacciones en solución indican que la maleiperinona es mucho menos reactiva que el estireno dificultando su copolimerización. Los bajos pesos moleculares obtenidos sugieren que, tal y como se observó en la reacción de homopolimerización, la maleiperinona esta actuando como una "trampa" de radicales libres, limitando el crecimiento de las cadenas. La manera en que la maleiperinona obstaculiza el crecimiento del polímero formando un radical libre más estable que la cadena polimérica en crecimiento se muestra en la figura 3 21



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3.1.2 Sistema norbornilenperinona-estireno

El producto obtenido fue poliestireno de bajo peso molecular (aproximadamente 20000 determinado por viscosimetría) y norbornilenperinona sin reaccionar. Este resultado indica que la norbornilenperinona no es lo suficientemente reactiva para copolimerizar con estireno bajo las condiciones de reacción. El peso molecular tan bajo para el material obtenido puede atribuirse a la presencia de la norbornilenperinona, compuesto que podría estar actuando como atrapador de radicales libres, favoreciendo reacciones de transferencia de cadena.

3.3.1.3 Sistema anhídrido maléico-estireno

El objeto de obtener un copolímero precursor, el cual será tratado para obtener las unidades de cromóforo finales, fue tener acceso a composiciones que no pueden sintetizarse mediante la inserción directa. Estos materiales, con un alto contenido de cromóforo, permitirían, de ser obtenidos con una estructura homogénea y definida, evaluar el efecto de un alto contenido de cromóforo sobre las propiedades del material final. La copolimerización en solución permitió obtener copolímeros anhídrido maléico-estireno de bajo peso molecular con contenidos de anhídrido maléico de 50%, 25%, 12.5% y 5% en mol. En la tabla 3.1 se muestran las composiciones obtenidas, la viscosidad intrínseca para una solución de 0.5 g/dl usando THF como disolvente, una estimación del peso molecular y la conversión.

Tabla 3.1. Viscosidad y Conversión para los copolímeros anhídrido maléico-estireno

Contenido anhídrido maléico (%mol)	Viscosidad (dl/g)	Mv	Conversión (%)
50	0.15	30100	63
25	0.14	27200	51
12.5	0.15	30100	45
5	0.14	27200	35

Los rendimientos y pesos moleculares obtenidos sugieren que el disolvente está interfiriendo con la iniciación y la propagación de las cadenas, promoviendo reacciones de transferencia de cadena de la macromolécula hacia una molécula de disolvente, retardando la iniciación y obstaculizando el crecimiento del polímero. Es posible que la eliminación del disolvente permita disminuir los tiempos de reacción y aumentar el peso molecular y la conversión. El tratamiento con 1,8-diaminonaftaleno y su posterior ciclación catalítica dio como resultado materiales que contienen aproximadamente 50% de los grupos de anhídrido maléico convertidos a la estructura heterocíclica final. La viscosidad de estos materiales se mantuvo prácticamente constante después del tratamiento y la ciclación. Los espectros de infrarrojo y UV-Vis típicos para estos compuestos se muestran en las figuras 3.22 y 3.23.

Copolímeros anh. maléico-estireno en las 3 etapas del tratamiento

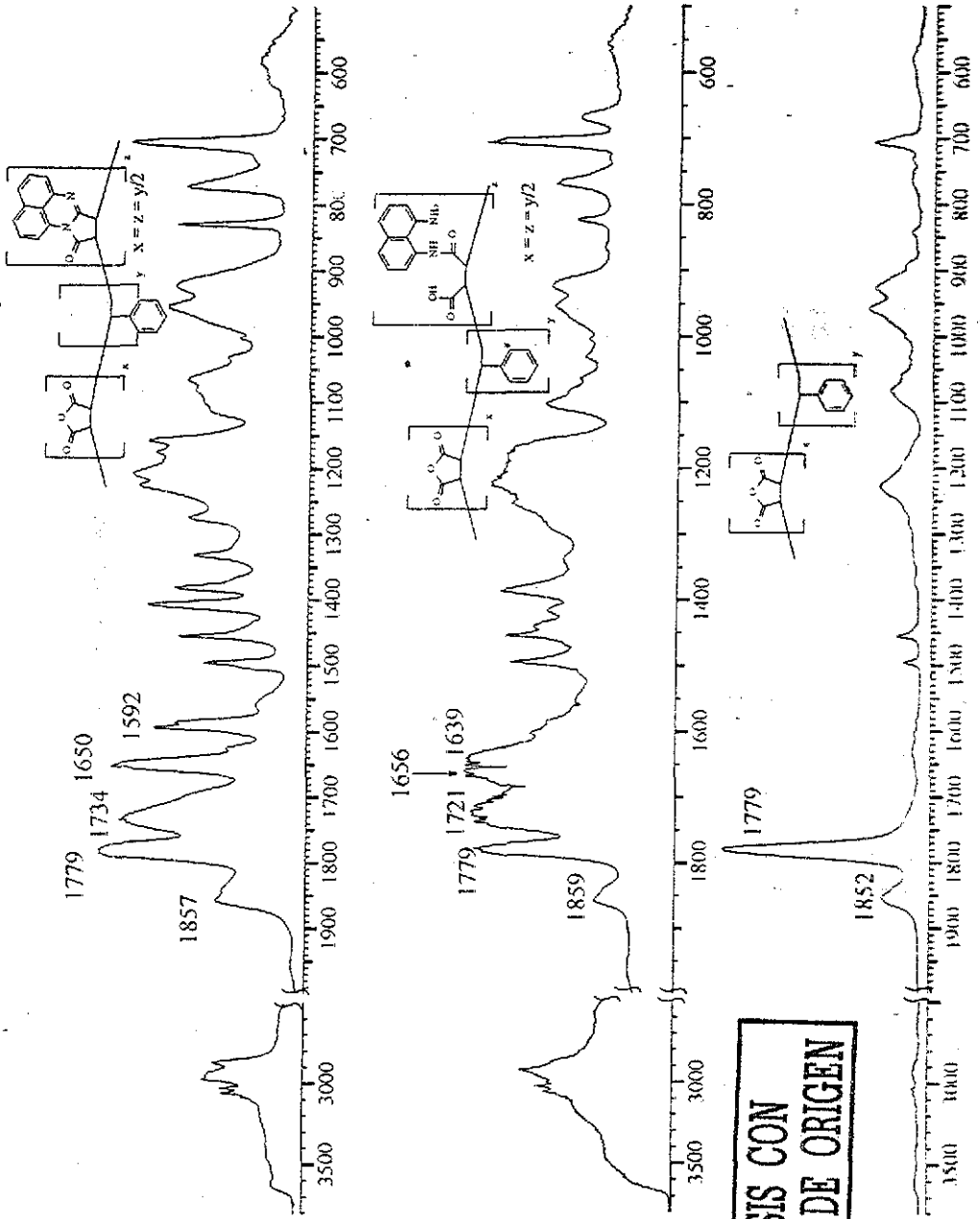


Figura 3.22

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Copolimero anh maléico-estireno despues del tratamiento

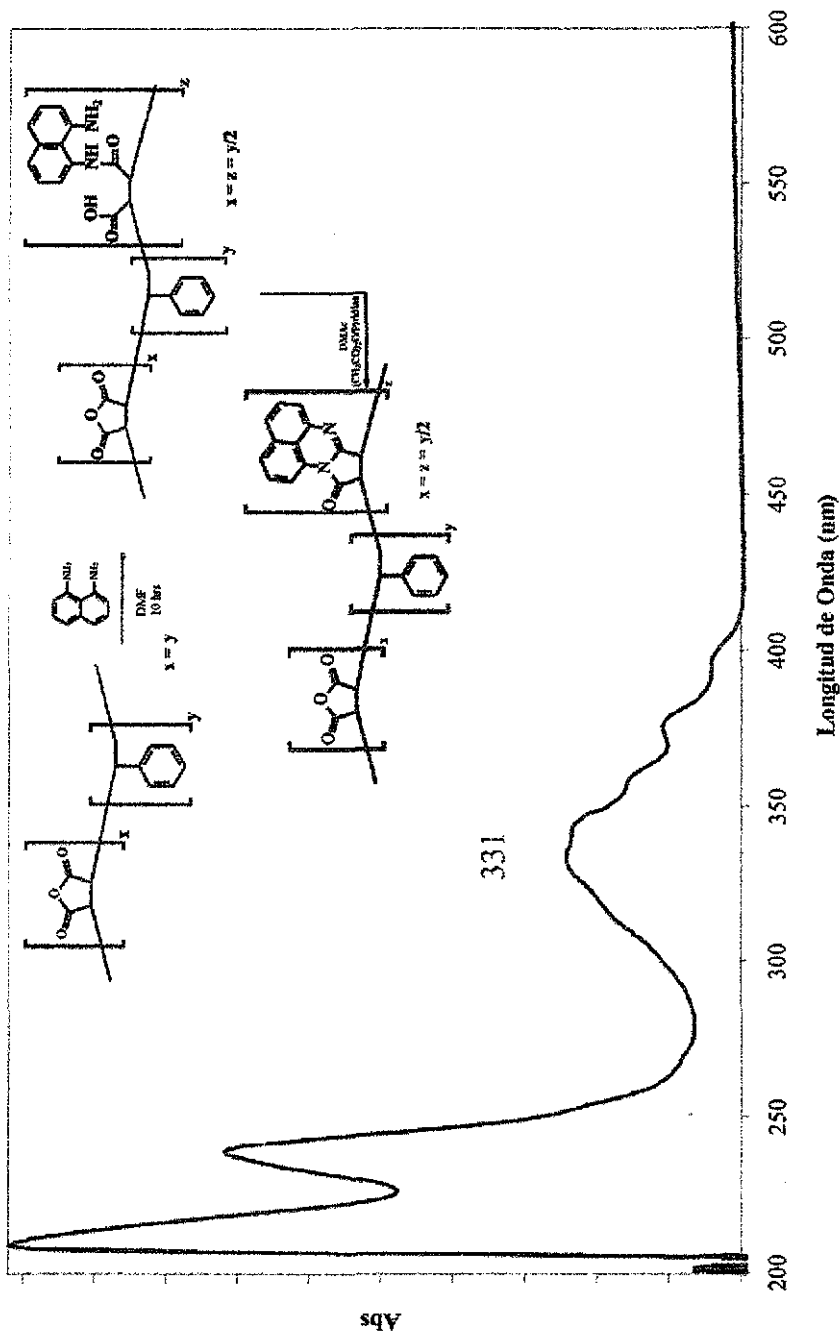


Figura 3.23

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El espectro de infrarrojo muestra señales atribuibles a la presencia de grupos de anhídrido maléico cerrados y esterificados, unidades derivadas de la maleiperinona y unidades de estireno. Estas asignaciones fueron hechas con base en los resultados obtenidos a partir de compuestos y polímeros modelo: Una señal en 1780 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O en el anhídrido maléico, una absorción en 1735 cm^{-1} atribuible a la combinación de 2 señales, el estiramiento (ν) del enlace C=O de la maleiperinona y el estiramiento (ν) del enlace C=O de los ésteres maléicos presentes, una absorción intensa en 1646 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una absorción en 1587 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos y una absorción en 1404 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3.2 Copolimerización en masa

Las reacciones de copolimerización en masa permitieron obtener copolímeros estireno-maleiperinona y estireno-anhídrido maleico de diversas composiciones con pesos moleculares más altos que las reacciones en solución. Sin embargo no fue posible obtener copolímeros estireno-norbornilenperinona, sino una mezcla de norbornilenperinona, maleiperinona y poliestireno. Los resultados de este método de copolimerización se discutirán a continuación con mayor detalle para cada sistema por separado.

3.3.2.1 Sistema estireno-norbornilenperinona

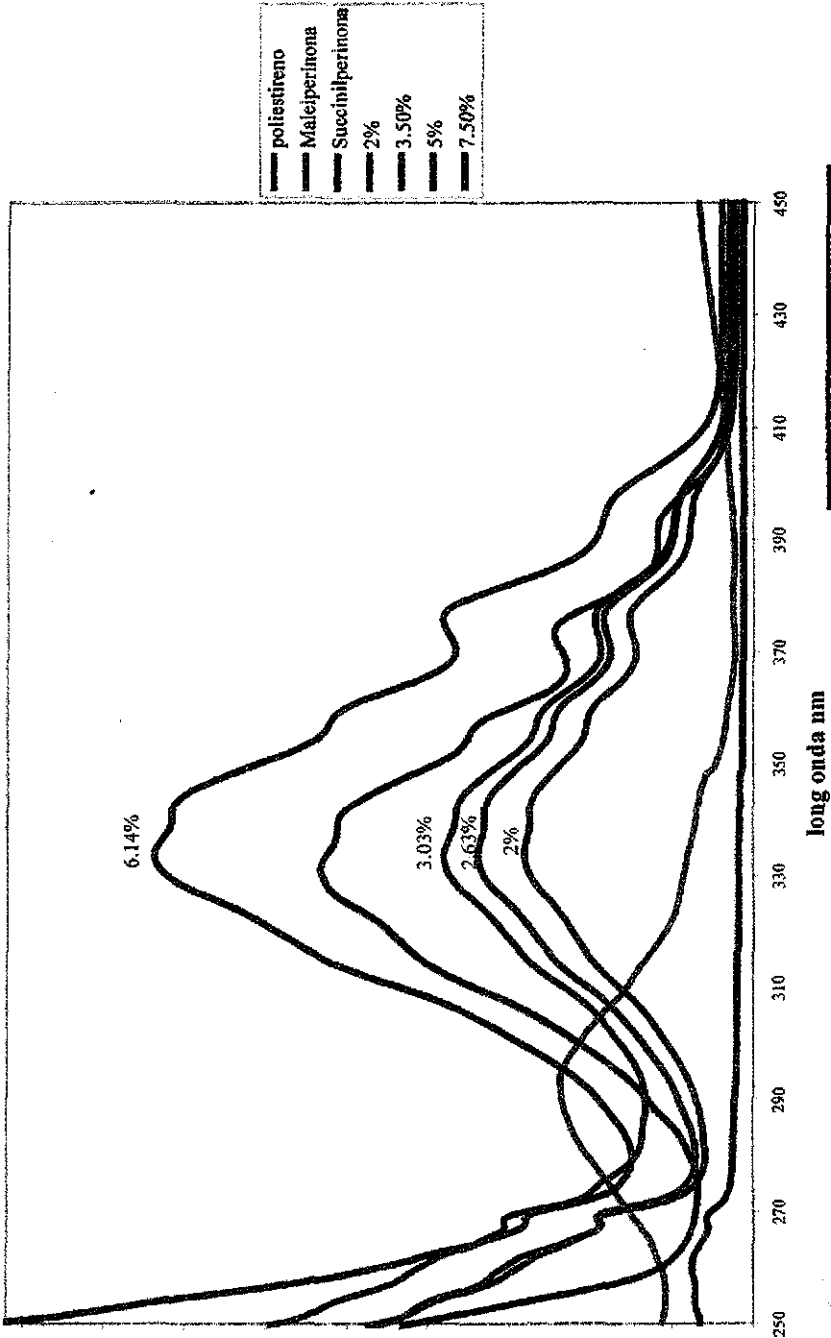
La copolimerización en masa para este sistema dio como resultado la producción de una mezcla de poliestireno, norbornilenperinona y maleiperinona. La maleiperinona se forma como resultado de la degradación vía retro Diels-Alder de la norbornilenperinona. Los resultados para este sistema sugieren que la diferencia de reactividad entre el estireno y la norbornilenperinona es tal que, a 140°C, el estireno homopolimeriza mientras que la norbornilenperinona sufre una reacción de degradación. El uso de temperaturas más bajas produjo mezclas de poliestireno y norbornilenperinona. La copolimerización por radicales libres no es posible para este sistema, sin embargo, aprovechando la versatilidad del estireno, podría intentarse algún otro método de iniciación.

3.3.2.2 Sistema estireno-maleiperinona

La copolimerización en masa de estireno y maleiperinona produjo copolímeros coloridos, fluorescentes y capaces de ser moldeados por inyección y formar películas delgadas. El tiempo necesario para obtener una conversión máxima aumenta al incrementar la proporción de maleiperinona, esto puede atribuirse a la capacidad de la maleiperinona para formar radicales libres poco reactivos, favoreciendo las reacciones de transferencia de cadena y retardando el crecimiento de las macromoléculas, ver figura 3 21

La cantidad de maleiperinona insertada en el copolímero se cuantificó por espectroscopía UV-Vis tal y como se explico anteriormente (ver páginas 65-67), ver figura 3 24.

UV copolimeros maleiperinona-estireno



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.24

La cuantificación por UV-Vis dio como resultado cantidades de maleiperinona menores a las esperadas de acuerdo con la cantidad cromóforo presente en la mezcla de reacción, ver tabla 3.2. Esto sugiere que la maleiperinona es menos reactiva que el estireno y reacciona más lento que este, lo cual favorece un "exceso" de estireno en el copolímero final.

Los tiempos y las temperaturas necesarias para obtener un rendimiento significativo de copolímero sugieren que la maleiperinona retarda las reacciones de iniciación y propagación. Los procesos de retardo suceden cuando una especie en el sistema reacciona con el iniciador o con una cadena en crecimiento formando un radical libre que no ataca fácilmente a las moléculas de monómero, deteniendo el crecimiento de las macromoléculas. Los procesos de retardo disminuyen la velocidad de la reacción de polimerización y, cuando son demasiado eficientes, pueden inhibir por completo el crecimiento de las cadenas.³⁴

En el caso de las copolimerizaciones estireno-maleiperinona iniciadas por peróxido de benzoilo, la temperatura requerida para obtener buen rendimiento y peso molecular sugiere que la especie que inicia el crecimiento de las cadenas no es el peróxido de benzoilo. El radical libre formado a partir de peróxido de benzoilo tiene una vida media demasiado corta a 140°C (> 15 min) como para favorecer la formación de cadenas de alto peso molecular.³⁴ Es posible que a esta temperatura el mismo estireno este autoiniciando la reacción de polimerización, ya su velocidad de polimerización autoiniciada a 140°C es comparable a la de los procesos que utilizan un iniciador a temperaturas más bajas.³⁴ Un

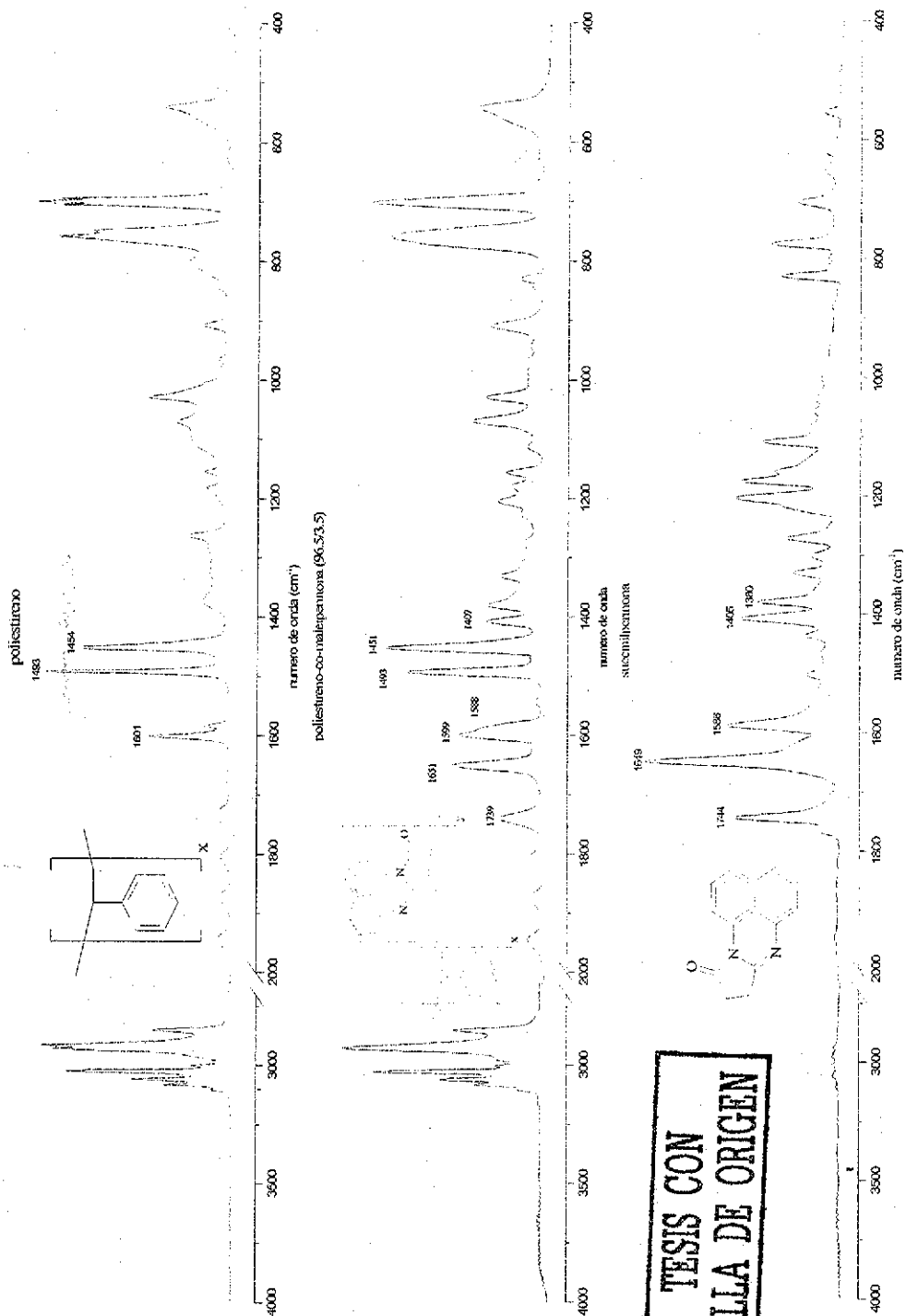
iniciador con una vida media mas apropiada (~ 1 hr) a 140°C podría acelerar el crecimiento de las cadenas y reducir el tiempo necesario para alcanzar altas conversiones

Las copolimerizaciones en masa a temperaturas menores a 110°C arrojaron rendimientos muy bajos, lo cuál sugiere que a estas temperaturas las reacciones de iniciación y propagación estan siendo inhibidas por alguna especie presente en la mezcla de reacción. Una posible explicación es que la mayoría de las cadenas en crecimiento reaccionan con una molécula de maleiperinona formando un radical libre que no se propaga eficientemente a temperaturas menores a los 140°C, pero que una vez habiendo alcanzado esta temperatura permite alcanzar pesos moleculares altos. Esta hipótesis es consistente con los resultados obtenidos, pero deberá ser comprobada posteriormente con un estudio cinético detallado que permita establecer las reactividades relativas de ambos comonomeros (ver página 97).

Los espectros de FTIR para los copolímeros obtenidos se muestran en las figuras 3 25-3 28.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectro de Infrarrojo del copolímero maleiperimona-estireno



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.25

Espectro de Infrarrojo del copolímero maleiperinona-estireno

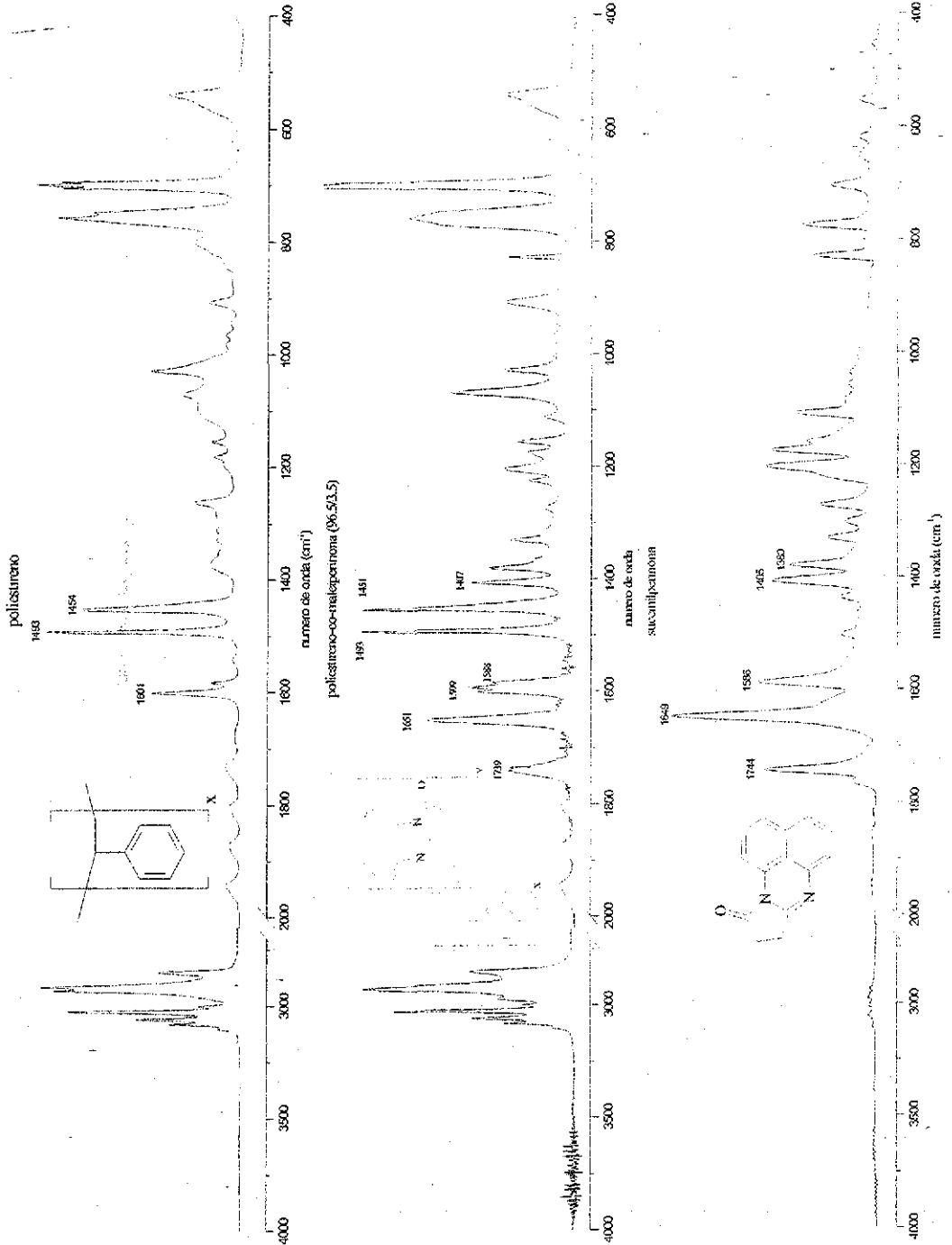


Figura 3.28

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Espectro de Infrarrojo del copolímero maleiperinona-estireno

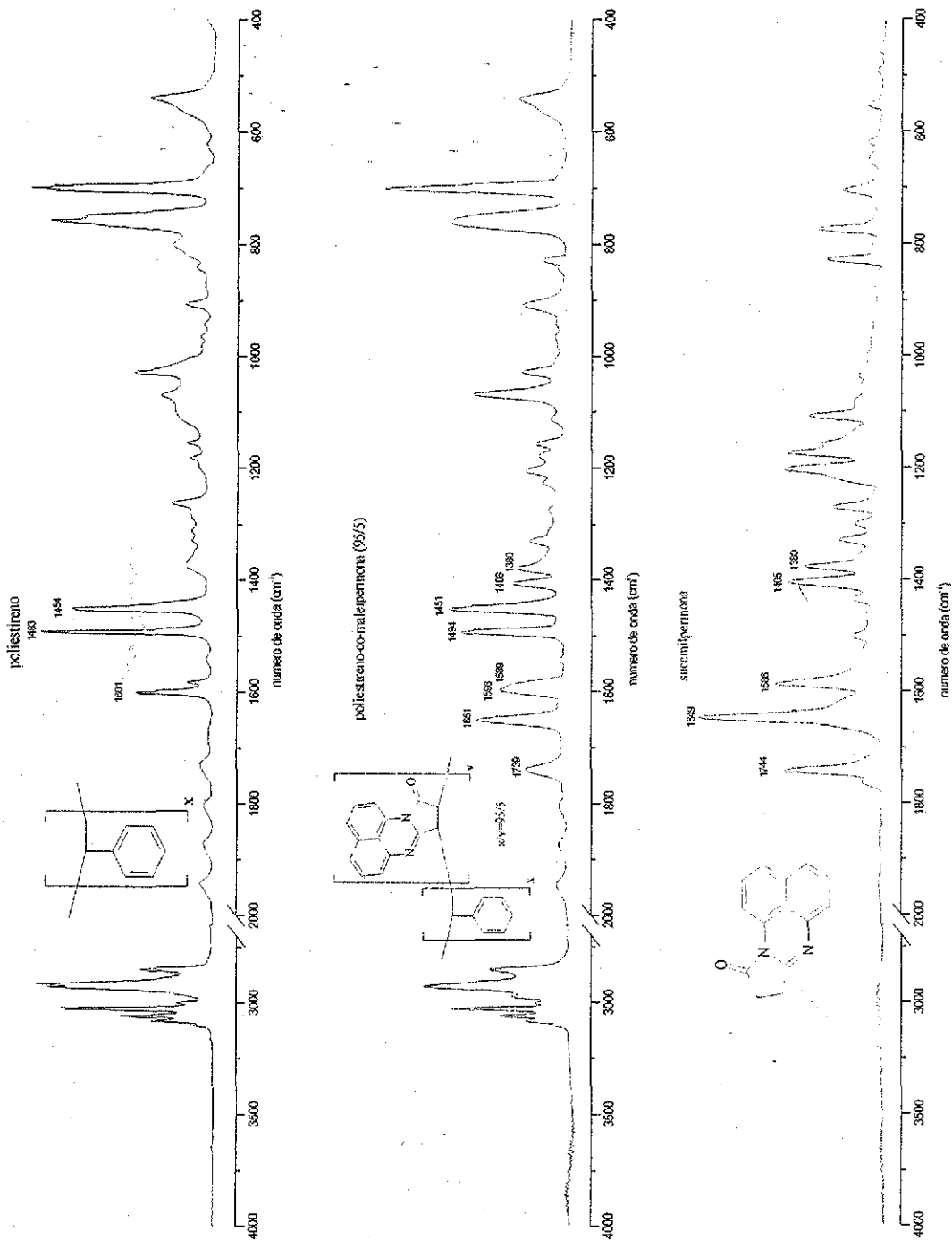


Figura 3.27

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Espectro de Infrarrojo del copolímero maleiperinona-estireno

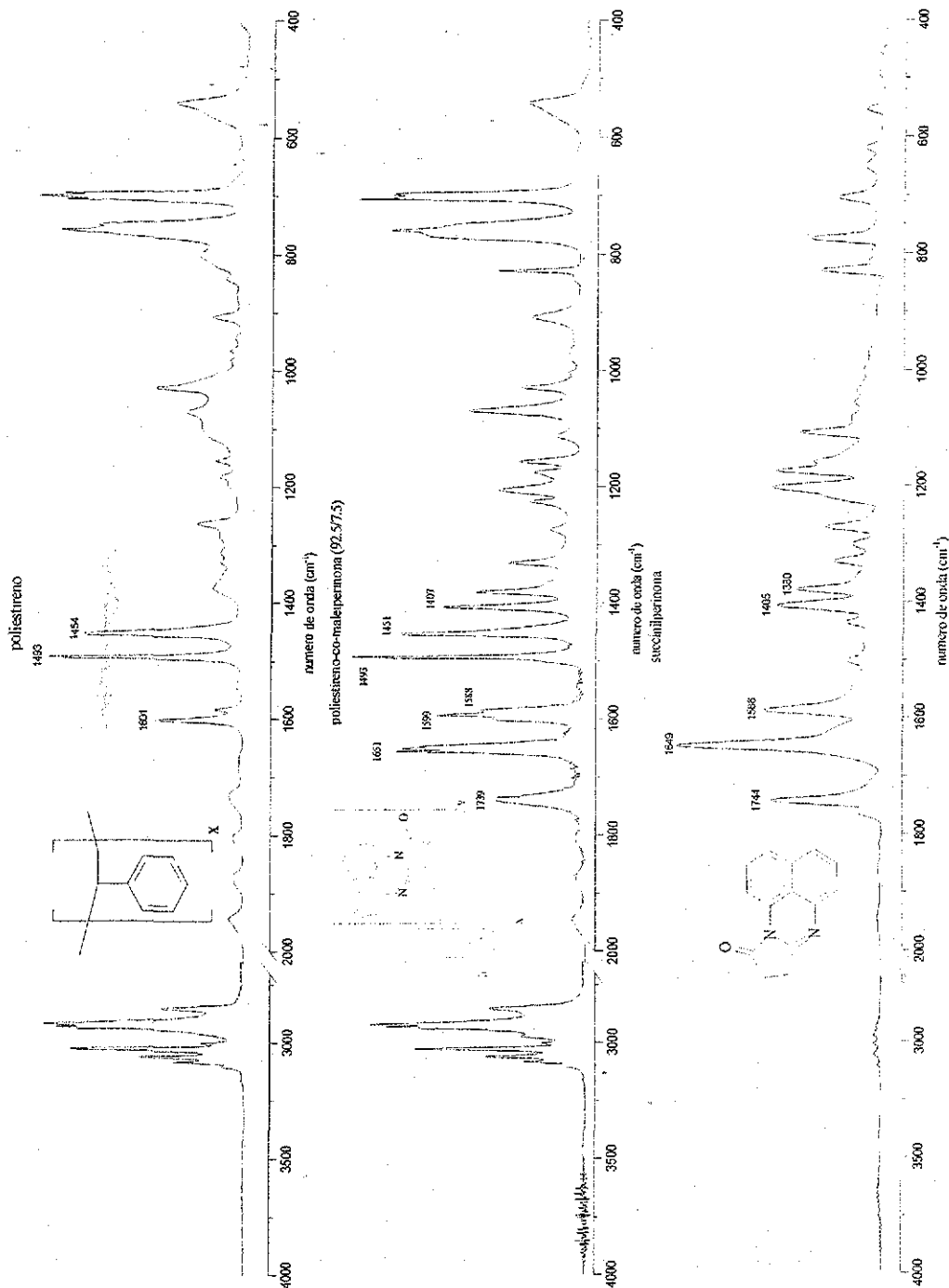


Figura 3.28

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Estos espectros muestran las absorciones esperadas para un copolímero en el que están presentes unidades de cromóforo y unidades de estireno: Una señal en 1742 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) en cm^{-1} del enlace C=O, una absorción intensa en 1646 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una absorción en 1587 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos y una absorción en 1404 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N. Las características de los copolímeros estireno-maleiperinona obtenidos se muestran en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Características de los copolímeros maleiperinona-estireno

% mol maleiperinona agregada	% mol maleiperinona insertada	Conv	Viscosidad (dl/g)	Mv	Tg. (°C)	Mn (GPC)	Mw (GPC)	Polidisp
2%	~2%	79%	0.296	105152	112	63680	159572	2.5
3.5%	2.63%	83%	0.25	79792	111	52832	132374	2.5
5%	3.02%	72%	0.24	74643	110	34011	92302	2.71
7.5%	6.14%	67%	0.22	64751	111	21485	60280	2.8

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3.2.3 Sistema anhídrido maléico-estireno

Para el sistema anhídrido maléico-estireno la copolimerización en masa permitió obtener copolímeros de peso molecular más alto que la copolimerización en solución con contenidos de anhídrido maléico de 50%, 25%, 12.5% y 5% en mol. En la tabla 3.3 se muestran las composiciones obtenidas, la viscosidad para una solución de 0.5g/dl usando THF como disolvente, el peso molecular viscosimétrico y la conversión.

Tabla 3.3. Viscosidad y Conversión para los copolímeros anhídrido maléico-estireno

Contenido anhídrido maléico (%mol)	Viscosidad (dl/g)	Mv	Conversión (%)
50	0.45	208484	85
25	0.30	107483	76
12.5	0.32	119437	65
5	0.28	96025	53

El tratamiento con 1,8 diaminonaftaleno y su posterior ciclación catalítica dio como resultado materiales que contienen aproximadamente 50% de los grupos de anhídrido maléico convertidos en la estructura heterocíclica final. La baja conversión se debe a que no es posible lograr que todos los anillos de anhídrido reaccionen con el diaminonaftaleno. Sin embargo, prácticamente todas las unidades de anhídrido maléico que reaccionan con la diamina se convirtieron a la estructura heterocíclica final.

Con el objeto de maximizar la conversión de los grupos de anhídrido maléico se intentó optimizar la reacción de condensación con 1,8-diaminonaftaleno utilizando diversos medios de reacción y diversas cantidades de diamina. La conversión más alta se alcanzó con la técnica descrita en la parte experimental, es decir, catálisis básica utilizando piridina y un exceso de diamina de 4 veces la cantidad estequiométrica. El uso de bases fuertes como catalizadores de la condensación resultaron en la apertura del anhídrido a grupos ácido, estos grupos ácido se esterifican al entrar en contacto con la mezcla deshidratante utilizada para la ciclación. El uso de ácidos para favorecer la condensación provocó la hidrólisis de los grupos anhídrido.

La dificultad encontrada para condensar el anhídrido copolimerizado con el 1,8-diaminonaftaleno podría atribuirse a dos factores: Una disminución en la reactividad del anhídrido hacia su apertura e impedimentos estéricos que impiden que las moléculas de diamino naftaleno entren en contacto con los grupos anhídrido. En el caso de la disminución de la reactividad, esta puede deberse al cambio de hibridación que sufren los átomos 3 y 4 del anillo de cinco miembros durante la polimerización. Estos átomos pasan de tener una hibridación sp^2 (doble enlace) a tener una hibridación sp^3 (enlace sencillo) después de reaccionar con el estireno, el cambio de hibridación disminuye la tensión en el anillo de cinco miembros del anhídrido maléico, haciendo menos favorables las reacciones que impliquen la apertura del anillo. Con respecto al impedimento estérico, este radica en que una molécula voluminosa como el diamino naftaleno puede tener problemas para difundir dentro de la cadena polimérica cuya forma plegada se asemeja a la de una esfera. La viscosidad de estos materiales se mantuvo prácticamente constante después del tratamiento y la ciclación.

En la figura 3.29 se muestran los espectros de FTIR para los copolímeros con un contenido de 12.5, 25 y 50% en mol de anhídrido maléico después de haber sido tratados para obtener las estructuras tipo maleiperinona. En la figura 3.30 se muestra una comparación entre los espectros de infrarrojo para el copolímero en el que los grupos anhídrido sin condensar están intactos y otro en el que estos grupos han sido esterificados o hidrolizados.

copolímero anh. maléico-estireno después del tratamiento

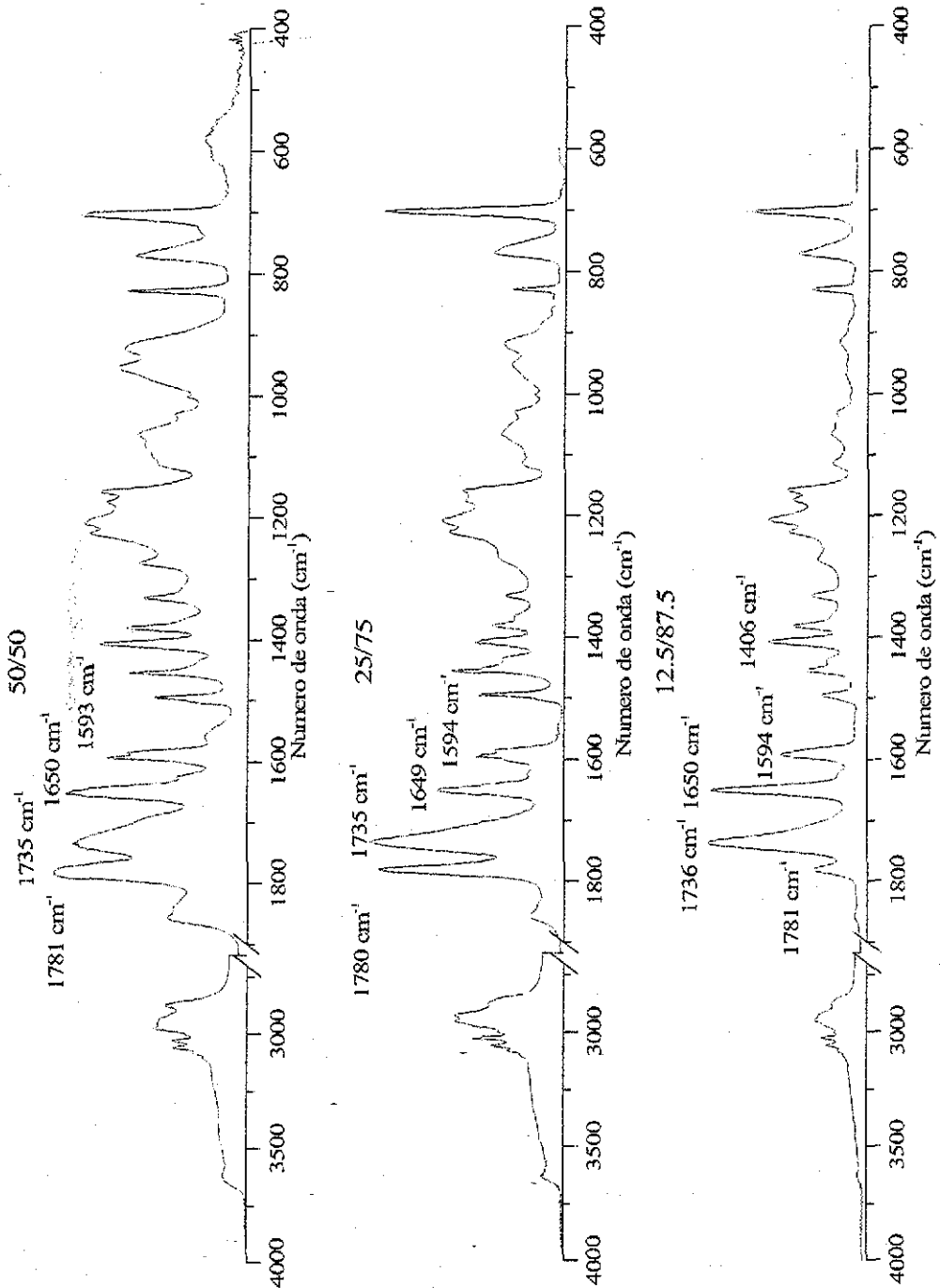


Figura 3.29

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Copolímeros tratados de anh. maleico-estireno

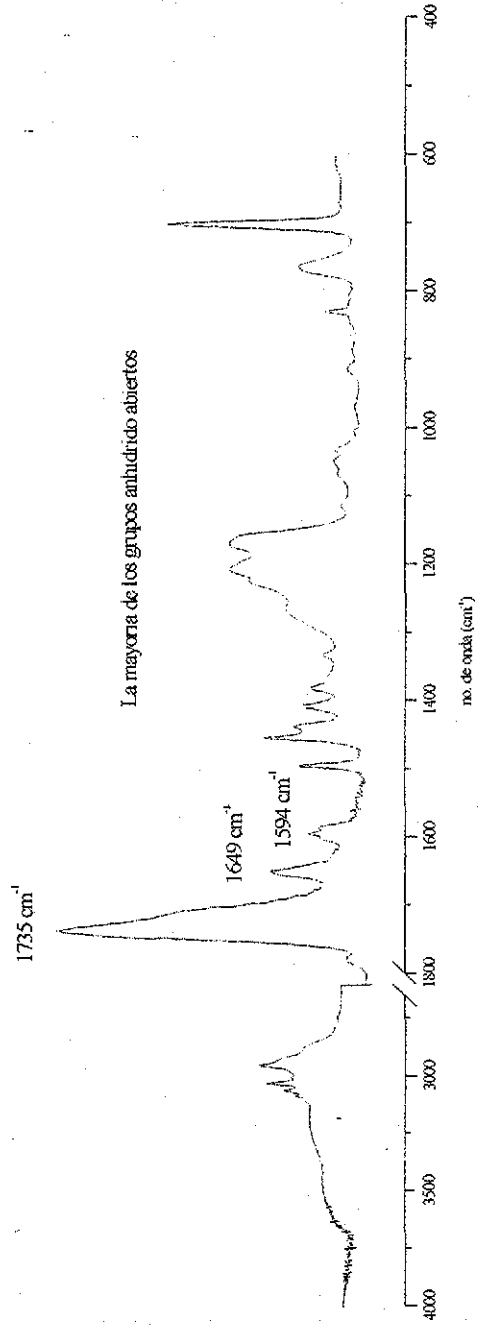
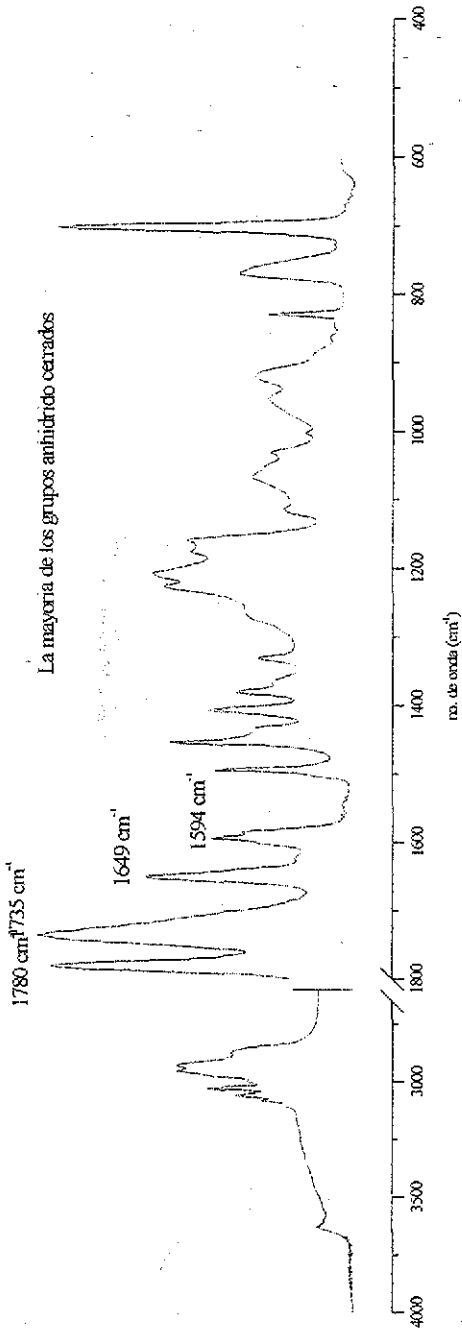


Figura 3.30

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Los espectros de FTIR para estos compuestos muestran las absorciones esperadas para un copolímero que contiene unidades heterocíclicas, grupos de anhídrido maléico cerrados y esterificados y unidades de estireno: Una señal en 1780 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O en el anhídrido maléico, una absorción en 1735 cm^{-1} atribuible a la combinación de 2 señales, el estiramiento (ν) del enlace C=O de la maleiperinona y el estiramiento (ν) del enlace C=O de los ésteres maléicos presentes, una absorción intensa en 1646 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una absorción en 1587 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos y una absorción en 1404 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N. Los espectros de UV-Visible para estos compuestos son prácticamente iguales a los obtenidos para los copolímeros sintetizados en solución y muestran, absorciones atribuibles a la presencia de los anillos aromáticos del estireno y las unidades heterocíclicas fusionadas.

3.4 Efecto de la inserción del cromóforo sobre el peso molecular

Los copolímeros obtenidos en solución presentaron pesos moleculares entre 2 y 3 veces más bajos que los pesos moleculares del poliestireno obtenido bajo las mismas condiciones. Esta disminución en el peso molecular es atribuible a la baja reactividad de la maleiperinona, la cual, además de ser aparentemente menos reactiva que el estireno, puede actuar como una “trampa” de radicales libres, retardando el proceso de copolimerización y favoreciendo las reacciones de transferencia de cadena. El mismo fenómeno se observa para los materiales obtenidos por copolimerización en masa, en donde el poliestireno tiene un peso molecular al menos 2 veces mayor al de los copolímeros de estireno-maleiperinona.

Las mediciones de peso molecular por GPC indican al aumentar la cantidad de maleiperinona en el copolímero, el tamaño de la macromolécula disminuye. Ver gráfico 3.2. Esta misma tendencia se encontró al calcular la composición de las distintas fracciones de una misma muestra al ser separadas por cromatografía de permeación en gel (GPC), ver gráfico 3.3. La composición de las macromoléculas en función de su peso molecular se puede calcular utilizando los resultados obtenidos a partir del detector de UV-Visible conectado al GPC. Este detector puede obtener el espectro de absorción UV-Visible para cada fracción que es separada por el cromatógrafo y a partir de este espectro es posible calcular la composición de las macromoléculas. Para calcular las composiciones de las fracciones se utilizó la ley de Lambert-Beer (ver página 66) y los coeficientes de absorptividad molar de la succinilperinona a 331 nm y del etilbenceno a 259 nm.³⁵

La disminución del peso molecular de los copolímeros al aumentar la cantidad de maleiperinona insertada también se observa en el caso de los pesos moleculares calculados por mediciones viscosimétricas

Esta disminución del peso molecular al aumentar la cantidad de maleiperinona presente en el sistema apoya la suposición de que el cromóforo actúa como agente de transferencia de cadena y como retardador del crecimiento de las cadenas. Sin embargo, esta observación cualitativa deberá ser verificada determinando las reactividades relativas del estireno y la maleiperinona en el proceso de copolimerización.

Peso molecular v.s. Maleiperinona insertada

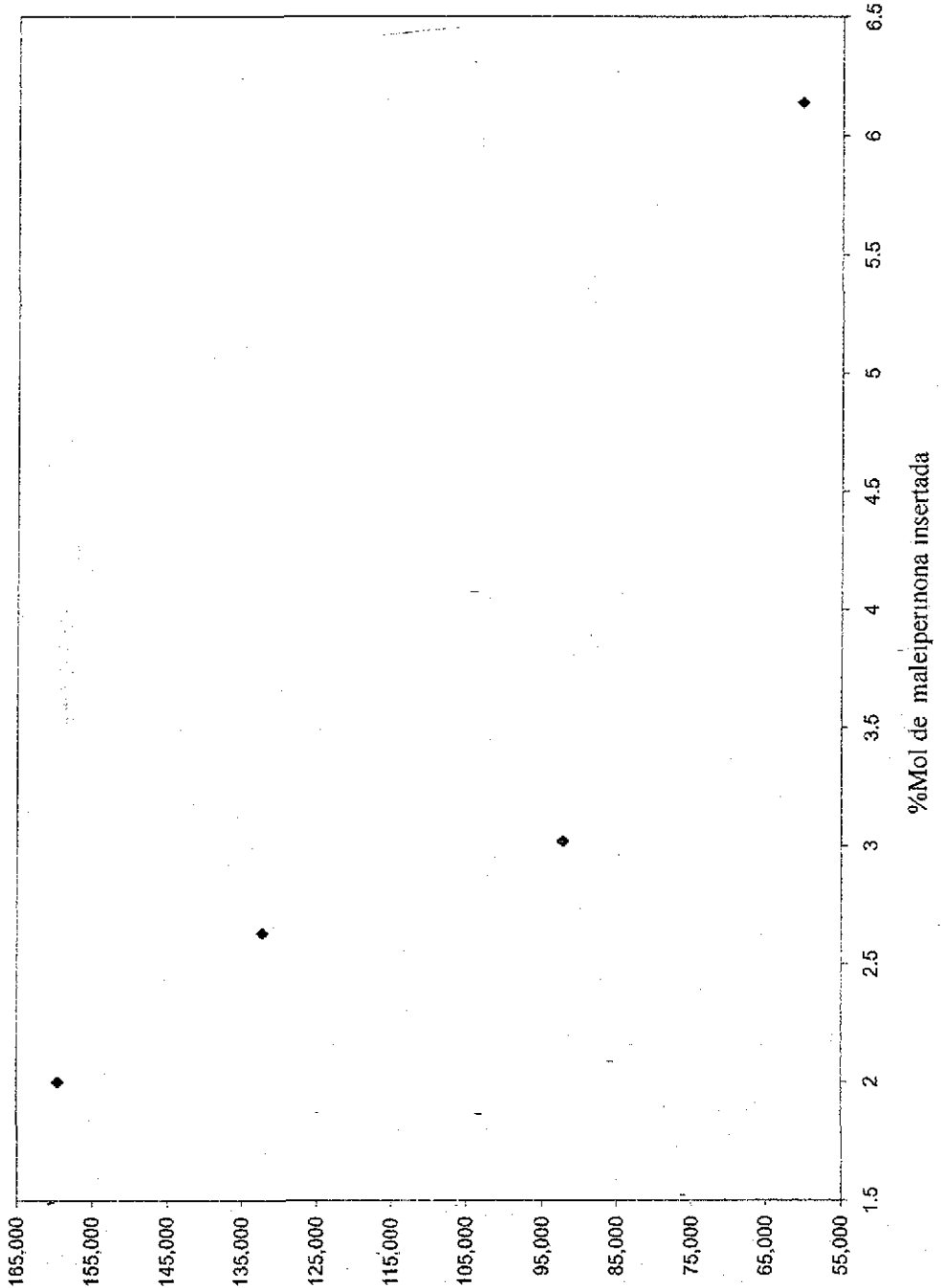


Gráfico 3.2

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Copolímero estireno-maleiperinona (98/2) fraccionado por GPC.
 Peso molecular vs. Cromóforo insertado

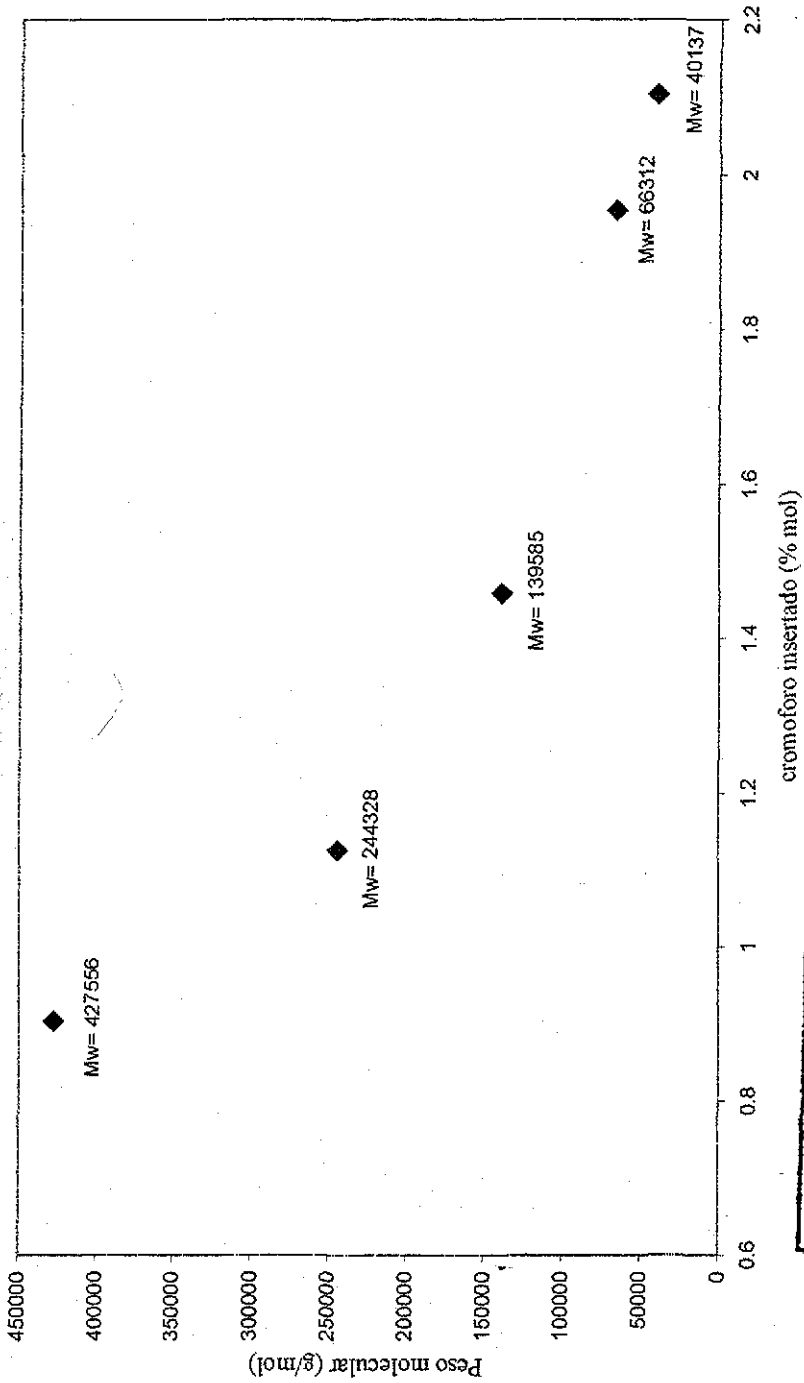


Grafico 3.3

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

Una estimación de estas reactividades relativas puede llevarse a cabo utilizando alguno de los modelos clásicos.³⁶ Debido a que este tipo de tratamientos está basado en la ecuación diferencial (ver ecuación 3.2) que asume un valor constante para las concentraciones de monómeros en el medio de reacción, las mediciones de abundancia relativa de estireno y maleiperinona deberán hacerse en copolímeros obtenidos a conversiones menores al 5%.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}$$

Donde:
 $d[M_1]/d[M_2]$ = relación de concentraciones de M_1 y M_2 en el copolímero. $[M_1]$ = concentración inicial de monómero 1, $[M_2]$ = concentración inicial de monómero 2, $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$

Ecuación 3.2

En el tratamiento propuesto por Kelen y Tudos,³⁶ la ecuación 3.2 se rearrregla de tal manera que los parámetros r_1 y r_2 puedan obtenerse por regresión lineal de los datos experimentales. Ver ecuación 3.3

$$\eta = \left[r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad \text{donde} \quad \eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \text{y} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}$$

Ecuación 3.3

$$G = X(Y - 1), \quad F = X^2/Y, \quad X = [M_1]/[M_2], \quad Y = d[M_1]/d[M_2]$$

Las mediciones de X y Y en el caso específico del sistema estireno-maleiperinona pueden realizarse utilizando espectroscopia UV-Vis

A pesar de que los resultados obtenidos indican que es muy difícil incorporar más de 6% de maleiperinona en el copolímero, estas cantidades son suficientes para producir materiales intrínsecamente coloridos y luminiscentes. La incorporación de pequeñas

cantidades de cromóforo (menos de 3% en mol) permite obtener materiales con pesos moleculares aceptables y comparables a los de ciertas variedades de poliestireno comercial.

3.5 Efecto de la inserción de los cromóforos sobre el color y las propiedades luminiscentes del poliestireno

3.5.1. Absorción en UV-Vis del cromóforo y el compuesto modelo

Para entender mejor los cambios en las absorciones de radiación UV-Visible del poliestireno debido a la inserción de estructuras derivadas de la maleiperinona en sus cadenas, conviene examinar el origen de estas absorciones en el monómero y en el compuesto modelo. Las absorciones observadas en ambos compuestos pueden atribuirse a transiciones similares a las que suceden en las perimidinas sustituidas³⁷ La absorción observada en la maleiperinona en 227nm puede atribuirse a transiciones electrónicas dentro del anillo naftalénico. La absorción en 293 puede atribuirse a la transición $n \rightarrow \pi^*$ hacia el anillo naftalénico. La banda ancha con un máximo en 480nm podría atribuirse a un complejo de transferencia de carga entre el anillo naftalénico rico en electrones y los anillos heterocíclicos fusionados deficientes en electrones. En el caso del compuesto modelo, succinilperinona, la absorción en 239 puede atribuirse a transiciones electrónicas dentro del anillo naftalénico, mientras que el máximo observado en 331nm es atribuible a una transición de tipo $n \rightarrow \pi^*$, hacia el anillo naftalénico. La banda responsable del color es muy probablemente aquella en 398 nm originada por una transferencia de electrones π del naftaleno hacia la parte heterocíclica de la molécula.

3.5.2 Absorción UV-Vis de los copolímeros estireno-maleiperinona

Los materiales obtenidos, tanto por inserción directa, como por tratamiento de un copolímero precursor, presentan una coloración rojiza. Esta coloración se debe a una banda de absorción en UV-Vis que tiene un máximo en 398 nm. Esta banda de absorción no se observa en el poliestireno o en el cromóforo inicial y puede atribuirse a la presencia de estructuras heterocíclicas semejantes al compuesto modelo, succinilperinona, XV. Ver figura 3.31.

Espectro UV/Vis del Copolímero maleiperinona-estireno

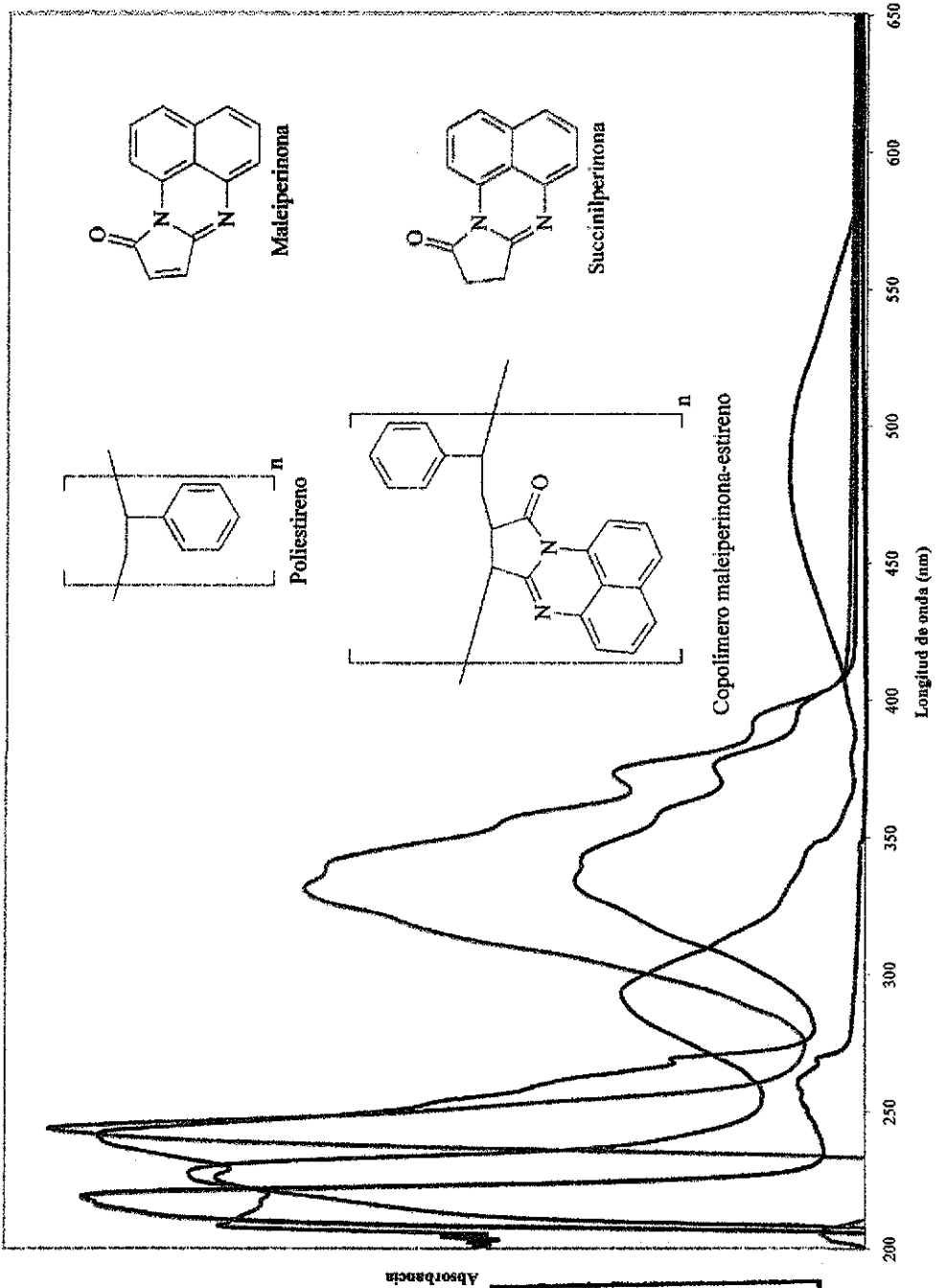
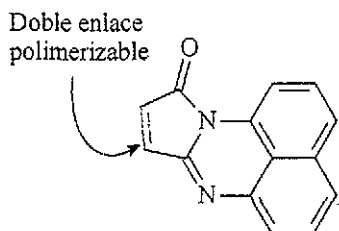


Figura 3.31

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El color final de los materiales obtenidos es distinto al del cromóforo inicial. Este cambio en la coloración se debe al cambio en la estructura de la molécula colorida durante la reacción de copolimerización. La apertura del doble enlace presente en el anillo de cinco miembros de la maleiperinona, ver figura 3.32, elimina su absorción en 480 nm. y produce la aparición de un nuevo grupo de absorciones entre las que destaca la que se observa en 331 nm.



Maleiperinona

Figura 3 32

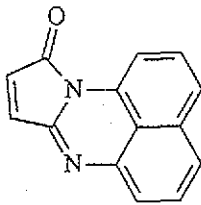
Con el objeto de evaluar la intensidad de las transiciones electrónicas y, por lo tanto, de las propiedades, se utilizó un parámetro conocido como fuerza de oscilador, f . La fuerza de oscilador permite evaluar la intensidad de una absorción, ya que no solo toma en cuenta el coeficiente de extinción sino que también considera el área bajo la curva de la de dicha absorción.³⁸ El parámetro f fue calculado mediante la ecuación 3.4 para el cromóforo presente en el polímero (a través del compuesto modelo) y los valores obtenidos se compararon con los calculados para la maleiperinona y algunos otros cromóforos utilizados para sintetizar polímeros intrínsecamente coloridos. En el caso del compuesto modelo, se reportan dos longitudes de onda, 398nm, a la que puede atribuirse el color y 331nm, que es la banda cuya energía se reemite parcialmente como radiación visible (ver figura 3.34).

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \cdot \Delta \nu_{1/2} \cdot \epsilon_{\max}$$

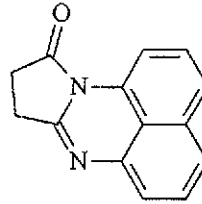
Donde $\Delta \nu_{1/2}$ es la amplitud media, es decir, el ancho de la banda de absorción en cm^{-1} a $\epsilon = 1/2 \epsilon_{\max}$

Ecuación 3.4

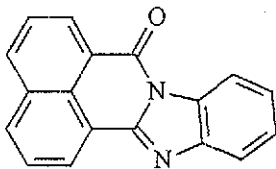
En la tabla 3.4 se presentan los valores de máximo de absorción, coeficiente de extinción y parámetro f para 4 cromóforos, cuyas estructuras se ilustran en la figura 3.33.



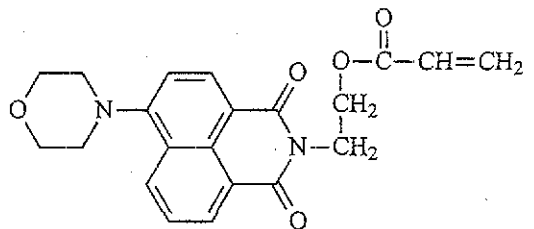
Maleiperinona



Succinilperinona



Naftoilenbencimidazol
(ref 34)



9-(etil-2-acriloil)-4-(N-Morfolino)-1,8-naftalimida
(ref 24)

Figura 3.33

El naftoilenbencimidazol ha sido utilizado como pigmento para materiales poliméricos en la industria automotriz² y la naftalimida sustituida se utilizó como

cromóforo para modificar poliestireno y polimetilmetacrilato.²⁴

Tabla 3.4 Parámetros ópticos de los cromóforos

Compuesto	λ max	log ϵ	$\Delta \nu$ 1/2 (cm ⁻¹)	f
Naftalimida substituida (ref 24)	401	4.008	5023	0.22102781
Succinilperinona	331	4.09229948	5309.4408	0.28368215
Succinilperinona	398	3.3261	758	0.007
Maleiperinona	480	3.79934055	4710.2852	0.12819512
Naftolienbencimidazol (ref 36)	390	3.699	5316.4284	0.11484279

Entre más grande es el parámetro f , mayor es la intensidad de la transición electrónica y, por lo tanto, del color observado. Al observar los valores de la tabla 3.4, para la maleiperinona y la succinilperinona, puede verse que la copolimerización de la maleiperinona produce una disminución en la intensidad de la transición electrónica responsable por el color del material final. Sin embargo, la apertura del doble enlace también produce la aparición de una transición muy intensa en 331nm a la cual pueden atribuirse las propiedades luminiscentes del material, ya que parte de la energía absorbida a esta longitud de onda se reemite a 442 y 460 nm como fluorescencia (ver figuras 3.34 y 3.35). Una comparación de los parámetros ópticos de la succinilperinona con los dos cromóforos utilizados en la literatura^{2,24} revela que la intensidad de la absorción en 331nm del material sintetizado a partir de estireno y maleiperinona supera algunos datos previamente publicados.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

3.5.3 Fluorescencia

Los materiales obtenidos por copolimerización directa con contenidos de cromóforos menores al 7% emiten radiación en 442 y 460 nm al ser excitados con luz ultravioleta de 262 y 331 nm. La emisión de radiación azul se intensifica al disminuir la cantidad de cromóforo presente en el material estudiado, posiblemente por una disminución en los fenómenos de autoatenuación que puedan ocurrir en el polímero. En las figuras 3.34 y 3.35 pueden verse los espectros de excitación y emisión típicos para estos compuestos.

El fenómeno de fotoluminiscencia no se observa para el cromóforo antes de la copolimerización, sin embargo, el compuesto modelo, succinilperinona presenta un comportamiento similar al del material polimérico. Esta observación permite suponer que la propiedad luminiscente del cromóforo se debe a la apertura del doble enlace durante la copolimerización. La mayor intensidad de emisión se obtuvo para el compuesto con 0.7% en mol de cromóforo, lo cual sugiere que posiblemente sea necesario disminuir aún más el contenido de cromóforo para optimizar la emisión de radiación.

El coeficiente de Stock para la emisión del cromóforo es de 7587 cm^{-1} se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta\nu = \left(1/\lambda_{abs} - 1/\lambda_{fl}\right) \times 10^7$$

Ecuación 3.5 Coeficiente de stock Donde λ_{abs} es la longitud de onda de absorción y λ_{fl} es la longitud de emisión

La capacidad de este material para emitir parte de la energía como luz visible lo hace atractivo para su utilización en aplicaciones de la industria óptica y optoelectrónica

Copolímero maleiperinona-estireno Espectro de excitación

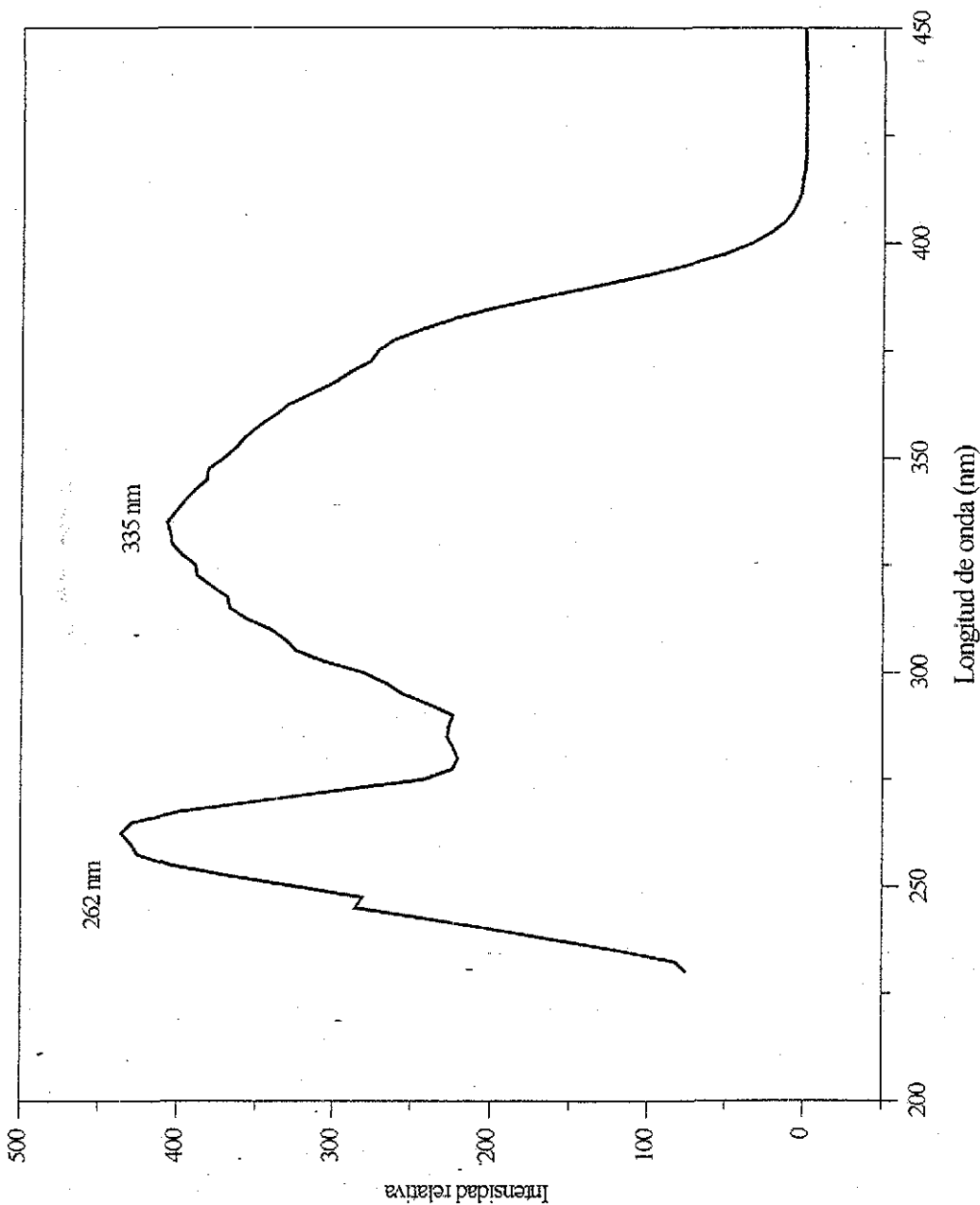
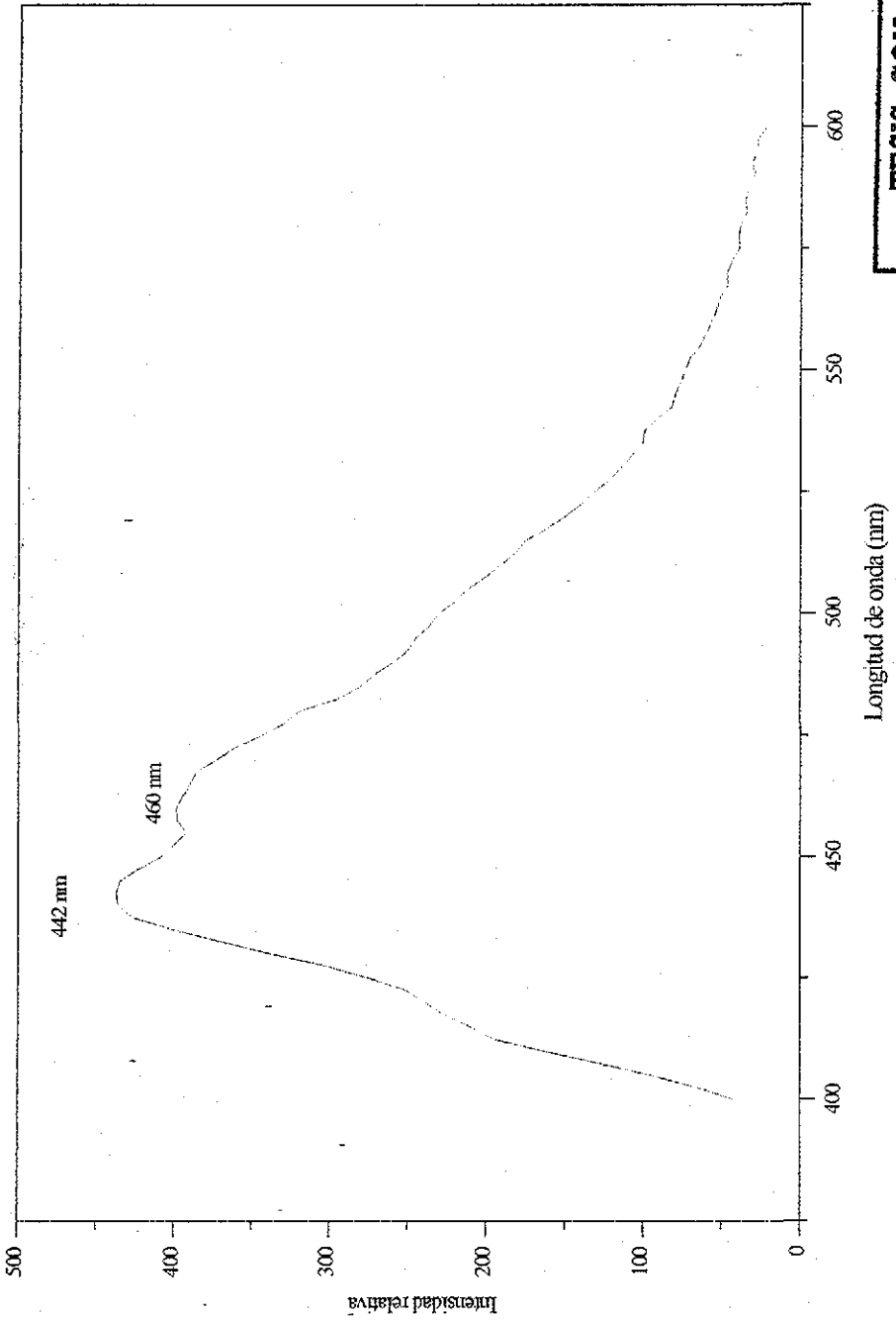


Figura 3.34

Copolimero maleiperinona-estireno
Espectro de emisión



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.35

3.6 Efecto de la inserción de los cromóforos sobre las propiedades térmicas del poliestireno

La temperatura de transición vítrea para estos materiales fue de alrededor de 111°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min, sólo 4°C superior a la del poliestireno bajo las mismas condiciones, ver figura 3.36. Los copolímeros con un mayor contenido de maleiperinona se sintetizaron con la intención de estudiar el efecto de la presencia de unidades de maleiperinona sobre las temperaturas de inicio de descomposición y de transición vítrea de los copolímeros. Se encontró que para copolímeros con una cantidad de maleiperinona de hasta 6.14%, las temperaturas de transición vítrea o de inicio de descomposición no varían significativamente. El método de inserción directa no permite incorporar cantidades mucho mayores a 6% de maleiperinona al copolímero sin sacrificar su transparencia, flexibilidad y peso molecular. Para poder estudiar las propiedades de copolímeros maleiperinona-estireno con una mayor concentración de cromóforo en las cadenas se exploró un enfoque alternativo. Este enfoque consiste en sintetizar copolímeros de anhídrido maléico-estireno y transformar posteriormente los grupos de anhídrido maléico en el copolímero en estructuras heterocíclicas fusionadas. Los materiales obtenidos por este método presentan, además de las unidades de cromóforo, grupos éster y ácido derivados del anhídrido maléico. El entrecruzamiento de estos grupos no condensados o esterificados no permitió observar ninguna transición por calorimetría diferencial de barrido (DSC), los materiales se volvieron insolubles después de calentarlos a 200°C durante 20 minutos.

DSC copolímeros maleiperinona-estireno

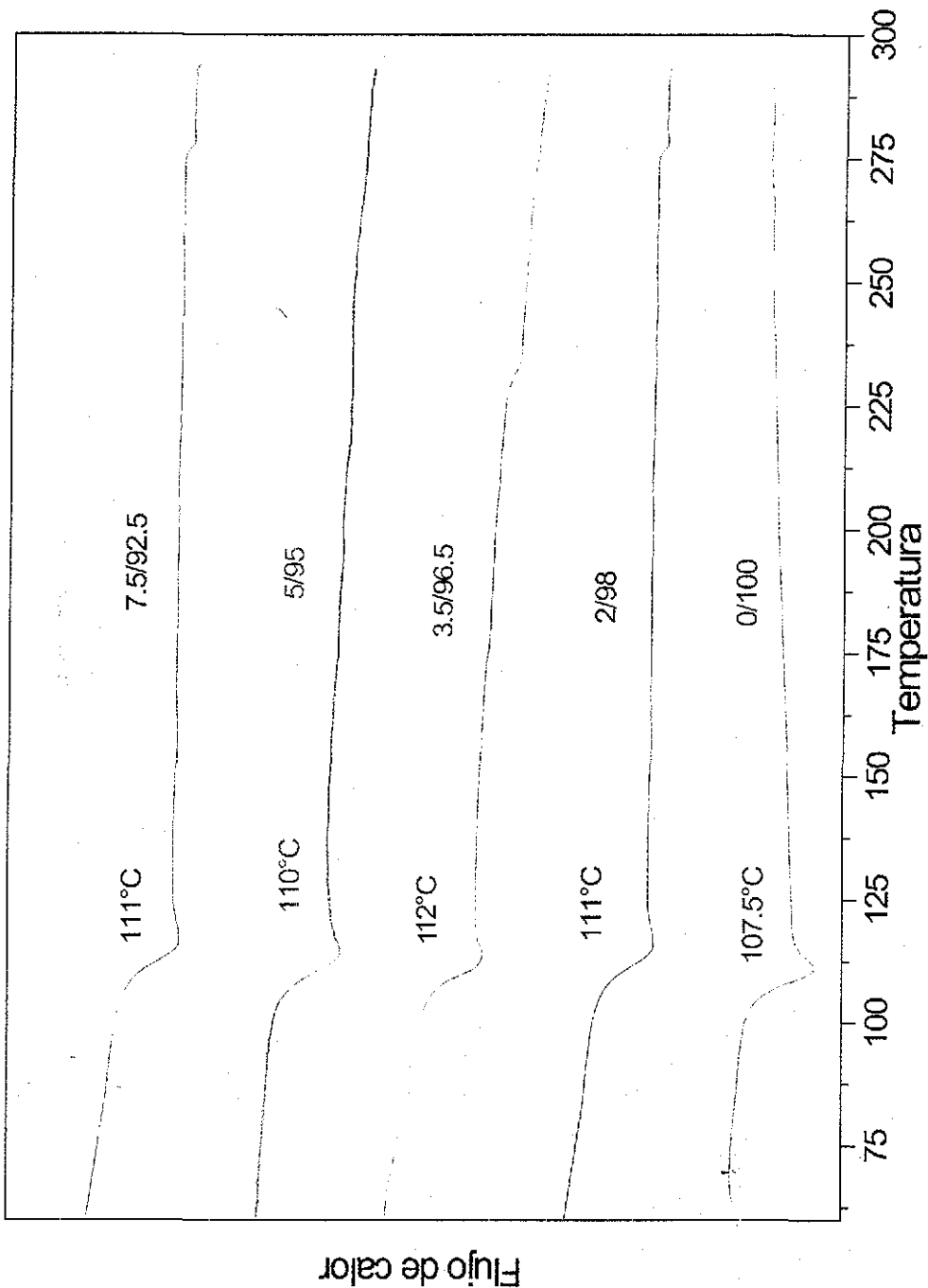


Figura 3.36

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 4. Conclusiones

En este trabajo se evaluó la posibilidad de obtener materiales poliméricos intrínsecamente coloridos y/o luminiscentes mediante la modificación de estireno por inserción de nuevos compuestos coloridos que contienen estructuras heterocíclicas fusionadas. Los resultados obtenidos en este estudio permiten evaluar la viabilidad del enfoque y sientan las bases para su extensión hacia la modificación de otros polímeros y para la utilización de nuevos cromóforos obtenidos utilizando el mismo método de síntesis

La primera parte del trabajo se concentró en la síntesis de nuevos compuestos coloridos que tuvieran un doble enlace potencialmente polimerizable. El nuevo enfoque sintético utilizado permitió obtener 2 nuevas estructuras heterocíclicas fusionadas con un doble enlace que podría participar en reacciones de copolimerización

Un estudio de la reactividad de estos dos compuestos hacia la homopolimerización y la copolimerización reveló lo siguiente:

La norbonilenperinonona sufre una reacción de descomposición que impide su homopolimerización y su copolimerización utilizando iniciación por radicales libres

El doble enlace de la maleiperinona reacciona en presencia de peróxido de benzoilo, pero no es posible obtener compuestos de alto peso molecular. Esto se debe a la estabilidad de su radical libre, lo cual disminuye su reactividad y le permite actuar como “trampa” de radicales libres, inhibiendo la reacción de homopolimerización

Es posible obtener materiales poliméricos intrínsecamente coloridos y luminiscentes mediante la copolimerización en solución y en masa de estireno y maleiperinona. La copolimerización en masa produjo polímeros con pesos moleculares de 3 a 5 veces mayores que la copolimerización en solución. La temperatura de transición vítrea para estos materiales fue 4°C superior a la del poliestireno bajo las mismas condiciones y su temperatura de inicio de descomposición 20°C inferior a la del poliestireno puro. Los resultados sugieren que la maleiperinona actúa como retardador de la reacción de copolimerización y favorece las reacciones de transferencia de cadena, disminuyendo el peso molecular del material final.

Además de la copolimerización directa, se exploró la posibilidad de generar estas nuevas estructuras heterocíclicas mediante el tratamiento de un copolímero precursor. El tratamiento de copolímeros de anhídrido maléico y estireno permite convertir solamente la mitad de los grupos disponibles en las estructuras heterocíclicas finales, obteniéndose copolímeros que contienen grupos anhídrido y unidades de cromóforo.

La modificación de poliestireno utilizando cromóforos que contienen estructuras heterocíclicas fusionadas puede utilizarse para producir materiales intrínsecamente coloridos y fluorescentes. Las propiedades de los materiales obtenidos les hacen utilizables en las industrias cosméticas, textiles y de alimentos, y especialmente atractivo para aplicaciones novedosas, debido a sus propiedades fluorescentes, en las industrias óptica y opto-electrónica.

Una ampliación del enfoque utilizado en este trabajo hacia la modificación de otros polímeros de uso común y hacia el control sistemático de las longitudes de onda absorbidas y emitidas por los cromóforos podría ser de interés

Existen al menos dos posibilidades que valdría la pena explorar en un intento por modificar los cromóforos heterocíclicos. La primera es la utilización de 1,8-diaminonaftalenos con sustituyentes electroattractores y electrodonadores, ver figura 4.1

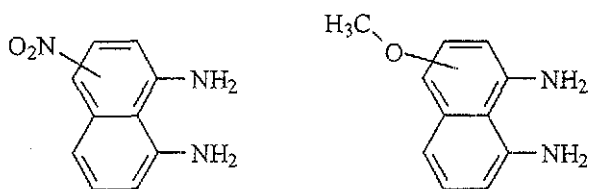


Figura 4.1
Diaminonaftalenos sustituidos

La segunda posibilidad consiste en la utilización de diaminas que incorporen más anillos aromáticos al sistema conjugado y modifiquen el sistema heteroanular fusionado. Ver figura 4.2.

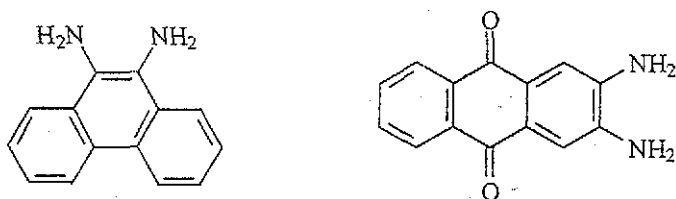


Figura 4.2

Referencias

1. Allen G A., Kuhn H.H., 1970, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience Publishers, Vol 15, 314-319
2. Salomone, *Encyclopedia of Polymeric Materials*, Vol 3, 746-758.
3. Kalopissis G , Viout A , 1968 Belg. Pat. 716,565; *Chem. Abstr* 71, 53468f (1969)
4. Kalopissis G , 1969 Belg. Pat. 718,865; *Chem. Abstr* 71, 42172d (1969)
5. Kalopissis G., 1968 Fr. Pat. 1,547,495; *Chem. Abstr* 71, 82718t (1969)
6. Kalopissis G , Viout A., 1968 Fr. Pat. 1,527,405; *Chem. Abstr* 71, 92630x (1969)
7. Utsumi I, Ida T., Takahashi S., 1966, Japan Pat 17,065; *Chem abstr* 66, 47312f (1967)
8. Ida T., Takahashi S. y Utsumi I, 1969, *Yakugaku Zasshi*, 89, 517; *Chem abstr* 71, 51214w (1969).
9. Ida T., Watanabe S , Takahashi S. y Utsumi I, 1969, *Yakugaku Zasshi*, 89, 524; *Chem abstr* 71, 51215x (1969).
10. Bykov A N, et al., 1967, Transactions of Higher Education Institutions, *Chemistry and Chemical Technology Series*, 10, 940. (Rus)
11. Gangneux P y Marechal E , 1973, *Bull Soc. Chem. France*, 4, 1466.
12. Nurmukhametov R N, et. al., 1988, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 62 (5), 649.
13. Baraskov N.N., Yakolev Yu. Yu., Nurmukhametov R N., 1993, *Intern J. Polymeric Mater* , Vol 19, 155-166
14. Barashkov N. N., et. al , 1995, *Synthetic Metals*, 75, 241
15. Barashkov N.N., et al , 1991, *Chem. Fibers*, 1, 44.
16. Preston J., 1965, *J Heterocycl. Chem* , 2, 441
17. Qian, X, & Zhu, K., 1989, *Dyes Pigments*, 11, 13.
18. Martynsky T., Mykowska E., & Bauman D , 1994, *J. Molec. Struct.* 325, 161.
19. Konstantinova T.N., Grabchev I., 1997, *Polymer International*, 43, 39
20. Grabchev I., Moneva I., 1999, *J. Appl Polym. Sci.*, 74, 151.
21. He Z., et al , 2000, *Journal of Luminescence*, 86, 1.
22. Grabchev I., Bojinov V., 2001, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 139, 157.

23. Grabchev I, Bojinov V., & Betsheva R., 2001, *J. Appli. Polym. Sci.* **81**, 2463.
24. Filipova T., Grabchev I & Petrov 1996, *I. J. Polym. Sci. A* **35**, 1069-1076.
25. Chakravarti G.C., 1924, *Quart. J. Indian Chem Soc.* **1**, 19-26
26. Bistrzycki a., Risi J., 1925, *Helvetica Chim. Acta*, **8**, 810-820.
27. Crippa G.B., Galimberti P., 1929, *Gazz. Chim. Ital.*, **59**, 510-519.
28. Arient J, Marhan J., 1960, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **25**, 124-129
29. Manukian B.K., 1965, *Helv. Chim Acta* **48**(8) 1999-2004
30. Van Deusen R.L, Goins O.K., Sicree A.J, 1966, *Amer. Chem. Soc. Div. Polymer. Chem. Preprints* **7**(2), 528-534.
31. Arnold F.E., Van Deusen R.L., 1969, *Macromolecules*, **Vol. 2, No. 5** 497-502.
32. Likhatchev D, Granados-Fócil S., Gaviño R., Canseco M, y Alexandrova L., 1999, *High Performance Polymers*, **11** (4) 1-11.
33. Granados S., 2001, *Nuevos enfoques sintéticos para la obtención de estructuras heterocíclicas tipo 1,2-benzotienbencimidazol*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
34. Odian G. 1991, *Principles of Polymerization*, 3ra ed., Wiley-Interscience. E.U.A., p 212-216, 241, 243-255, 259-262.
35. Kamlet M.J, 1957, *Organic Electronic Spectral Data*, Interscience Publishers, N Y, EUA. p. 325.
36. Kelen T, Tudos F., 1975, *J. of Macromolecular Science*, **A9**, 1
37. Katritzky A.R., et al., 1996, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, U.K, p 102.
38. Gordon P.F, Gregory P., 1983, *Organic Chemistry in Colour*, Springer-Verlag, Berlin.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**