

00586
6

UNAM
POSGRADO
Ingeniería

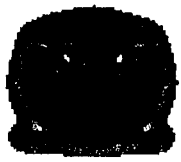


**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**“PREPARACIÓN Y MODELADO MOLECULAR DE
MACROMOLECULAS RAMIFICADAS CON METALES
DE TRANSICIÓN Y SU POSIBLE COMPORTAMIENTO
CATÁLITICO”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:
DOCTORADO EN INGENIERIA
(INGENIERÍA QUÍMICA)
P R E S E N T A:
M . en C. BLANCA ISABEL VÁZQUEZ MARTÍNEZ.**



MÉXICO, D.F.

2003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

Jurado asignado.

Presidente: Dr. Antonio Campero Celis (UAM-I)
Primer Vocal: Dra. Guillermina Burillo Amezcua (ICN-UNAM)
Segundo Vocal: Dr. Sergei Fomine (IIM-UNAM)
Tercer Vocal: Dr. Moukhamed Thenkopatchev (IIM-UNAM)
Secretario: Dra. Martha Elena Sosa Torres (FQ-UNAM)
Primer Suplente: Dra. Patricia Guadarrama Acosta (IIM-UNAM)
Segundo Suplente: Dr. Isaías Hernández Pérez (UAM-A)

Sitio donde se desarrollo el tema:

Instituto de Investigación en Materiales,
Departamento de Polímeros,
Ciudad Universitaria, UNAM

Directora de Tesis: Dra. Lioudmila Fomina.



Sustentante: M. En C. Blanca Isabel Vázquez Martínez



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

Al **Instituto Mexicano del Petróleo**, por el apoyo institucional , laboral y por la beca concedida durante mis estudios de posgrado

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** en especial al **Departamento de Polímeros del Instituto de Investigación en Materiales** , donde se llevo a cabo el trabajo experimental.

A la **Dra Liuodmila Fomina** por su apoyo en la realización del presente trabajo
Al **Dr. Serguei Fomine** por su acertada asesoría , sus consejos , comentarios y su amistad.

A mis tutores **Dr, Rafael Herrera y la Dra. Martha Sosa**, por su tiempo y su apoyo.

Al **Dr. Rafael Torres Robles** por su apoyo y ayuda.

Al **laboratorio de Espectroscopia de Absorción Atómica del IMP** (Ing. Ma. Teresa López Herrera, Ing. Ma. Antonieta Pérez Niño, Ing. Virginia Gutiérrez Villanueva e Ing. Manuel Castillo Rodríguez)

Laboratorio Central de Análisis Químicos del IMP (Q. Héctor del Río Moreno).

Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido del Departamento de Ing. Química Metalúrgica UNAM (M en C. Guillermina González Mancera)

Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigación en materiales UNAM (I. Q. Leticia Baños López)

Laboratorio de RMN del Instituto de Química UNAM (M en C. A. Alejandrina Acosta)

Laboratorio de Calorimetría del Instituto de Investigación en Materiales UNAM (I. Q. Miguel Ángel Canseco)

A todos los integrantes del jurado por sus observaciones al presente trabajo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A mis padres:

Gil Vázquez Díaz y Esther Martínez Guerrero, gracias por su cariño, comprensión y amor, por estar siempre a mi lado.

A mi esposo:

Carlos Martínez Careaga por su apoyo y comprensión.

A mis hijos:

Elizabeth y Carlos Agustín por su tiempo, apoyo y amor, gracias por existir.

A todos mis hermanos, en especial a **Agustín y Alicia** que con su ejemplo y cariño han sabido mostrarme el camino.

A mis sobrinos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A todos mis amigos y compañeros que me apoyaron y alentaron siempre, en especial a:

Rogelio, Rosa María, Alberto, Sarita, Claudia,
Susana, Patricia, Brenda, Fabián, Mónica y en
especial a Pedro P. y Marco Sala.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**“PREPARACIÓN Y MODELADO MOLECULAR DE MACROMOLECULAS
RAMIFICADAS CON METALES DE TRANSICIÓN Y SU POSIBLE
COMPORTAMIENTO CATALITICO.”**

	PAGINA
RESUMEN	viii
SUMMARY	xi
I. INTRODUCCION	1
1.1. OBJETIVOS	4
1.2. HIPOTESIS	5
II. ANTECEDENTES	6
II.1 Dendrímeros y polímeros hiper-ramificados	6
II.2 Propiedades que los definen	12
II.3 Grado de ramificación	15
II.4 Grado de polimerización	17
II.5 Métodos de polimerización de dendrímeros	18
II.6 Métodos de polimerización de polímeros hiper-ramificados	20
II.7 Glicidol	22
II.8 Métodos de polimerización del glicidol	23
II.9 Caracterización de las macromoléculas	24
II.10 Aplicaciones	25
II.11 Posible comportamiento catalítico de los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados con cobre en la periferia	28
II.11.1 Polímeros hiper-ramificados como catalizadores	30
II.11.2 El cobre como elemento activo para utilizarse en catálisis	33
III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
III.1 Preparación de macromoléculas hiper-ramificada con propiedades catalíticas	34 35
III.2 Ruta sintética y Mecanismos de reacción	42

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.	DESARROLLO EXPERIMENTAL Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
	IV.1.- Estudio de polimerización de glicidol	49
	IV.2.- Resultados teóricos de la polimerización del glicidol	56
	IV.3.- Síntesis y caracterización de los siguientes compuestos hiper-ramificados	65
	a) Politosilato	65
	b) Poliéster	68
	c) Ácido	68
	d) Sal de Sodio	69
	e) Complejo de cobre (II)	75
	IV.4.- Reacción de acoplamiento oxidativo utilizando el complejo de cobre hiper-ramificado, benzoato de cobre y acetato de cobre	81
	IV.5.- Resultados teóricos del estudio de la reacción de acoplamiento oxidativo	86
V.	CONCLUSIONES	94
VI.	ANEXOS	
	I TÉCNICAS DE CARACTERIZACION UTILIZADAS	96
	II REACCION DE GLASER	106
	III MODELADO MOLECULAR	111
	IV ARTICULOS PUBLICADOS	116
	BIBLIOGRAFIA	130

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sitio donde se desarrollo el tema:

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

El presente trabajo forma parte de las siguientes publicaciones:

- A) Blanca Vázquez, Lioudmila Fomina, Raul Salazar, Serguei Fomine .-
Theoretical Study of Glycidol Hyperbranching Polymerisation.-
Macromolecular Theory and Simulations.- **10**, 762-768, **(2001)**.
- B) Lioudmila Fomina , Blanca Vázquez , Ekaterina Tkatchouk and Serguei
Fomine.- The Glaser reaction mechanism. A DFT study.- Tetrahedron.- **58**,
6741 – 6747, **(2002)**.

TESIS DOCTORAL
FALLA DE ORIGEN

LISTA DE FIGURAS	Página
Fig. 1.- Representación de una molécula dendrímica y una molécula hiper-ramificada	1
Fig. 2.- Esquema de moléculas dendrímicas y de polímeros hiper-ramificados	7
Fig. 3.- Partes de una molécula dendrímica	8
Fig. 4.- Concepto generacional propuesto por Flory	9
Fig. 5.- Comparación entre las viscosidades intrínsecas de un polímero lineal y un polímero dendrímico	14
Fig. 6.- Clasificación de los polímeros hiper-ramificados de acuerdo a su grado de ramificación	15
Fig. 7.- Tipos de sub-unidades estructurales de una molécula hiper-ramificada	16
Fig. 8.- Esquematzación de los métodos de síntesis de dendrímeros, divergente y convergente	18
Fig. 9.- Síntesis de dendrímeros en forma divergente y de los polímeros hiper-ramificados	19
Fig. 10.- Diferentes métodos de polimerización para monómeros tipo AB ₂	20
Fig. 11.- Analogía entre la formación de polímeros hiper-ramificados por policondensación (crecimiento por pasos) ROMBP con un iniciador monofuncional	22
Fig. 12.- Molécula de Glicidol tipo AB ₂	23
Fig. 13.- Localización del metal dentro de una molécula dendrímica	27
Fig. 14.- Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica	28
Fig. 15.- Representación esquemática de la unión del ligante con el metal para formar el complejo correspondiente	29
Fig. 16.- Molécula de poliglicidol	36
Fig. 17.- Molécula de politosilato	37
Fig. 18.- Poliéster hiper-ramificado	38
Fig. 19.- Ácido hiper-ramificado	39
Fig. 20.- Sal de sodio hiper-ramificado	40
Fig. 21.- Complejo de cobre (II) hiper-ramificado	41
Fig. 22.- Ruta de síntesis	42
Fig. 23.- Mecanismo de polimerización aniónica del glicidol	43
Fig. 24.- Mecanismo de tosiliación del poliglicidol	44
Fig. 25.- Mecanismo de esterificación del poliglicidol	45
Fig. 26.- Mecanismo de acidificación del poliglicidol	46
Fig. 27.- Mecanismo de formación de sal de sodio del poliglicidol	46
Fig. 28.- Mecanismo de formación del complejo de cobre (II) hiper-ramificado	47
Fig. 29.- Mecanismo de acoplamiento oxidativo	48
Fig. 30.- Formación de las unidades estructurales y señales de RMN ¹³ C hechas por Vanderberg y Deworak	51
Fig. 31.- Asignación de las señales a un espectro de ¹³ C para la molécula de poliglicidol y la determinación del grado de ramificación	52

Fig. 32.- Reacciones de polimerización iniciales del glicidol	58
Fig. 33.- Reacciones de ramificación del glicidol	59
Fig. 34.- Reacciones de ciclización	61
Fig. 35.- Geometría del estado de transición para la molécula 1.1 y 1.2 optimizadas a los niveles de teoría HF/6-31G(d') y MP2/6-31+G(d')	63
Fig. 36.- Geometrías intermedias en la formación de la estructura ramificada 2.11 en base a HF/6-31G(d')	64
Fig. 37.- Poliéster hiper-ramificado	65
Fig. 38.- Grupo tosilo	65
Fig. 39.- Formación de dímeros y trímeros y su relación de H/OH y H/CH ₃	66
Fig. 40.- Poliéster hiper-ramificado	68
Fig. 41.- Ácido hiper-ramificado	69
Fig. 42.- Sal de sodio hiper-ramificado	69
Fig. 43.- Sal de sodio hiper-ramificado observada a 3300x	69
Fig. 44.- Distribución interna de sodio dentro del polímero hiper-ramificado	70
Fig. 45.- Distribución interna de sodio dentro del polímero hiper-ramificado	71
Fig. 46.- Composición de la sal de sodio hiper-ramificada	71
Fig. 47.- Comparación de espectros de IR-FT de los compuestos hiper-ramificados obtenidos	72
Fig. 48.- Comparación de espectros de IR-FT de los compuestos hiper-ramificados obtenidos (continuación).	73
Fig. 49.- Espectros de RMN de ¹ H para los compuestos sintetizados	74
Fig. 50.- Complejo de cobre (II) hiper-ramificado	75
Fig. 51.- Correlación de las diferentes geometrías de los compuestos de cobre con los máximos de absorción que presentan	76
Fig. 52.- Espectro de UV-visible para el complejo hiper-ramificado de cobre(II)	77
Fig. 53.- Composición del complejo de cobre (II) hiper-ramificado obtenida en MEB-DSC	78
Fig. 54 y 55.- Morfología del complejo de Cu (II) hiper-ramificado	79
Fig. 56.- Análisis por rayos X del complejo de cobre (II) hiper-ramificado	80
Fig. 57.- Complejo de cobre (II) hiper-ramificado después de llevarse a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo del fenilacetileno, visto a 3700 x	83
Fig. 58.- Complejo de cobre (II) hiper-ramificado después de llevarse a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo del fenilacetileno visto a 1200 x	84
Fig. 59.- Comparación de las geometrías experimental (C) y calculada a un nivel de teoría B3LYP/LACVP (C1)	87
Fig. 60.- Perfil energético para los pasos iniciales de la reacción de Glaser	89
Fig. 61.- Pasos iniciales del mecanismo de la reacción de Glaser	90
Fig. 62.y 63.- Continuación del perfil energético en la reacción de Glaser	91
Fig. 64.- Continuación del mecanismo de reacción de Glaser	92
Fig. 65.- Tipos de vibraciones moleculares presentadas	99
Fig. 66.- Generación del campo magnético debido al spin- nuclear	103

TESIS DOCTORAL

LISTA DE TABLAS	Página
Tabla 1.- Parámetros para polímeros hiper-ramificados	11
Tabla 2.- Comparación de las propiedades de los polímeros lineales y polímeros dendriméricos	12
Tabla 3.- Estereoquímica del cobre en estado de oxidación 2+	33
Tabla 4.- Condiciones de operación consideradas para el estudio de polimerización	49
Tabla 5.- Asignación de las señales de RMN ¹³ C de acuerdo a su desplazamiento δ ppm.	53
Tabla 6.- Pesos moleculares del PAMAM utilizados como estándares en la determinación de pesos moleculares del poliglicidol, por GPC	53
Tabla 7.- Datos de caracterización del poliglicidol con dos diferentes iniciadores (CH ₃ OK y DABCO) y una relación Iniciador/Monomero =0.1/1	54
Tabla 8.- Datos de caracterización del poliglicidol con dos diferentes iniciadores (CH ₃ OK y DABCO) y una relación Iniciador/Monomero =0.05/1	54
Tabla 9.- Energías total y de activación E y E _a en kcal/mol para las principales reacciones estudiadas	60
Tabla 10.- Crecimiento de las moléculas hiper-ramificadas de acuerdo a su relación de H/OH para el poliglicidol y H/CH ₃ para politosilato	67
Tabla 11.- Pesos moléculares calculados en base al número de grupos terminales	68
Tabla 12.-Composiciones de la sal hiper-ramificada de sodio	70
Tabla 13.- Composición del complejo de cobre (II) hiper-ramificado	78
Tabla 14.- Datos experimentales obtenidos para la reacción de acoplamiento oxidativo considerando diferentes catalizadores y un complejo de cobre hiper-ramificado	82
Tabla 15. Composición obtenida por medio del MEB-DSC para el complejo de cobre, después de llevar a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo	84
Tabla 16.- Energías de las reacciones (kcal/mol)	88
Tabla 17.- Energías electrónicas (E _e) y de solvatación (E _s) y análisis de los orbitales de los enlaces naturales a un nivel de teoría B3LYP/LACVP (d,p)//B3LYP/LACVP en Hartree	89

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

Los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados son moléculas con un gran número de grupos funcionales en la periferia, y una estructura aproximadamente globular, cuyas propiedades físicas y químicas difieren de los polímeros lineales y que además cuentan con un potencial de aplicaciones muy interesantes tanto científicas como industriales.

El estudio y control de la polimerización de estos compuestos es importante ya que su conocimiento nos permite predecir y determinar sus propiedades para una posible aplicación.

En el presente trabajo se realizó el estudio de la polimerización del glicidol tanto experimental como teórico, partiendo de una polimerización aniónica, la cual se inicia con la generación del anión glicídilo, debido a una reacción ácido base entre el anión metóxido y una molécula de glicidol produciéndose una rápida reacción de intercambio protónico, dando como resultado un polímero de elevada ramificación.

De acuerdo al estudio teórico realizado, se determinó que el crecimiento lineal durante la etapa de propagación se debe al ataque del alcóxido primario, en tanto que las reacciones de ramificación ocurren por el ataque al alcóxido secundario de la siguiente molécula de glicidol.

En el caso de las reacciones de ciclización, la energía de activación calculada teóricamente es elevada, por lo que termodinámicamente la formación de ciclos resulta menos favorable durante la polimerización. Para dicho estudio teórico se utilizó un nivel de teoría B3PW91/6-311+G(2d,p) // HF/6-31(d') y el modelo IPCM (Isodensity polarized continuum model) para tomar en cuenta los efectos de solvatación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

También se llevó a cabo una serie de experimentos para determinar el comportamiento de polimerización del glicidol con variables como: temperatura, tiempo de polimerización, relación de concentraciones entre el monómero – iniciador y tipo de iniciador. Posteriormente se realizó su caracterización para lo cual se realizaron mediciones de peso molecular, por medio de GPC, el grado de ramificación se obtuvo por medio de RMN del ^{13}C eliminando el efecto NOE (efecto nuclear Overhauser).

Como resultado del estudio de polimerización se encontró que la temperatura es una variable importante en la definición del grado de ramificación (DB) y peso molecular (Mw). Que el iniciador es determinante para el control de la polimerización puesto que el número de sitios activos del iniciador permite controlar el crecimiento de la molécula y su grado de ramificación durante la polimerización.

Para obtener el complejo hiper-ramificado de Cu(II) se efectuó la funcionalización de la molécula, obteniendo cinco compuestos intermedios. A estos compuestos se les caracterizó por medio de IR-FT y RMN ^1H , ^{13}C .

El polímero hiper-ramificado de Cu (II) obtenido se caracterizó por medio de análisis elemental y absorción atómica obteniendo una relación de $\text{C}/\text{Cu(II)} = 3.67$, con un contenido de Cu (II) de 13.36 % en peso.

Para verificar la distribución homogénea y asimilación del cobre (II) dentro de la molécula hiper-ramificada se realizó un estudio para determinar la formación de posibles cristales en la molécula hiper-ramificada de cobre. En los resultados de rayos X se encontró que el polímero hiper-ramificado de cobre sólo presentaba una parte amorfa, lo cual nos confirma la perfecta asimilación y distribución del cobre dentro de la molécula.

Para complementar el estudio anterior, se realizó un análisis morfológico del polímero hiper-ramificado de sodio, del complejo de cobre , y del complejo de cobre después de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

la reacción de acoplamiento oxidativo, utilizando MEB-EDS (Microscopia Electrónica de Barrido con Microanálisis por energía dispersiva - Energy dispersive spectrometer).

De acuerdo a los resultados se observa la homogeneidad de distribución del metal dentro de la molécula. Además se pudo determinar por microanálisis que la cantidad de cobre en el polímero hiper-ramificado antes y después de la reacción de acoplamiento oxidativo variaba.

Adicionalmente se realizó el estudio teórico de la reacción de Glaser con objeto de conocer los mecanismos de reacción involucrados durante la reacción de acoplamiento oxidativo del fenilacetileno, proponiendo un mecanismo de reacción que incluye el ciclo catalítico que va de Cu (I)/ Cu (III) / Cu(II)/ Cu (I). El paso clave del mecanismo de reacción es la oxidación del cobre del acetiluro por el oxígeno molecular para formar un complejo central de dióxido de cobre $\{Cu_2(\mu-O_2)\}^{2+}$. El estudio se llevó a cabo a un nivel de teoría B3LYP/LACVP(d,p) // B3LYP / LACVP.

Al utilizar el complejo de Cu (II) como catalizador para llevar a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo del fenilacetileno, se obtuvieron los siguientes resultados: El complejo hiper-ramificado presentó un rendimiento del 28.8 %, el cual es comparable al obtenido utilizando acetato de Cu (28.7 %) y de benzoato de Cobre (34 %).

Debido a lo anterior se considera que el complejo de cobre (II) hiper-ramificado sí puede ser utilizado como catalizador en la reacción de acoplamiento oxidativo del fenilacetileno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ABSTRACT

Dendrimers and hyperbranched polymers are the molecules with numerous functional terminal groups and approximately globular shape. Their physical and chemical properties are different from these of conventional linear structures that makes them very interesting for various industrial applications.

It is of importance to study their properties and preparation methods to predict their possible applications.

Experimental and theoretical study of anionic polymerization of glycidol has been carried out in this work. The polymerisation is initiated by the generation of glycidol anion, by the reaction between metoxy anion and glycidol following by rapid proton exchange reaction resulting in a polymer with high degree of branching.

It was found that cyclisation reactions showed higher activation energies and they were less favorable thermodynamically compared to polymerisation. Polymerisation of glycidol has been studied at B3PW 91 / 6-311 + G (2d, p) // HF / 6- 31G(d') level of theory. The Isodensity Polarised Continuum model was applied to take into account the solvation.

Series of experiments have been carried out in order to study the effect of temperature, time of polymerisation, monomer-initiator ratio and type of initiator on the glycidol polymerization. GPC and NMR were used to characterize molecular weights and degree of branching, respectively.

According to the present study temperature is important factor affecting both the degree of branching and molecular weight. Other important variable for polymerisation control is initiator. The number of active sites of initiator allows one to control the molecule size and degree of branching during polymerisation.

Hyperbranched Cu (II) – complex has been obtained by 5 steps synthesis. All intermediated were characterized by IR-FT and ¹H-NMR.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cu (II)-containing hyperbranched polymer was characterized by elemental analysis and atomic adsorption. It was found that C/ Cu (II) ratio is of 3.67 and content of Cu (II) is of 13.36% by weight.

In order to verify the distribution of Cu (II) species inside the hyperbranched molecule it has been carry out the study of possible crystal formation . According to the X study Cu-containing hyperbranched polymer was amorphous.This result shows a perfect assimilation of copper inside the molecule.

To complement the previous point it has been carry out the morphological study of Cu-complex of Na-containing hyperbranching polymer before and after reaction of oxidative coupling, using MEB-DSC. The results show that the distribution of metal inside the molecule is homogeneous. It has also been studied its composition by MEB-DSC, revealing that the content of copper in the hyperbranched polymer before and after reaction of oxidative coupling was different.

The theoretical study of Glaser reaction was carried out in order to elucidate the reaction mechanisms of oxidative coupling of phenylacetylene, proposing the reaction mechnism involving the catalytic cycle Cu (I) / Cu (III) / Cu (II) / Cu (I). The key step of the reaction mechanism is the oxidation of Cu acetylide by molecular oxygen to form dicopper-dioxo complex with $(\text{Cu}_2 (\text{m-O}_2))^{2+}$.

The study has been carry out at B3LYP / LACVP (d, p)// B3LYP / LACVP level of theory.

Cu (II) contained hyperbranched catalyst was tested in the oxidative coupling reaction of phenylacetylene. It was found that hyperbranched complex gives 28.2 % yield of diphenyldiacetylene which is comparable to that of copper acetate (28.7%) and copper benzoate (34 %).

According to obtained results, we consider hyperbranching Cu (II) complex can be use as catalyst in the reaction of oxidative coupling of phenylacetylene.

I. INTRODUCCIÓN.

Dentro de los materiales poliméricos los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados representan una nueva clase de moléculas con propiedades diferentes a las moléculas lineales, por lo que actualmente la química de las moléculas altamente ramificadas representa un campo aparte en el área de la química de los polímeros ⁽¹⁾. Los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados se caracterizan por un alto grado de ramificación con numerosos grupos terminales. La Figura 1 muestra en forma esquemática una molécula dendrímica y una molécula de un polímero hiper-ramificado.

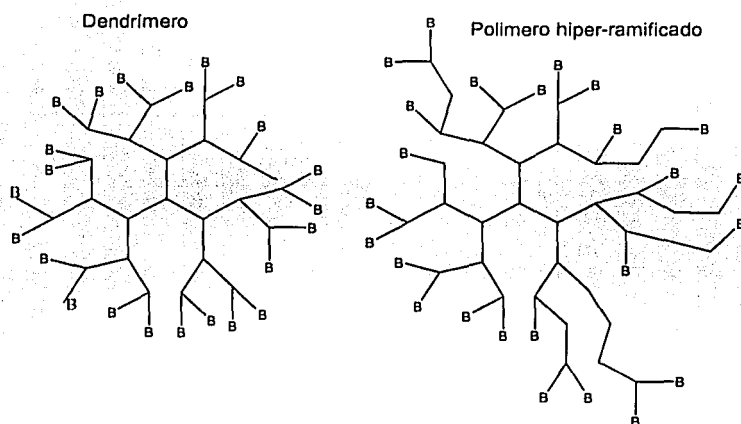


Fig. 1. Representación de una molécula dendrímica y una molécula hiper-ramificada.

Como se puede observar, un dendrímero es una macromolécula bien definida con una ramificación perfecta en tanto que las moléculas de un polímero hiper-ramificado presentan una distribución aleatoria en el tamaño de las moléculas y en su grado de ramificación. Esta diferencia estructural tiene su origen en el hecho de que los dendrímeros se preparan por métodos laboriosos empleando la síntesis orgánica convencional, mientras que un polímero hiper-ramificado se prepara por una polimerización de un monómero de tipo AB_2 en un solo paso ⁽²⁾.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A pesar de ser menos perfectas, las moléculas de polímeros hiper-ramificados tienen varias propiedades en común con los dendrímeros, como son: alta solubilidad, baja viscosidad en solución y gran concentración de grupos terminales. Estas propiedades de los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados los hace muy atractivos para una gran variedad de aplicaciones ⁽³⁾.

El grupo de Gerard Van Koten y Joan W.J. Knapen ⁽⁴⁾ ha investigado cómo estas moléculas en forma de árbol pueden utilizarse como catalizadores al incorporarse metales activos, los cuales se colocan en la superficie externa de la estructura con apariencia semejante a la de un copo de nieve.

Como resultado de su investigación han determinado que la ventaja que tienen estos catalizadores hiper-ramificados, es que conservan los beneficios de un catalizador homogéneo, como: una cinética rápida, accesibilidad a sitios activos o metálicos y que son fácilmente recuperables después de la reacción, debido a su tamaño y forma globular.

La catálisis basada en macromoléculas ramificadas es una de las áreas más promisorias de la investigación de los dendrímeros, ya que su preparación permite controlar el tamaño, forma y disposición de los grupos funcionales dentro de la molécula ⁽⁵⁾.

Por medio de la incorporación de un metal de transición a un polímero hiper-ramificado se pueden generar sitios catalíticos. Estos se pueden localizar en diferentes partes de la molécula, por ejemplo en la periferia, en el centro de la macromolécula, o bien, en ciertas ramas de la estructura molecular ⁽⁶⁾.

Se ha encontrado la participación de un gran número de investigadores en el estudio de la actividad catalítica de los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados, como es el caso de Koten y colaboradores ⁽⁷⁾, que investigaron la actividad catalítica del Pd, al estudiar la reacción de hidroformación del 1-octeno, y la reacción del bromo-benceno con estireno a 130 ° C, reportando una conversión de 85 a 90 %.

Ottaviani et. al. ⁽⁸⁾, estudiaron los complejos formados con Cu para las reacciones del ciclopentadieno con crotonilimida, observando que la velocidad de reacción disminuía al aumentar la generación o tamaño de la macromolécula ramificada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Debido a la complejidad de las moléculas y su mecanismo de reacción tan especial, no se conoce cómo es que el catalizador hiper-ramificado es estable; tampoco, cómo afecta el tamaño de la macromolécula, la velocidad de reacción y las propiedades catalíticas ⁽⁹⁾, para lograr reacciones de síntesis orgánica.

Estos interrogantes nos muestran la importancia de estudiar los complejos poliméricos hiper-ramificados con Cu (II) y probar su posible aplicación en la reacción de acoplamiento oxidativo.

Como una herramienta necesaria para aclarar la complejidad de las reacciones que se presentan, se ha utilizado el modelado molecular, para entender y determinar los mecanismos de reacción que se realizan durante la polimerización y en la reacción de acoplamiento oxidativo.

Los objetivos del presente trabajo consisten en desarrollar los métodos sintéticos para la preparación y caracterización de polímeros hiper-ramificados con grupos terminales capaces de formar complejos con Cu (II), que sean catalíticamente activos. Además de hacer uso del modelado molecular para explicar cómo se lleva a cabo la formación de un polímero altamente ramificado, la comprobación de la mínima formación de ciclos durante la polimerización y para el caso del complejo hiper-ramificado de cobre (II) proponer un mecanismo de reacción al considerar el estudio de las reacciones de Glaser y Hay.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1 OBJETIVOS .

- 1) Síntesis de polímeros hiper-ramificados a partir de un monómero tipo AB_2 el cual contenga grupos funcionales carboxilo.
- 2) Estudio del proceso de polimerización aniónica del glicidol, para determinar las condiciones de reacción que generen un polímero que presente el mayor grado de ramificación y alto peso molecular .
- 3) Caracterización de los polímeros hiper-ramificados obtenidos, utilizando para ello IR-FT, RMN (1H y ^{13}C) y GPC.
- 4) Sintetizar complejos de Cu (II) utilizando polímeros hiper-ramificados con grupos funcionales carboxilo como ligantes.
- 5) Caracterización del complejo hiper-ramificado de Cu (II) .
- 6) Ensayo comparativo de las posibles tendencias catalíticas entre el complejo hiper-ramificado de Cu (II) sintetizado, en comparación con el benzoato de cobre (II) y acetato de cobre (II), en la reacción de acoplamiento oxidativo de acetilenos terminales (reacción de Hay).
- 7) Realizar el estudio teórico del proceso de polimerización del glicidol, determinar la energía de activación para las reacciones de ciclización durante la polimerización del glicidol. Considerando la reacción de Glaser y Hay como modelos de reacciones enzimáticas, realizar el estudio teórico de la reacción de acoplamiento oxidativo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.2 HIPÓTESIS.

- 1) Al efectuar la polimerización de un monómero trifuncional como es el caso del glicidol, se obtendrá un polímero con un grado de ramificación elevado (polímero hiper-ramificado).
- 2) La polimerización aniónica del glicidol se controlará de acuerdo al tipo de iniciador y cantidad suministrada durante la reacción.
- 3) El efecto de ciclización es despreciable durante la polimerización del glicidol a condiciones de temperatura elevada y en presencia de un iniciador.
- 4) El efecto del metal de transición en la molécula polimérica permitirá la reunión de los reactivos en la relación espacial adecuada (Sinforia), lo cual determinará su posible utilización como catalizador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II ANTECEDENTES.

Las macromoléculas sintéticas tienen gran versatilidad y bajo costo, por lo que la industria produce más de 10 000 diferentes materiales para ser usados en productos tan diversos como la mente se pueda imaginar. Esto gracias al avance científico, puesto que se ha llegado al punto donde es factible diseñar una macromolécula con propiedades químicas y físicas específicas para una determinada aplicación ⁽¹⁰⁾.

En la actualidad se ha dado considerable importancia a estructuras poliméricas más complicadas que las que poseen los polímeros lineales convencionales, tal es el caso de los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados, debido a que poseen un gran potencial de aplicaciones.

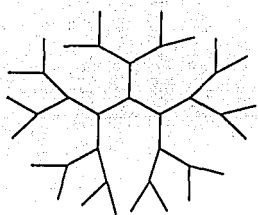
II.1 Dendrímeros y Polímeros hiper-ramificados.

Como ya se menciona anteriormente, los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados son macromoléculas que poseen un gran número de grupos terminales en la periferia, su estructura globular con múltiples ramificaciones los hace idóneos en aplicaciones como catálisis, encapsulamiento de fármacos, diagnóstico de inmunidad, agentes de imagen de resonancia magnética, fotosensores, etc. ⁽¹¹⁾.

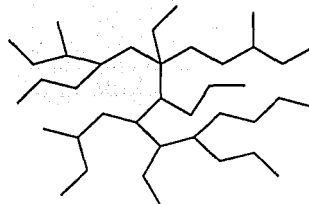
Los dendrímeros forman parte de los polímeros, pero su diferencia radica en que la distribución de las moléculas que constituyen a los polímeros lineales es probabilística, en tanto que en el caso de los dendrímeros, se tiene una estructura química precisa, donde los enlaces químicos entre los átomos pueden ser descritos con exactitud ⁽¹²⁾.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La diferencia entre los dendrímeros y los polímeros hiper-ramificados radica en la perfección de su estructura, ya que mientras los dendrímeros son macromoléculas monodispersas bien definidas, los polímeros hiper-ramificados no son tan perfectos en su estructura y poseen un cierto grado de polidispersidad ⁽¹³⁾. En la Figura 2 se muestra un esquema de la estructura de las moléculas dendríméricas e hiper-ramificadas.



Dendrímero



Polímero Hiper-ramificado

Fig. 2. Esquema de moléculas dendríméricas y de polímeros hiper-ramificados.

II.1.1 Dendrímeros.

El nombre de "dendrímero" se deriva de la palabra griega dendron = árbol, y del sufijo mer = segmento. Los dendrímeros son macromoléculas tridimensionales de construcción arborescente, Dichas moléculas se construyen etapa por etapa mediante la repetición de una secuencia de reacciones tales que permiten la multiplicación del número de unidades repetitivas y funciones terminales ⁽⁶⁾.

La molécula central que constituye el dendrímero, también conocida como "core", o "núcleo", puede generar de 3 a 8 ramas, las cuales son idénticas entre si. El número de ramas más común que presenta un dendrímero es de 3 a 4, dependiendo del tamaño de las moléculas que los constituyen.

En la Figura 3 se muestran las partes principales que constituyen una molécula dendrímica.

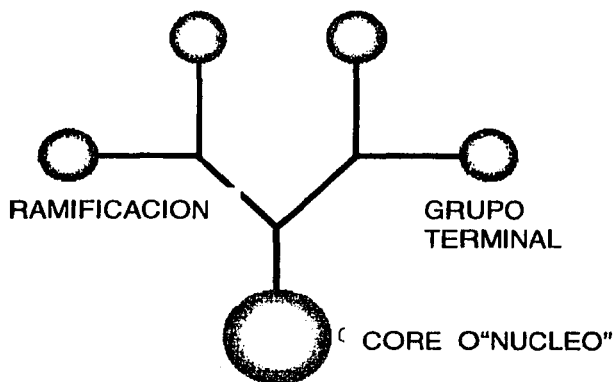


Fig. 3 . Partes de una molécula dendrímica.

Los polímeros dendrímicos presentan una forma de crecimiento que puede definirse como generacional. A la molécula central se le conoce como "generación 0" y cada unidad repetitiva que se forma de las ramificaciones será la siguiente generación, "generación 1" (G1), "generación 2" (G2) y así sucesivamente. Cada generación representa un tamaño de molécula con un peso molecular de aproximadamente el doble de la generación anterior y con un número de sitios activos de dos veces con respecto a la generación anterior. En la Fig.4 se ilustra el concepto generacional definido por Flory ^(14,15), en donde cada generación se representa con un número dentro de los semicírculos que forman el esquema de una molécula globular ideal.

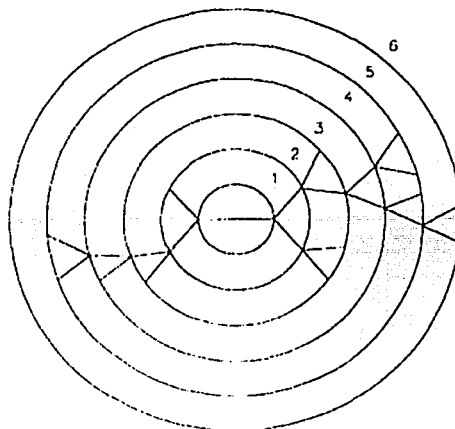


Fig. 4 . Concepto generacional propuesto por Flory.

Los dendrímeros a partir de la cuarta generación (G4) toman una forma esférica y una estructura tridimensional, en la G5 poseen una estructura específica tridimensional y son altamente esféricos en su estructura ⁽¹⁶⁾ .

Se ha encontrado semejanza de los dendrímeros con las proteínas puesto que comparten características como :

- ❖ Tamaño
- ❖ Peso
- ❖ Estructura química bien definida, donde cada átomo y sus enlaces con los diferentes átomos son bien conocidos
- ❖ Facilitan el transporte celular ⁽¹⁷⁾ .

La desventaja de estas macromoléculas radica en que para su preparación se requiere de procedimientos de síntesis por pasos que implican mucho esfuerzo, para obtener al final productos en cantidades muy limitadas ⁽¹⁸⁾ .

II.1.2 Polímeros Hiper-ramificados

Las macromoléculas hiper-ramificadas, por otro lado se presentan como una alternativa a los dendrímeros ⁽¹⁹⁾, ya que poseen propiedades similares y pueden prepararse mediante polimerizaciones de monómeros tipo AB_x en un solo paso, donde $x \geq 2$ ⁽²⁰⁾. Sin embargo, como resultado de este tipo de síntesis se presenta la falta de control tanto en la estructura como en el peso molecular (PM) de las macromoléculas ⁽²¹⁾.

Los polímeros hiper-ramificados presentan isomerismo, lo cual los distingue de los polímeros lineales y dendrímeros, ya que cada adición de la unidad monomérica se realiza en forma aleatoria, dando lugar a una gran cantidad de isómeros geométricos de un peso molecular determinado. Esto se traduce en una mayor polidispersidad, donde la variación en la geometría afecta a nivel de empaquetamiento del polímero en solución y en estado sólido, lo que modifica las propiedades de relajación y de solubilidad del polímero.

Los primeros experimentos y cálculos estadísticos realizados para comprender mejor la polimerización de monómeros del tipo AB₂ fueron realizados por Flory en 1952 ⁽²¹⁾, los cuales no se corroboraron, debido a las limitaciones de las técnicas de separación y caracterización de la época. Aunque la determinación del peso molecular no fue reproducible, este reporte marcó la pauta para la planeación y desarrollo de polímeros hiper-ramificados. No fue sino hasta 1987 que el investigador Young H. Kim ⁽²²⁾ reportó la primera síntesis y caracterización de polímeros hiper-ramificados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con objeto de predecir y conocer la composición aproximada de un polímero hiper-ramificado, algunos investigadores han tratado de encontrar una analogía con la estructura de los dendrímeros como es el caso de Christopher, J. , et. al. ⁽²³⁾ quienes reportan los parámetros para un polímero hiper-ramificado, haciendo una semejanza con el tamaño de la molécula y el número de generación dendrímica que correspondería al polímero preparado por condensación del ácido 2,2 - bishidroximetilpropiónico (bis MPA) , con un núcleo tetrafuncional de etoxilato de pentaeritritol según se muestra en la Tabla 1.

Pseudo generación	Mn (g/mol)	--OH/ molécula	Tg (K)
2	1740	16	298
3	3588	32	309
4	7284	64	313

Mn .- peso molecular promedio en número.

Tg.- Temperatura de transición vítrea.

Tabla 1 . Parámetros para polímeros hiper-ramificados ⁽²⁴⁾ .

La estructura de los polímeros hiper-ramificados los hace tener las siguientes propiedades importantes ⁽²⁴⁾ :

- ❖ Son moléculas de alto peso molecular cuya estructura no es cristalina sin enmarañamiento ni entrecruzamiento
- ❖ Se pueden presentar variaciones en el grado de ramificación
- ❖ Presentan buena solubilidad y disminuye la viscosidad de fusión
- ❖ Conservan una forma globular
- ❖ Facilidad de síntesis
- ❖ Una gran variedad de aplicaciones posibles

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.2 Propiedades que definen a los polímeros hiper-ramificados y dendrímeros.

Dentro de las propiedades que definen a los polímeros hiper-ramificados, las más importantes son: peso molecular (M), grado de ramificación (DB), grado de polidispersidad (DP) y temperatura de transición vítrea (T_g), ya que de ellas depende el comportamiento y las propiedades que presentan los polímeros.

La estructura de los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados, su forma relativamente esférica, su simetría y el gran número de ramificaciones en la periferia, da como resultado una elevada flexibilidad conformacional. En la Tabla 2 se proporcionan en forma comparativa las principales diferencias entre los polímeros lineales y dendriméricos ⁽²⁵⁾.

Tipo de polímero	Polímero Lineal	Polímero Dendrimérico
Propiedad		
Forma	Ovillo	Esférico
Viscosidad	Alta	Baja
Solubilidad	Baja	Alta
Cristalinidad	Alta	Amorfo
Reactividad	Baja	Alta
Funcionalidad	Baja	Alta
Compresibilidad	Alta	Baja
Control en la estructura	Baja	Muy Alta

Tabla 2 . Comparación de las propiedades de los polímeros lineales y polímeros dendriméricos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De acuerdo a los estudios teóricos realizados por Lescanec and Muthukumar ⁽²⁶⁾, Mansfiel, M. and Klushin ⁽²⁷⁾, Welch, P. and Muthukumar ⁽²⁸⁾ y los estudios experimentales realizados por Wooley, K. et al. ⁽²⁹⁾ y Gorman, C. et al ⁽³⁰⁾, se ha demostrado que existe tendencia de algunas ramificaciones de plegarse hacia el interior, dirigiéndose al centro de la macromolécula. Lo cual pone de manifiesto la flexibilidad conformacional de los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados. Los dendrímeros se consideran macromoléculas monodispersos, ya que todas las moléculas presentan el mismo peso molecular y estructura. Salvo pequeños defectos durante el proceso de síntesis, el índice de polidispersidad es de alrededor de 1.001 en el caso del PAMAM (poliamidoamina que es un dendrímero comercial) se han reportado polidispersidades de 1.0007 ⁽³¹⁾. En el caso de los polímeros hiper-ramificados la polidispersidad varía dependiendo del tipo de síntesis que se emplee reportando valores de ≤ 1.5 ⁽³²⁾.

Para los dendrímeros la viscosidad intrínseca se incrementa conforme se incrementa el peso molecular (con el número de generación) hasta alcanzar un valor máximo y posteriormente disminuye. Lo anterior se considera que se debe a la transición que experimenta la forma de las moléculas, de un arreglo extendido en las primeras generaciones, a una forma aproximadamente globular en generaciones elevadas lo cual no sucede con los polímeros lineales. En la Figura 5 se muestra el comportamiento de la viscosidad intrínseca de un polímero lineal y un dendrimérico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Lo anterior se debe a que en el caso de los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados no se presentan interacciones de las ramas entre las moléculas de una generación superior ⁽³³⁾. Esto se comprueba en el estudio realizado por Hawker, C. ⁽³⁴⁾, donde muestra la desviación en el comportamiento de los dendrímeros en relación a las macromoléculas lineales.

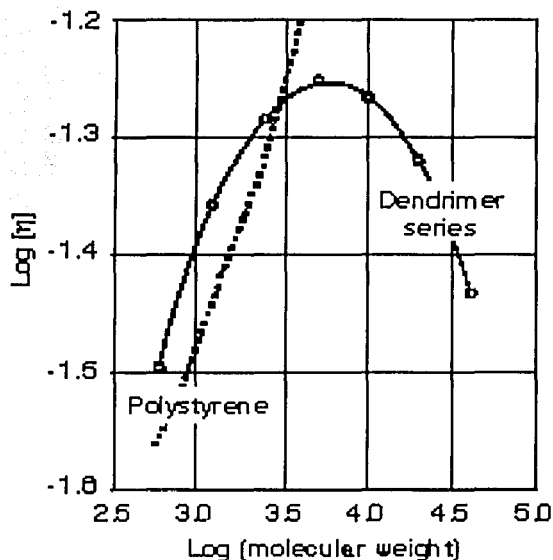


Fig. 5 . Comparación entre las viscosidades intrínsecas (η) de un polímero lineal y un polímero dendrímérico.

La forma de los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados los hace completamente amorfos y solubles en una gran variedad de compuestos orgánicos. Para los dendrímeros de generaciones superiores, la solubilidad depende principalmente de las propiedades de los grupos de la periferia ⁽³⁵⁾.

Por ejemplo los dendrímeros con grupos funcionales hidrofóbicos como el polieter y el carboxilano se pueden hacer solubles en agua, al introducir grupos hidrofílicos en la superficie.

II.3 Grado de ramificación (DB) .

El grado de ramificación de los polímeros hiper-ramificados es un parámetro importante, ya que es una medida del grado de imperfección de los polímeros dendrímicos. En la Figura 6 se muestra la clasificación de los polímeros de acuerdo a su grado de ramificación.

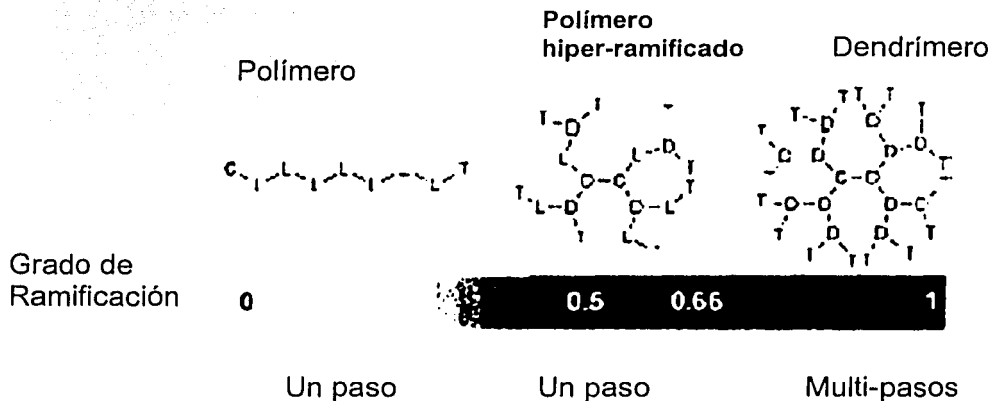


Fig. 6 . Clasificación de los polímeros hiper-ramificados de acuerdo a su grado de ramificación ⁽³⁶⁾ .

Dependiendo del método de síntesis utilizado se obtendrá el tipo de estructura dendrímica, si utilizamos una metodología convergente se obtendrá una estructura regular o bien al utilizar una metodología divergente se obtendrá una estructura irregular, donde existen sitios activos sin reaccionar, y en las que se consideran tres tipos de subunidades estructurales, aparte del sitio focal de crecimiento, según se muestra en la Figura 7.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

- a) Unidades terminales (T) , donde no se considera sustitución
- b) Unidades dendriméricas (D) , donde se considera una completa sustitución y ramificación
- c) Unidades lineales (L) , las cuales presentan una sustitución parcial y por lo tanto una semi-ramificación.

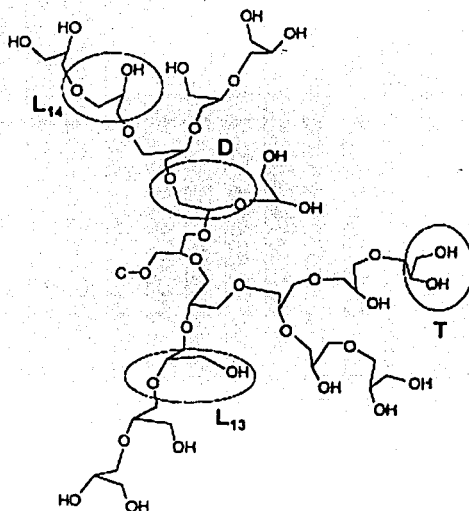


Fig. 7. Tipos de sub-unidades estructurales de una molécula hiper-ramificada.

De acuerdo a Fréchet y Hawker ⁽³⁷⁾ , el grado de ramificación (DB) describe que tan regular es la arquitectura de un polímero hiper-ramificado y lo describen de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$DB = D + T / (D + T + L)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El grado de ramificación varía entre 0 y 1, dependiendo del tipo de molécula. En el caso de una molécula lineal de alto peso molecular su valor sería de 0, si se trata de un dendrímero perfecto su valor sería de 1.

Frey ⁽³⁸⁾ reportó que para la polimerización de un monómero AB₂ estadísticamente se obtiene un DB de 0.5 considerando que la reactividad de los grupos funcionales en cada unidad es la misma.

II.4 Grado de polimerización (DP).

El grado de polimerización promedio (DP_M), se define como el número total de unidades estructurales, incluyendo el grupo terminal, relacionándose con la longitud de la cadena y por ende el peso molecular :

$$(DP_M) = \frac{\text{número de unidades monoméricas}}{\text{número de macromoléculas}}$$

Para el caso de los polímeros dendriméricos, el grado de polimerización depende del número de generación elevado a una doble función exponencial, por lo que en términos de la generación (n) Inoue propone la siguiente expresión ⁽³⁹⁾ :

$$DP_M = 2^{2n} - 1$$

En el caso de los polímeros hiper-ramificados el grado de polimerización promedio puede ser calculado de la distribución de unidades estructurales ⁽⁴⁰⁾ :

$$DP_M = (T + L + D) / (T - D) f_c$$

T= unidades terminales

L = unidades lineales

D = unidades dendriméricas

f_c = funcionalidad de la molécula central

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.5 Métodos de polimerización de dendrímeros.

Los métodos de polimerización representan la metodología y ruta de síntesis que se sigue para su obtención. Estos métodos definen el tipo y características del polímero sintetizado. Se han reportado en la literatura dos rutas sintéticas que son la convergente Hawker ⁽⁴¹⁾ y la divergente Tomalia ⁽⁴²⁾ and Newkome ⁽⁴³⁾, las cuales son utilizadas para construir estructuras dendriméricas.

En el método divergente la molécula es construida del núcleo a la periferia. De manera mas formal, consiste en la construcción secuencial de ramificaciones a partir de un núcleo polifuncional donde la funcionalidad se incrementa a cada paso, mientras que en el método convergente, el dendrímero se sintetiza comenzando en la periferia y finalizando en el núcleo. Es decir, se preparan precursores dendríticos para acoplarlos posteriormente dando productos mono dispersos como se muestra en la Figura 8.

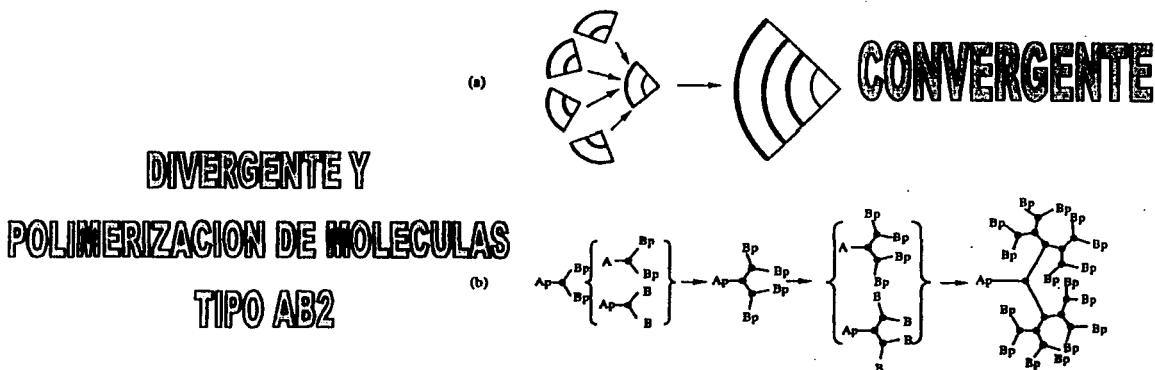


Fig. 8. Esquemización de los métodos de síntesis de dendrímeros, divergente y convergente.

En la síntesis divergente el crecimiento esta restringido a cierto limite de generaciones ya que, conforme aumenta el peso molecular, aumenta la funcionalidad en la periferia y por ende la probabilidad de que ocurran imperfecciones estructurales. Para evitarlo se emplean excesos importantes de reactivos con objeto de lograr que la reacción sea completa. Esto implica la eliminación de los excedentes, para evitar el crecimiento de nuevas moléculas ⁽⁴⁴⁾.

En la Figura 9 se muestra el crecimiento en forma divergente, estos pasos se les conoce como generaciones, en tanto la generación crece, crece también el número de grupos funcionales y el tamaño de la molécula.

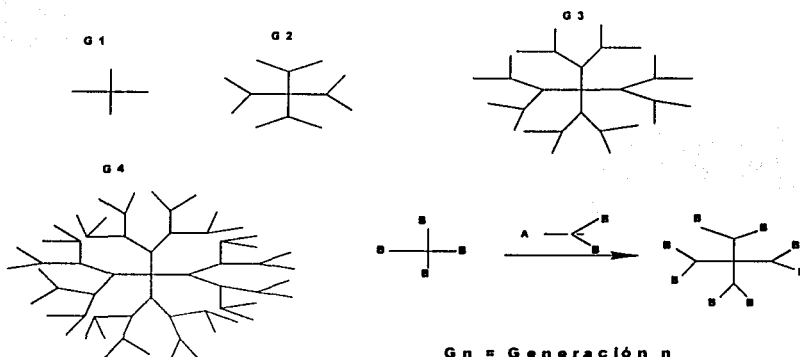


Fig. 9 . Síntesis de dendrímeros en forma divergente y de los polímeros hiper-ramificados.

En la literatura se ha reportado la síntesis de una gran cantidad de dendrímeros como son: poliamidoaminas (ρ AMAM), polipropil-1-amina (DAB-dendr-NH₂), poliéteres, poliésteres , polialcanos, polifenileno, polifenilacetileno, polisilano ⁽⁴⁵⁻⁴⁸⁾ , además de reportarse dendrímeros coordinados. Se han reportado la incorporación de metales como Fe, Cu, Zn , Ni , Au, Co, Pd/Pt, Os/Ru, Rh y Ge incorporándose como unidades de ramificación o periféricas de los dendrímeros ⁽⁴⁸⁾

II.6 METODOS DE POLIMERIZACIÓN DE POLÍMEROS HIPER-RAMIFICADOS

En 1952 Flory ⁽⁴⁹⁾ reportó los primeros experimentos y cálculos estadísticos para la síntesis de polímeros hiper-ramificados, utilizando un monómero tipo AB_2 , aunque debido a las limitaciones en las técnicas de separación y caracterización de su época, no le fue posible aislar dichos polímeros y corroborar sus predicciones.

El investigador Young H. Kim, en 1987 ⁽⁵⁰⁾, reporta por primera vez la síntesis y caracterización de un polímero hiper-ramificado. Actualmente se cuenta con tres metodologías principales para la obtención de polímeros hiper-ramificados, como se muestra en la Figura 10.

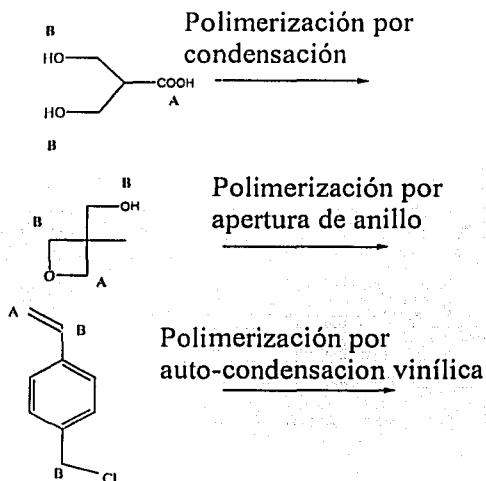


Fig. 10. Diferentes métodos de polimerización para monómeros tipo AB_2 .

A) Polimerización por condensación.

Fue desarrollada por Kim y Webster en 1988 ⁽⁵⁰⁾ y se caracteriza por llevarse a cabo en solución, con la adición lenta del monómero AB_n lo cual afecta de manera importante el grado de ramificación y la distribución de pesos moleculares.

B) Polimerización por auto-condensación vinílica.

Este método fue desarrollado en 1995 por Fréchet y colaboradores ⁽⁵¹⁾, se basa en emplear un monómero vinílico el cual posee un grupo iniciador dentro del propio monómero, donde el grupo vinílico se consume durante la reacción, además de que la polimerización presenta características de una policondensación, por lo que se le conoce como polimerización por autocondensación vinílica SCVP.

Un ejemplo lo constituye la polimerización de 3-(1-clorometil)-estireno en presencia de $SnCl_4$ y Bu_4NBr .

C) Polimerización por apertura de anillo.

Propuesto por Suzuki en 1992 ⁽⁵²⁾, consiste en la polimerización por apertura de anillo de monómeros cíclicos principalmente del tipo AB_2 , a lo cual llamó polimerización multi-ramificada (MBP). En 1999 Sunder y Frey ⁽⁵³⁾, renombraron este método como polimerización multi-ramificada por apertura de anillo (ROMBP) debido a que consideraban que la apertura de anillo es la fuerza motriz del proceso. La caracterización más importante de esta reacción es la multiplicación de los grupos terminales en cada paso del proceso.

En la Figura 11 se muestra la formación de polímeros hiper-ramificados por policondensación y por rompimiento de anillo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

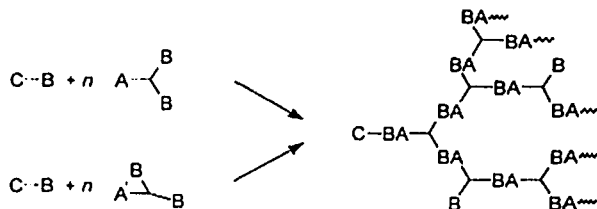


Fig. 11 Analogía entre la formación de polímeros hiper-ramificados por policondensación (crecimiento por pasos) y ROMBP con un iniciador monofuncional ⁽⁵⁴⁾.

II.7 Glicidol.

El Glicidol es un hidroxiepóxido, comercialmente disponible y altamente reactivo, representa un monómero tipo cíclico latente AB_2 . Un monómero cíclico latente es aquel que al interactuar con un iniciador presenta dos modos de propagación ⁽⁵³⁾:

- i) Crecimiento en cadena
- ii) Crecimiento por pasos.

El Glicidol puede ser polimerizado a polieter hiper-ramificado con numerosos grupos terminales hidroxilo, el cual se conoce como "poliglicidol". El primer intento de polimerizar glicidol fue realizado por Sandler y Berg ⁽⁵⁵⁾.

El Glicidol se considera una molécula trifuncional de acuerdo con el número de sitios activos que tiene la molécula. Es un epóxido con una alta reactividad química, debido a la facilidad de apertura de anillo, por estar sometido a tensión (los ángulos de enlace del anillo tienen un promedio de 60°), su alta reactividad le permite formar una molécula tipo AB_2 , según se observa en la Figura 12.

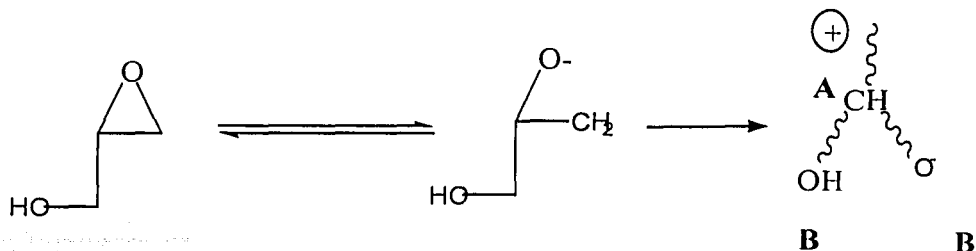


Fig. 12 Molécula de glicidol tipo AB₂

Dicha molécula puede ser polimerizada en un polímero hiper-ramificado por apertura de anillo por sus siglas en inglés ROMBP (Ring Opening Multibranching Polymerization) ⁽⁵³⁾.

II. 8 Métodos de polimerización del Glicidol.

La polimerización del Glicidol se puede llevar a cabo por medio de dos mecanismos diferentes:

- a) Polimerización Catiónica ⁽⁵⁶⁾
- b) Polimerización Aniónica ⁽⁵³⁾

La polimerización catiónica involucra dos mecanismos de propagación que son:

- i) Terminación de la cadena activa (ACE) (ataque nucleofílico del monómero en la especie activa del ión oxirano terciario)
- ii) Monómero activado (AM) debido a un ataque del grupo hidroxilo en el monómero protonado.

Polimerización Aniónica

H. Frey ⁽⁵³⁾ Propuso un mecanismo de polimerización que involucra tres pasos:

- a) Iniciación, donde se forma el ión glicidol por medio de la acción de un iniciador.
- b) Propagación.- en esta etapa se tiene el crecimiento del polímero
- c) Transferencia intramolecular.- se generan alcóxidos primarios y/o secundarios debido a la transferencia intramolecular durante la polimerización.

El primer mecanismo genera exclusivamente grupos hidroxilo primarios, en el caso de la propagación por el mecanismo AM conduce a polímeros con grupos hidroxilos primarios y en gran medida secundarios .

En el caso de la polimerización aniónica considera tres pasos que son: iniciación, propagación y transferencia protónica.

II.9 Caracterización Molecular de las Macromoléculas.

La caracterización de un polímero es el proceso por el cual se obtiene información de ⁽⁵⁷⁾ .

- a) La estructura química de las macromoléculas
- b) El peso molecular del sistema
- c) La distribución de pesos moleculares
- d) Tamaño de las macromoléculas
- e) La forma de las macromoléculas
- f) Los movimientos moleculares originados por el calentamiento del sistema.

La información que se obtiene al caracterizar a una muestra polimérica es muy valiosa, se usan para conocer y mejorar las propiedades del producto polimérico terminado y para controlar los procesos de producción.

La caracterización del polímero hiper-ramificado se realizó utilizando las siguientes técnicas:

- ❖ Espectroscopia de Infrarrojo
- ❖ Espectroscopia de RMN
- ❖ Cromatografía de permeación en gel utilizando para ello dos tipos de estándares (dendiméricos y lineales).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para la caracterización del complejo de cobre hiper-ramificado se utilizaron las siguientes técnicas:

- Análisis Elemental
- Absorción atómica
- Rayos X
- Microscopia Electrónica de Transmisión + EDS (Microanálisis por energía dispersa).

II.10 APLICACIONES.

Las principales aplicaciones y usos potenciales de los dendrímeros son:

- a) Revestimiento
- b) Agente activador de superficies
- c) Catalizadores
- d) Modificador de viscosidad
- e) Sensor al responder a estímulos (solventes químicos y luz)
- f) Termoplásticos
- g) Nuevos materiales eléctricos
- h) Aplicaciones en medicina
- i) Agente descontaminante.

Existen dendrímeros comerciales como el PAMAM que es una poliamidoamina cuyas aplicaciones son ⁽⁵⁸⁾ :

- Como aditivo para tintas y toners.- Debido a su resistencia al agua y su propiedad de adhesión, sus propiedades estables y alta calidad de imagen.
- Diagnostico In vitro.- Los anticuerpos de dendrímeros conjugados son usados como dispositivos para la rápida detección de señales de padecimientos cardiacos.
- Suministro de medicamentos controlados.- Se usa en medicamentos y agentes terapéuticos que son alojados en las cavidades del interior y en la superficie de los dendrímeros para controlar la velocidad de liberación de estos fármacos dentro del cuerpo humano.

- Estandarización de tamaños.- Debido a su excepcional uniformidad de las diferentes generaciones de PAMAM, se utilizan como medios de calibración de instrumentos analíticos.

En el caso de la medicina su principal aplicación se encuentra como dispositivos terapéuticos inteligentes en enfermedades humanas, principalmente como ⁽⁵⁹⁾ :

1. Reconocimiento de células enfermas
2. Diagnostico del estado de la enfermedad
3. Liberación de fármacos
4. Reporte de la localización de la enfermedad
5. Reporte del seguimiento de la terapia.

Los cuatro primeros puntos han sido estudiados y reportados con éxito en enfermedades como ciertos canceres, además se esta investigando su utilización en enfermedades virales y parásitarias que se esconden dentro de las células del cuerpo humano, tales como la malaria.

En el caso de los polímeros hiper-ramificados el potencial de aplicación más importante químicamente es debido a su alta funcionalidad ya que poseen un gran número de grupos terminales, por lo que existe la posibilidad de su activación al impartirles propiedades específicas. Una de las posibilidades más interesantes, es la modificación de las macromoléculas hiper-ramificadas con iones de metales (Figura 13). La modificación puede ser completa o parcial, dependiendo de la relación dendrímero / metal.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

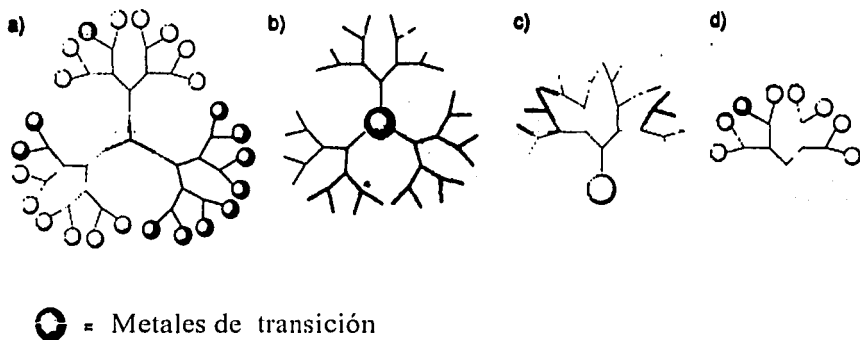


Fig. 13 Localización del metal dentro de una molécula dendrímica ⁽⁶⁰⁾.

Debido a su estructura y propiedades químicas, las moléculas dendrímicas modificadas con metales pueden ser consideradas como "enzimas artificiales", por su aparente similitud, ya que ambas poseen un fragmento orgánico ligado a iones de metal.

II.11 POSIBLE COMPORTAMIENTO CATALITICO DE LOS DENDRÍMEROS Y POLÍMEROS HIPER-RAMIFICADOS.

Un catalizador es aquella sustancia que cambia la velocidad de una reacción química al hacer que ésta proceda y alcance más rápidamente el equilibrio, de manera que la función del catalizador es disminuir la energía libre de activación. De esta forma los catalizadores son sustancias que proveen una ruta de síntesis diferente, en la cual se unen temporalmente los reactivos con una menor energía libre ⁽⁶¹⁾. En la Figura 14 se ilustra la energía de activación necesaria para llevarse a cabo la reacción química.

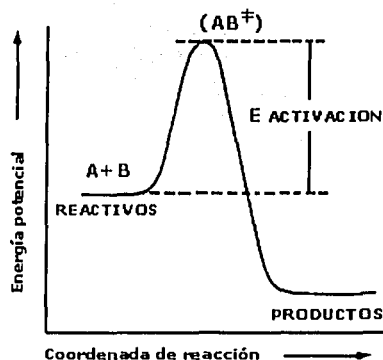


Fig. 14. Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica.

Ahora bien, un catalizador ideal, debe ser altamente activo y selectivo a condiciones no severas, muy estable y de fácil separación del producto mediante procesos relativamente simples. Los dendrímeros constituyen una esperanza en el área de catálisis, ya que conservan los beneficios de un catalizador homogéneo (como una rápida velocidad de reacción y alta accesibilidad de los sitios metálicos), pero además son fácilmente recuperables después de la reacción ⁽⁶²⁾.

La mayoría de los catalizadores contienen uno o varios metales como sitio activo. El metal ejerce su efecto catalítico al acercarse al sustrato y el reactivo, formando enlaces con ellos, de tal manera que los reactivos pasan a constituirse en ligantes. La formación de estos enlaces permite al metal modificar profundamente uno o ambos reactivos.

Como el metal reúne o sujeta los reactivos en la relación espacial adecuada, les permite interactuar en ocasiones en varios pasos, para generar el producto, el cual se separa y se aleja quedando de nueva cuenta el complejo metálico disponible para iniciar otro ciclo catalítico.

Los metales que se utilizan para llevar a cabo este efecto catalítico son los llamados metales de transición, los cuales tienen como principal característica que su configuración electrónica tienen capas externas (d y en ocasiones f) solo parcialmente llenas, estas insaturaciones del metal les permite actuar como catalizadores. En la Figura 15 se representa la formación de los complejos catalíticos.

Los complejos metálicos están formados por el metal el cual está unido a moléculas, llamadas ligantes (L). Estos complejos metálicos forman diferentes arreglos espaciales que dependen del metal implicado y del número de ligantes que enlaza. Aunque los ligantes no tienen participación directa en la reacción que se cataliza, su presencia es necesaria, ya que al igual que los sustituyentes en una molécula orgánica, los ligantes determinan el curso de la reacción debido a su efecto electrónico o estérico, su lipofiliidad o su quiralidad, estabilizando el complejo, modificando su reactividad y solubilidad ⁽⁶³⁾.

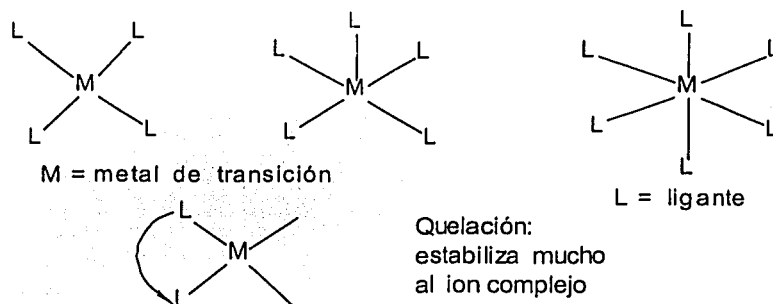


Fig. 15 Representación esquemática de la unión del ligante con el metal para formar el complejo correspondiente.

II.11.1 POLÍMEROS HIPER-RAMIFICADOS COMO CATALIZADORES.

En 1994 Tomalia y Dvornic ⁽⁶²⁾ discutieron el gran potencial de los dendrímeros catalíticos por ser susceptibles a funcionalizarse con metales activos y fáciles de recuperar debido a su forma globular, y su tamaño (nanoscópico), algunos dendrímeros tienen diámetros mayores a 10 nanómetros ⁽⁶⁴⁾, lo cual aunado a su rigidez relativa, permite su remoción de las corrientes de disolventes por métodos de ultra filtración,

Por su parte Gerard Van Koten, et. al ⁽⁶⁵⁾ probaron que estas moléculas en forma de árbol podían ser utilizadas como catalizadores y publicaron el primer ejemplo de un dendrímero catalítico con sitios de metales activos en la superficie externa de la estructura, encontrando ventajas con respecto a sus contrapartes mononucleares como el ser menos corrosivos y poseer mayor actividad y selectividad.

El primer catalizador dendrimérico con múltiples sitios catalíticos en la periferia, fue obtenido por Ford ⁽⁶⁶⁾. Este catalizador dendrimérico constaba de 36 grupos amonio en la periferia que aceleraban la descarboxilación de 6-nitrobenzenisoxazol-3-carboxilato, así como la hidrólisis de p-nitrofenildifenilfosfato en agua.

Los dendrímeros tienen el inconveniente de ser demasiado flexibles para imponer restricciones espaciales durante el curso de la reacción, por lo que se ha encontrado que el uso de dendrímeros muy voluminosos disminuye la velocidad de reacción debido a los impedimentos estéricos ⁽⁶⁷⁾.

De acuerdo a los estudios realizados^(65,66,67) se ha encontrado que la coordinación de los polímeros hiper-ramificados con diferentes metales da como resultado catalizadores que pueden ser empleados en diferentes reacciones.

Por ejemplo al coordinar el dendrímero con grupos $N-(CH_2PPh_2)_2$ que actúa como ligante bidentado forma un complejo con Pd (II), el cual actúa como catalizador para la reacción de Heck; se observa un incremento en la velocidad de reacción de hasta 4 veces más que el obtenido con un polímero lineal de mono platino⁽⁶⁸⁾.

En 1994 Knapen et. al.⁽⁶⁹⁾ sintetizaron un policarboxilano dendrimérico con complejos aril-níquel (II) el cual actúa como catalizador de reacciones de adición de polihaloalcanos de doble ligadura, comparables a los observados por complejos monometálicos. De acuerdo a Knapen los dendrímeros son considerados como la interfase entre los catalizadores homogéneos y los catalizadores heterogéneos.

Estos polímeros hiper-ramificados catalíticos presentan ventajas como: son solubles en la mayoría de los solventes orgánicos, son multifuncionales, y favorecen las configuraciones en la que los sitios activos se exponen hacia la mezcla reaccionante para facilitar la migración de reactantes y evitar componentes inactivos del catalizador, además presentan^(60,62):

- a) Dimensiones controlables y uniformes a escala manométrica (1-100 nm)
- b) Control en la estructura de la molécula basada en la selección de la unidad central
- c) Superficies de alta reactividad química
- d) Control en la solubilidad de la superficie (tipo hidrofóbico e hidrofílico).

- e) Muestran comportamiento cinético, actividad y selectividad de un catalizador homogéneo convencional
- f) Pueden ser recuperados fácilmente de la mezcla de reacción por técnicas de membrana o nano-filtración, debido a su tamaño
- g) Permiten la combinación correcta de sus centros catalíticos por el diseño preciso de los ligantes
- h) Requieren una pequeña cantidad de metal.

Los metales activos que forman parte de la molécula se pueden localizar en diferentes posiciones dentro de los dendrímeros y polímeros hiper-ramificados de acuerdo a la posición que guardan dentro de la estructura ramificada como se ilustra en la Figura 13.

Los resultados obtenidos por Koten y colaboradores ⁽⁶⁹⁾ muestran que los sitios catalíticos se encuentran separados uno del otro pero no son completamente "libres" como los catalizadores monoméricos.

Uno de los principales problemas de los catalizadores poliméricos es que el metal activo frecuentemente sale de su sitio, dependiendo del solvente, temperatura y átomos alrededor de los sitios catalíticos, lo cual no se presentó en el caso de los catalizadores dendriméricos de Pd ⁽⁷⁰⁾.

Actualmente los polímeros hiper-ramificados y los dendrímeros tienen una amplia variedad de aplicaciones en el área de catálisis dentro de las siguientes aplicaciones ^(60, 71):

- ❖ Síntesis orgánica
- ❖ Craqueo e isomerización de hidrocarburos
- ❖ Nitración
- ❖ Hidrólisis
- ❖ Esterificación y descarboxilación
- ❖ Iniciadores de la polimerización
- ❖ Como especies de complejos poliméricos, estos compuestos son útiles en reacciones de adición de polialcohanos de doble ligadura.

II.11.2 UTILIZACIÓN DEL COBRE COMO ELEMENTO ACTIVO EN CATÁLISIS

El cobre es el segundo elemento más común en la naturaleza ⁽⁷²⁾ y tiene importancia en la vida ⁽⁷³⁾; ya que constituye un elemento básico para la función de enzimas responsables de los procesos de oxidación y reducción en los seres vivos ⁽⁷³⁾.

El Cu es un elemento de transición con número atómico 29 y cuya configuración electrónica en el estado basal es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Los átomos que son fuertemente enlazados al cobre son oxígeno, azufre y nitrógeno ⁽⁷⁴⁾.

El Cu (2+) tiene su capa d parcialmente llena ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$) y representa el estado de oxidación más común del cobre, contando con propiedades paramagnéticas.

El ión Cu ²⁺ tiende a formar compuestos de coordinación estabilizando diferentes geometrías con número de coordinación de 3, 4, 5, 6, 7 y 8 átomos vecinos, formando geometrías regulares, como se muestra en la Tabla 3:

Compuesto (ejemplo)	No. de Coordinación	Arreglo geométrico
K[Cu(CN) ₂]	3	Triángulo
CuI, CuO [Cu y ₄]	4	Cuadrado Tetraédrica Rectángulo plano
[Cu(DMGH) ₂] ₂ (s)	5	Pirámide Cuadrada, Bipirámide Trigonal
K ₂ CuF ₄ , CuCl ₂	6	Octaédrica
[Cu(H ₂ O) ₂ dps] ²⁺	7	Bipirámide Pentagonal

Tabla 3. Estereoquímica del cobre en estado de oxidación 2+ ⁽⁷⁴⁾.

III METODOLOGIA EXPERIMENTAL

De acuerdo a las bases establecidas en los antecedentes se planteó una metodología sintética para la obtención de un polímero hiper-ramificado con grupos terminales carboxilo que sirvieran como ligantes al cobre (II) para formar así el correspondiente complejo hiper-ramificado de cobre (II).

La síntesis del complejo hiper-ramificado se llevo a cabo en tres etapas con la obtención de seis compuestos, de acuerdo a los siguientes pasos:

- a) A partir de un monómero comercial (Glicidol) se obtiene un polieter hiper-ramificado
- b) El polieter hiper-ramificado (Poliglicidol) es funcionalizado para obtener grupos terminales carboxilo en la periferia
- c) Los grupos terminales son acomplejados con Cu (II) obteniéndose el complejo hiper-ramificado de Cu(II) en la periferia.

Reactivos.- Los reactivos fueron empleados tal como se recibieron (Aldrich).

Equipo.- La caracterización se llevo a cabo empleando los siguientes equipos:

- ❖ Espectros de IR (FT-IR).-Espectrometro Nicolet 510 P , mediante la técnica de disolución en CHCl_3 en celdas de NaCl (para el poliglicidol y tosilato) para los compuestos sólidos se prepararon pastillas con KBr (éster, ácido, sal y complejo). El intervalo de análisis fue de 3500 a 400 cm^{-1} . (Instituto de Investigación en Materiales – UNAM).
- ❖ Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C (espectrómetro Varian Unity a 300 y 75 MHz respectivamente con tetrametil silano (TMS) como estándar interno) empleando diferentes disolventes deuterados: metanol deuterado (MeDO) para el poliglicidol, cloroformo deuterado (CDCl_3) para el tosilato, ester, el dimetil sulfoxido (DMSO $-\text{D}_6$) para el ácido y la sal hiper-ramificada.(Instituto de Química –UNAM). El desplazamiento químico δ esta dado en partes por millón (ppm) , **m** representa una señal múltiple , **s** una señal simple, **d** señal doble y **t** señal triple.
- ❖ UNICAM UV 300 UV-VISIBLE Espectrometry- Vision 32 Software V 1.05 (Lab. Polímeros Instituto de Investigación en Materiales – UNAM).
- ❖ GPC.- Waters 2487 Dual (Absorbance detector, with temperature Control Module (Instituto de Investigación en Materiales –UNAM).
- ❖ Espectrofotómetro de Absorción Atómica.- Perkin Elmer Mod. 5000 (Lab. De Espectroscopia de Absorción Atómica , IMP)

- ❖ Equipo de Combustión oxidativa y detección por UV.- Lecco.- (Lab. De Análisis Químicos .- IMP)
- ❖ Scanning Electron Microscope.- JEOL , JSM-5900 LV (Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido , Facultad de Química –UNAM)
- ❖ Rayos X.- Equipo Bruker-AXS Modelo D8 Advance, con la técnica de radiación de Cu, con monocromador de grafito, a una velocidad de barrido de 1 ° por minuto. (Instituto de Investigación en Materiales – UNAM).

El curso de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina utilizando cromatoplasmas de gel de sílice 60 F245 de Merck . En la mayoría de los experimentos se utilizó como revelador una solución al 10 % de KmnO_4 en agua.

A continuación se indica la metodología para la preparación de cada uno de los compuestos obtenidos.

III.1 Preparación de la macromolécula hiper-ramificada con propiedades catalíticas.

La preparación del polímero hiper-ramificado se efectuó empleando un monómero trifuncional tipo AB_2 , llamado glicidol .

Preparación del poliglicidol.

En un matraz de tres bocas de 100 ml, se colocan 20 ml de dioxano a 90 °C de temperatura, bajo atmósfera inerte y agitación, cuando se encuentra en ebullición se agrega 0.76 gr (6.80 mmol) de 1,4 Diazobisociclo 2,2,2- octano al 98 % . En un embudo dosificador se colocan 5 ml de dioxano más 5 ml (72.70 mmol) de glicidol adicionando poco a poco (1 gota cada 10 segundos), por 24 hrs.

Posteriormente se evapora el disolvente a vacío utilizando para ello un rotavapor. Se adicionan 30 ml de metanol y se agregan 2 o 3 gotas de HCl hasta alcanzar un pH de 7. Se filtra y posteriormente se evapora el disolvente utilizando el rotavapor y se seca a vacío.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Rendimiento 91 % (liquido viscoso color café claro)

Tg = - 27 °C

PM = 6870

PD = 1.81,

GB = 0.57,

IR (cm⁻¹) 3364 (OH) , 2877 (CH₂ , CH), 1127 y 1059 (C-O).

RMN (Me DO) ¹H : (δ =ppm) 4.80-4.40 (s, OH), 3.80-3.20 (m,CH,CH₂), 2.60-2.40 (m,CH,CH₂ anillo de oxirano)

¹³C (=81.5 -79.9 (C-HO R) , 74.1- 71.1 (CH₂OR) , 72.4 – 70.8(CHOH), 64.5 – 62.9 (CH₂ OH)

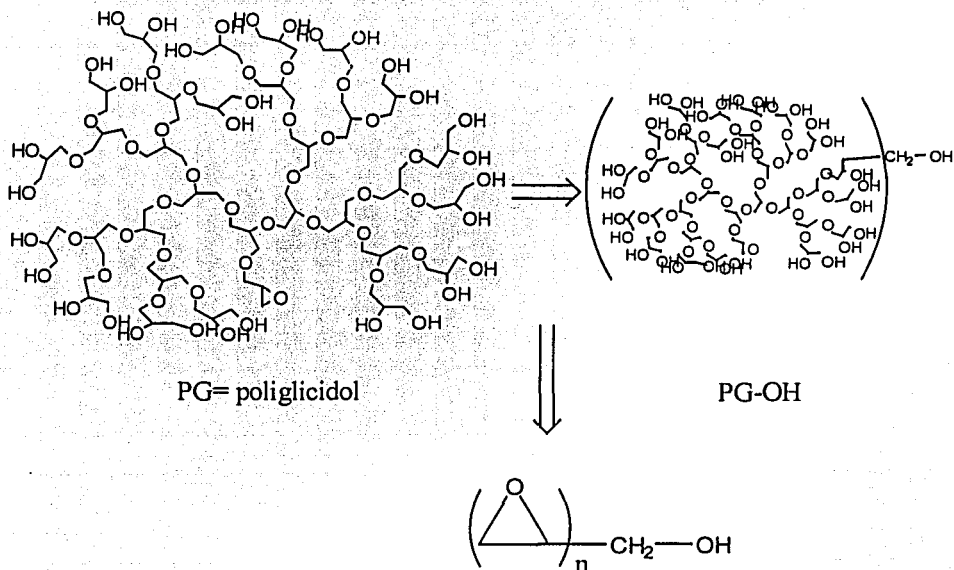


Fig. 16 . Molécula de Poliglicidol.

1) Tosilación.

En un matraz de 100 ml se adapta una trampa de humedad en la parte superior y se colocan 20 ml de piridina y se disuelve 6.47 gr (63.27 mmol) de poliglicidol, observándose una coloración rojo intenso. Una vez disuelto el poliglicidol, el matraz de reacción se coloca sobre un baño de hielo y se agrega 17.79 gr (93.61 mmol) de cloro p-toluen sulfonato agregando 2 gramos aproximadamente cada 5 minutos y se deja reaccionar por 24 hrs. El contenido del matraz se vierte sobre una solución de 30 ml de HCl en 100 ml de H₂O y se deja reaccionar por 2 hrs, observando que se sedimenta un sólido blanco el cual se separa del resto de la solución por decantación. El líquido viscoso resultante se disuelve con 100 ml de cloroformo y se lava la solución con 300 ml de H₂O. Se separa la fase orgánica por medio de un embudo de separación. Se seca con MgSO₄ anhidro por 2 hrs, se filtra y se evapora el disolvente a vacío, El producto se seca a vacío obteniéndose un compuesto amarillo bastante viscoso.

Rendimiento 91 % (líquido viscoso color miel)

Tg = - 65 °C

PM = 21 066

PD = 1.81

GB = 0.57

IR (cm⁻¹) 3360 (OH) , 2923 (CH₂ , CH, CH₃) , 1127 y 1362 (S=O).

RMN (CDCl₃) ¹H (δ= ppm) , 8.00-7.20 (m, 4H, arom) , 4.80-4.40 (m, OH, poliglicidol) , 4.5-3.8 (m, CH₂-O) , 3.80-3.20 (m, CH, CH₂ poliglicidol) , 2.60-2.40 (m, CH, CH₂ anillo de oxirano) , 2.45 (s, 3H,CH₃, Ts).

¹³C δ = 146.77 (C¹ arom Ts) , 141.59 (C⁴ arom Ts) , 129.96, 127.90 (C², C³ arom Ts) , 81.5 , 79.9, 74.1,73.0, 72.5, 72.4, 71.1, 70.8, 64.5, 62.9 (CH₂OH, CH₂OR, CHOR, CHOH poliglicidol) , 21.6 CH₃ Ts).

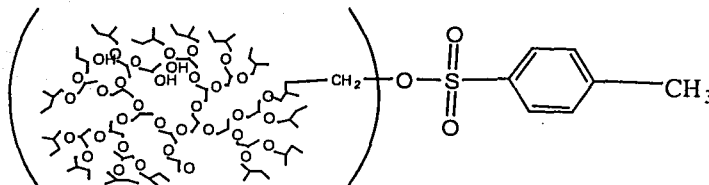


Fig. 17 Molécula de politosilato (Ts).

2) Esterificación

En un matraz de tres bocas de 100 ml se adapta una trampa de humedad en la parte superior se pone a reflujo y agitación ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$), se coloca el politosilato obtenido 14.84 gr (57.53 mmol) se disuelve con 50 ml de 1-metil-2-pirrolidona y se agrega 8.75 gr (57.48 mmol) de metil-4 hidroxibenzoato y 31.76 gr (230.14 mmol) de K_2CO_3 anhidro en forma rápida dejando que transcurra la reacción por 36 hrs, observando un cambio de coloración de rojo intenso a negro.

Se lleva a temperatura ambiente y se vierte muy lentamente en un vaso de precipitado de 1 lt con una solución de 60 ml de HCl en 300 ml de H_2O . Después de 2 hrs, se lava con agua abundante obteniéndose un sólido color arena.

El sólido obtenido se disuelve con 50 ml de cloroformo, se lava y se separa la parte orgánica, por medio de un embudo de separación. Se seca con MgSO_4 , se filtra y se elimina el disolvente por medio del rotavapor, y por último se seca a vacío.

Rendimiento 81 % (sólido color negro, muy duro de consistencia chiclosa).

PM = 19 246

PD = 1.81

GB = 0.57

IR (cm^{-1}) 2951 (CH_2 , CH), 1712 ($\text{C}=\text{O}$), 1250 ($\text{C}-\text{O}$).

RMN (CDCl_3) ^1H ($\delta = \text{ppm}$) 2.3 – 2.8 (CH_3), 3.3- 3.8 (CH), 3.8 – 4.5 (m, CH_2-O), 4.5 – 4.9 (OH), 6.8- 7.3 (m, $\text{CH}-\text{CHO}$), 7.5-8.0 (m, $\text{CH}-\text{COOCH}_3$)

^{13}C : 81.5 -79.9 ($\text{C}-\text{HO R}$) , 74.1 - 71.1 (CH_2OR) , 72.4 – 70.81(CHOH), 64.5 – 62.9 ($\text{CH}_2 \text{OH}$), 115- 138 ($\text{C}=\text{C arom}$), 128 – 134 ($\text{R}-\text{CO}_2 \text{R}$).

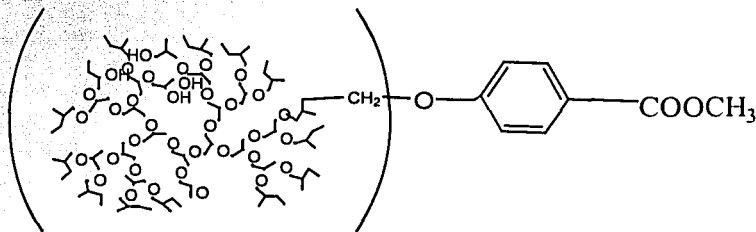


Fig. 18. Poliéster hiper-ramificado.

3) Acidificación.

En un matraz de 100 ml se coloca 7.15 gr (27.7 mmol) del poliéster hiper-ramificado, se le agrega una solución de KOH (4 gr de KOH en 30 ml de H₂O) y se pone en ebullición (T = 110 ° C) con agitación por 24 hrs, se enfría a temperatura ambiente, se le agregan 4 o 5 gotas de HCl hasta obtener un pH de 4, observándose un precipitado color crema, se deja reaccionar por 30 minutos , se filtra y se seca a vacío.

Rendimiento 95 % (polvo color beige)

PM = 18 063

PD = 1.81

GB = 0.57

IR (cm⁻¹) 3413 (OH), 1686 (C=O), 1247 (C=C arom.), 1081 (C-O).

RMN (CDCl₃) ¹H (δ = ppm) 3.3 -3.6 (m, RO-CH eter), 6.8 - 8.0 (m, 4H arom), 12.6 (s COOH)

¹³C : 105- 132 (C=C arom), 160-168 (R- CO₂ H).

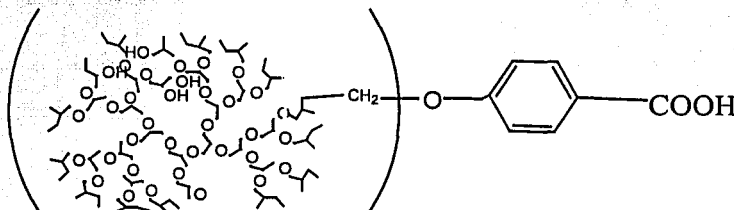


Fig. 19 . Ácido hiper-ramificado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4) Obtención de la sal de Sodio hiper-ramificada.

Se disuelve 1.00 gr (25.00 mmol) de NaOH en 40 ml de H₂O a temperatura ambiente, se calienta 100 ml de H₂O y cuando esta en ebullición se agrega 4.01 gr (19.10 mmol) de ácido dendrimerico, se le agrega la solución de NaOH , observándose una coloración vino muy intensa, se lleva aun pH de 9 agregando unas gotas de HCl, el producto obtenido se seca.

Rendimiento del 94 % (sólido en forma granular de color café)

PM = 19 883

PD = 1.81

GB = 0.57

IR (cm⁻¹) 3413 (OH), 2699 (CH₂, CH), 1597 (C=O), 1081 (C-O).

RMN (CDCl₃) ¹H (δ = ppm), 3.3 -3.6 (RO-CH eter), 6.8 - 8.0 (CH arom)

¹³C 105- 132 (C=C arom), 160-168 (R- CO₂ Na).

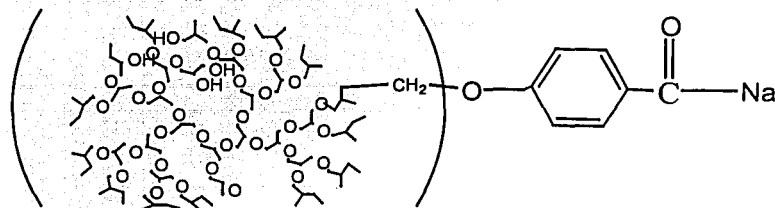


Fig. 20 . Sal de sodio hiper-ramificado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5) Obtención de la sal hiper-ramificada de Cobre (II).

En un vaso de precipitado con agitación, se pone a hervir 20 ml de H₂O y se agrega 4.00 gr (18.52 mmol) de sal de Na hiper-ramificada, se disuelve con agitación a 90 °C por 15 minutos, se enfría y se agrega una solución de CuSO₄ *5H₂O(2.37 gr de CuSO₄*5H₂O(9.48 mmol) con 10 ml de H₂O), se lava y, se filtra a vacio y posteriormente se seca.

Rendimiento del 90 % (polvo con pequeños granos color azul – verdoso)

PM = 20 679

PD = 1.81

GB = 0.57

IR (cm⁻¹) 3413 (OH), 2699 (CH₂, CH), 1597 (C=O), 1081 (C-O).

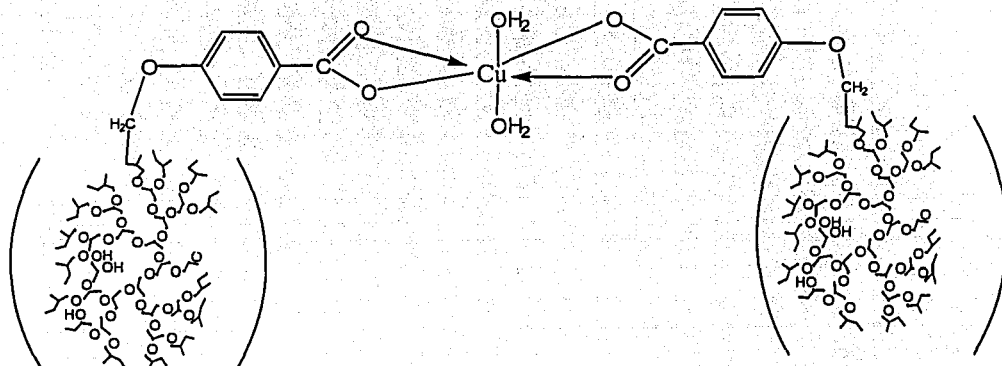


Fig. 21 . Complejo de cobre (II) hiper-ramificado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.2 RUTA SINTÉTICA.

La síntesis del complejo hiper-ramificado se llevo a cabo de acuerdo a la metodología descrita anteriormente . La ruta sintética que se siguió se ilustra a continuación:

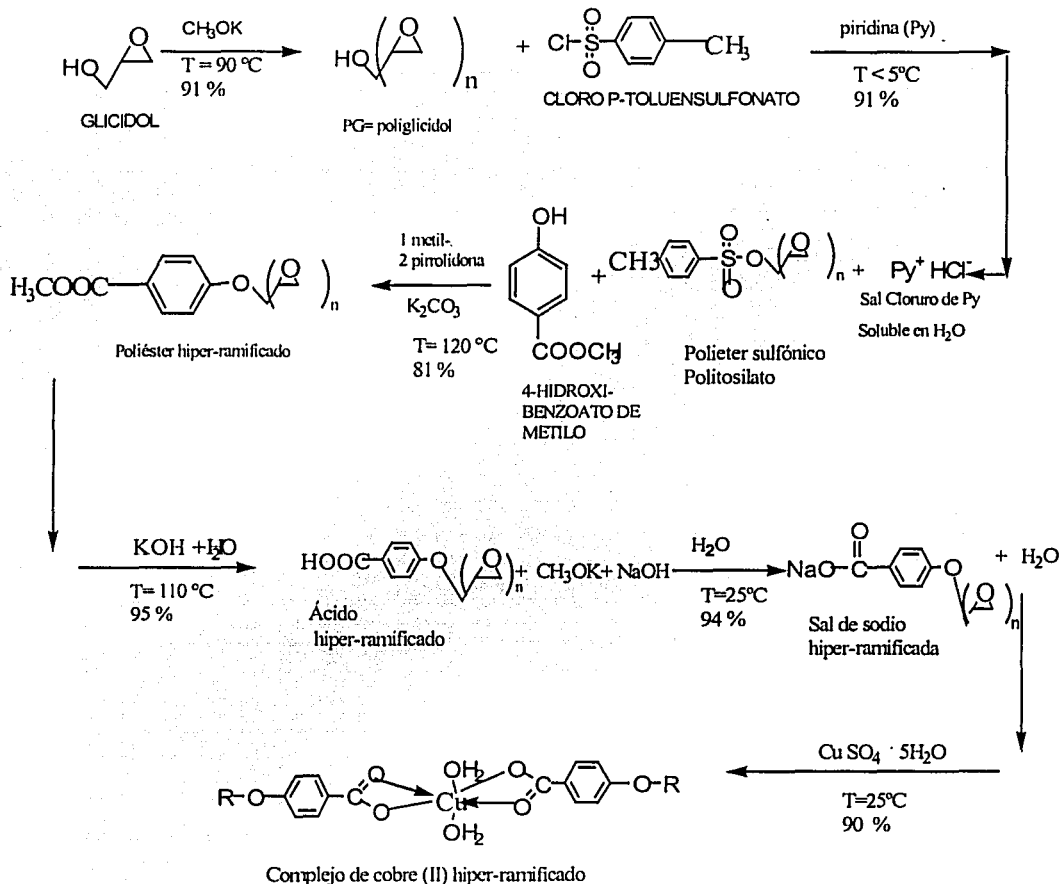


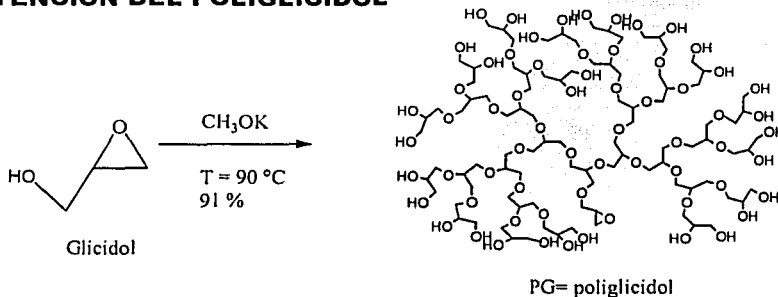
Fig. 22. Ruta de síntesis.

III.3 MECANISMOS DE REACCION.

El mecanismo de reacción propuesto para la obtención del polímero hiper-ramificado se presentan a continuación:

- 1) Obtención del polímero hiper-ramificado, el cual es un poliéter con grupos hidroxilo en la periferia se forma de la siguiente manera:

OBTENCION DEL POLIGLICIDOL



H.Frey (53) Mecanismo de polimerización aniónica de glicidol.

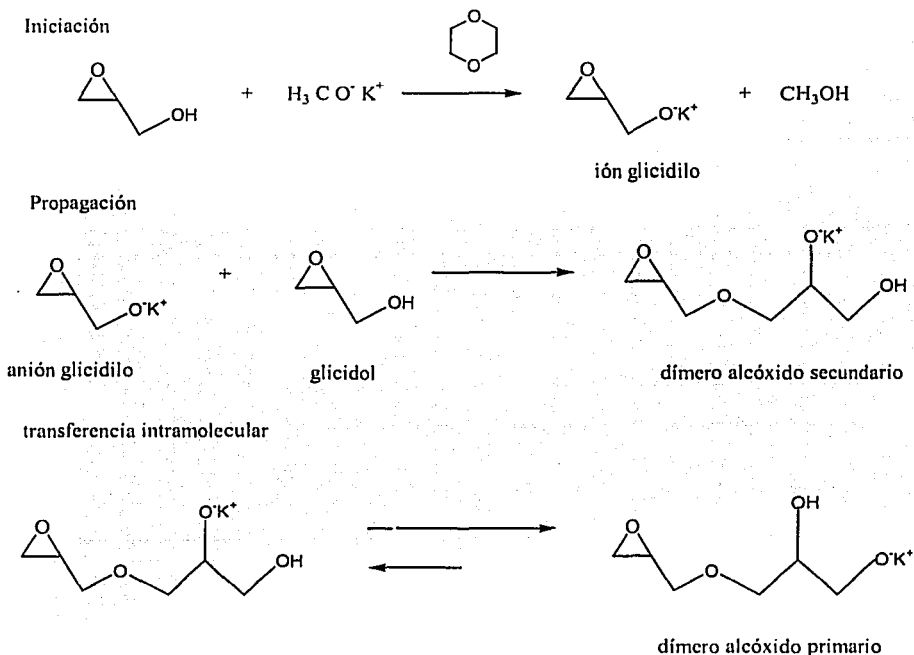


Fig. 23 . Mecanismo de polimerización aniónica del glicidol.

En el caso de utilizar como iniciador 1,4 diazobiciclo (2,2,2) octano (DABCO), con una pureza del 98 % $PM = 112.18$, el mecanismo de reacción será muy similar al descrito anteriormente, solo que en el caso del DABCO al tener dos sitios activos para la reacción, permite que la molécula crezca más, obteniendo pesos moleculares mayores, pero se sacrifica la perfección de la molécula, repercutiendo en un menor grado de ramificación.

- 2) Se realiza la funcionalidad del polímero hiper-ramificado, para lo cual se procede a sustituir el grupo terminal hidroxilo por un mejor grupo saliente :

Tosilación

Sustitución a un mejor grupo saliente.

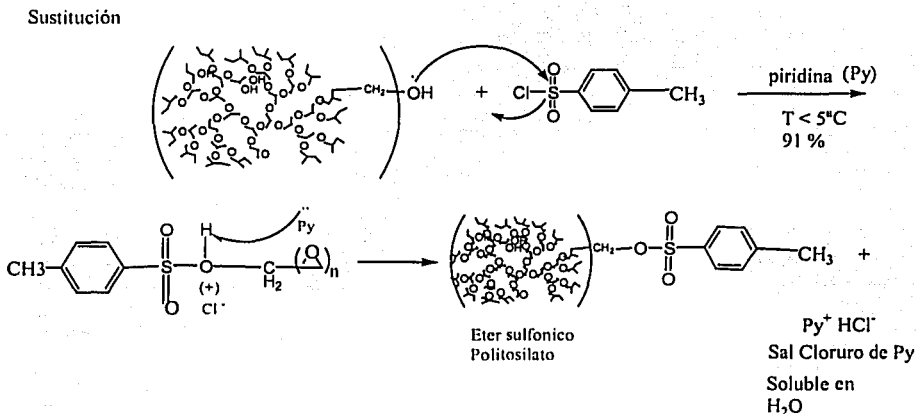


Fig. 24 . Mecanismo de tosilación del glicidol.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- 3) Reacción de protección del grupo terminal y obtención del grupo terminal carboxilo.

Reacción de esterificación

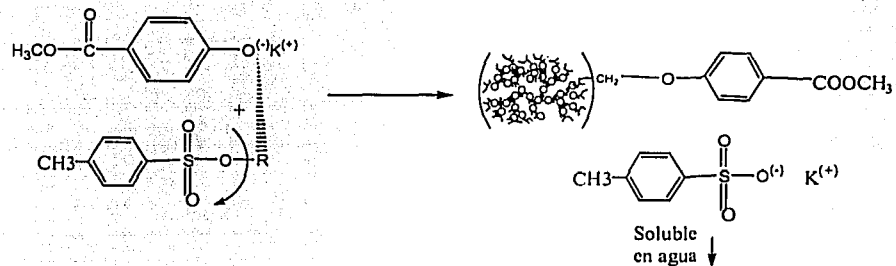
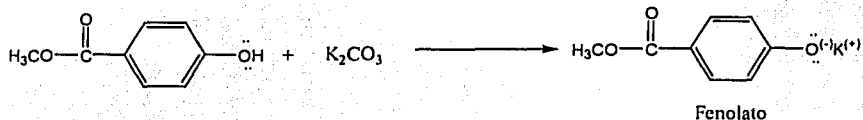
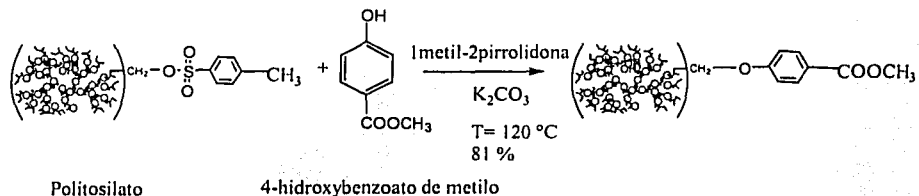
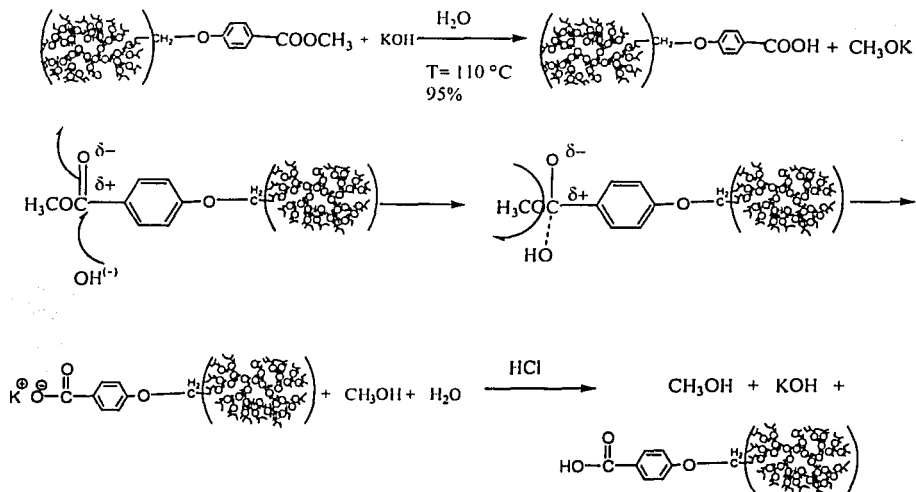


Fig. 25. Mecanismo de esterificación del poliglicidol.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

4) Reacción de desprotección del grupo terminal y obtención del ácido hiper-ramificado

Reacción de desprotección.- Acido hiper-ramificado



HCl.- Para neutralizar la base y formar el Ac. carboxílico

Fig. 26. Mecanismo de acidificación del poliglicidol.

Reacción Acido-Base .- Sal dendrimerica

Reacción de sustitución

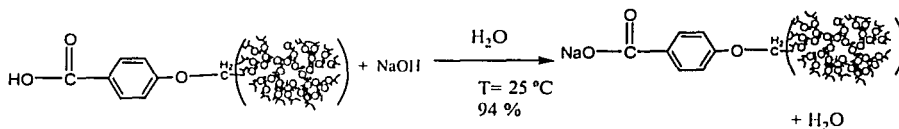


Fig. 27. Mecanismo de formación de sal de sodio del poliglicidol.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SAL DE COBRE.

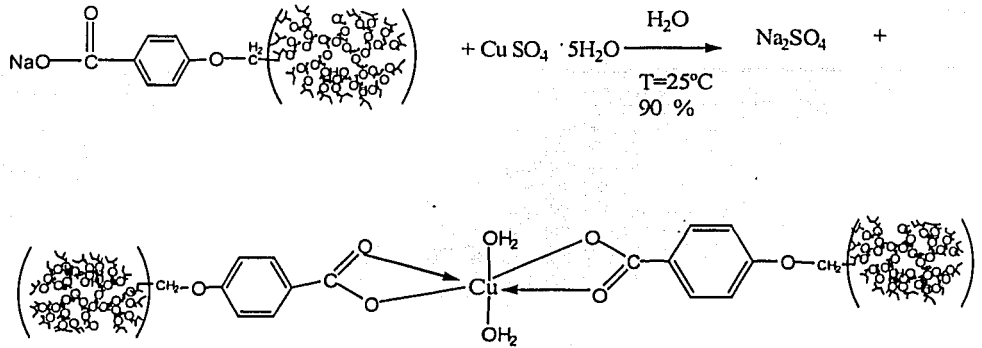


Fig. 28 . Mecanismo de formación del complejo de cobre (II) hiper-ramificado.

5) Ensayo catalítico , reacción de Hay.

MECANISMO DE ACOPLAMIENTO OXIDATIVO

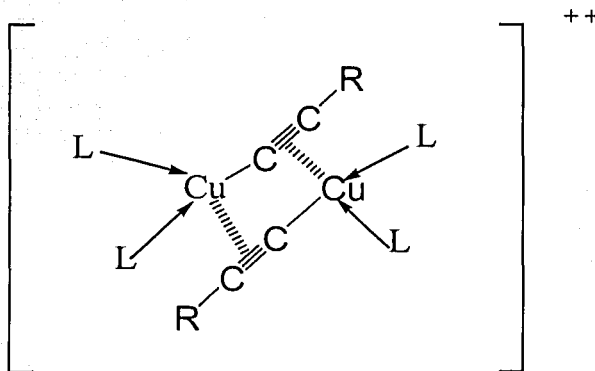
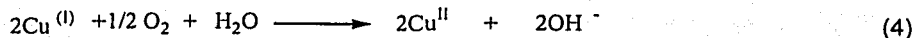
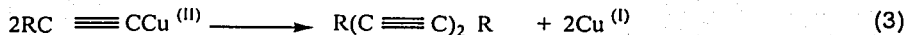
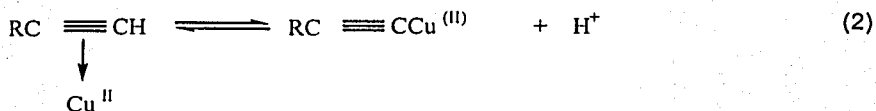
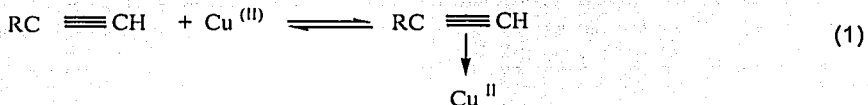


Fig. 29 . Mecanismo de acoplamiento oxidativo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV DESARROLLO EXPERIMENTAL Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El desarrollo experimental se dividió en cinco secciones : en la primera se realizaron los experimentos para determinar las condiciones de polimerización del polímero hiper-ramificado, posteriormente se realizó un estudio teórico para conocer el mecanismo de polimerización al determinar las energías de formación para las diferentes reacciones de polimerización. En tercer lugar se llevó a cabo la funcionalidad del polímero hiper-ramificado sintetizando 4 productos intermedios. En cuarto lugar se efectuó la reacción de acoplamiento oxidativo para probar las posibles propiedades catalíticas del complejo de cobre (II) hiper-ramificado. Por último, se realizó un estudio teórico de la reacción de acoplamiento oxidativo .

IV.1 Estudio de polimerización del glicidol.

El estudio de polimerización del glicidol se efectuó a diferentes condiciones de operación para definir aquellas que permitieran obtener un polímero con un alto grado de ramificación, menor polidispersidad y mayor peso molecular.

Los parámetros de variación estudiados fueron una combinación de los siguientes:

- Temperatura
- Relación monómero / iniciador
- Tiempo de polimerización
- Tipo de iniciador.

Ya que de acuerdo a nuestro criterio, los parámetros anteriores son los que afectaban en forma considerable la polimerización. Se efectuaron 16 experimentos, que fueron repetidos en dos o tres ocasiones para asegurar su confiabilidad, obteniendo una variación de +/- 10 % en los resultados .

Variable	Valor Alto	Valor Bajo
Temperatura (° C)	90	45
Tiempo (hrs)	24	3
Relación molar : monómero / iniciador	1 / 0.1	1 / 0.05
Tipo de Iniciador	CH ₃ OK	DABCO

DABCO .- 1,4 diazobis(2,2,2) octano 98 % PM= 112.18

Tabla 4 . Condiciones de operación consideradas para el estudio de polimerización.

La polimerización se llevó a cabo siguiendo la metodología de síntesis descrita en la sección III.1. Para la caracterización del polímero hiper-ramificado se utilizaron las siguientes técnicas:

- ❖ Espectroscopia de Infrarrojo
- ❖ Espectroscopia de RMN
- ❖ Cromatografía de permeación en gel utilizando para ello un estándar comercial dendrimerico (PAMAM – poliamidoamina, ALDRICH).

En el espectro de IR se muestra la banda del grupo hidroxilo en 3364 cm^{-1} , en 2877 cm^{-1} la banda de alcanos y en 1127 y 1059 cm^{-1} la banda de éteres.

En el espectro de RMN de protón se observan las siguientes señales: 4.84 ppm que integra para un hidrógeno que pertenece al grupo hidroxilo, en 3.65 ppm esta la banda ancha de los hidrógenos de CH , CH_2 y la banda del anillo de oxirano en 2.6 ppm.

En el espectro de ^{13}C se puede observar siete regiones de señales bien definidas, lo cual descarta la posibilidad de que se trate de un polímero lineal puesto que si eso ocurriera se tendrían solamente 3 señales diferentes.

Para calcular el grado de ramificación (DB) fue necesario obtener un espectro de carbono-13 que pudiera integrarse. Para lograr una asignación confiable de las señales se requiere un espectro en el que no se presente el Efecto Nuclear Overhauser (NOE) el cual acompaña normalmente los espectros de ^{13}C . Esta técnica simplifica el espectro debido a que permite un desacoplamiento de espines. Su obtención requiere de 12 a 24 horas ya que es necesario considerar el tiempo de relajación para los diferentes tipos de carbonos los cuales difieren y se incrementan de la siguiente manera primarios < secundarios < terciarios.

Para poder integrar de manera confiable el espectro de ^{13}C , se utilizó la técnica de desacoplamiento inverso (^{13}C Inverse Gated Decoupling ^(75, 76)).

Para la asignación de las señales se basó en los trabajos realizados por Vanderberg ⁽⁷⁷⁾, Penczek y Dworak ⁽⁷⁸⁾ los cuales sintetizaron y caracterizaron por RMN de ^{13}C una serie de unidades repetitivas semejantes a las que componen el Políglicidol: lineales 1-3 (L13), lineales 1-4 (L14), dendrimericas (D) y terminales (T), como se muestra en la Figura 7 y 30.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

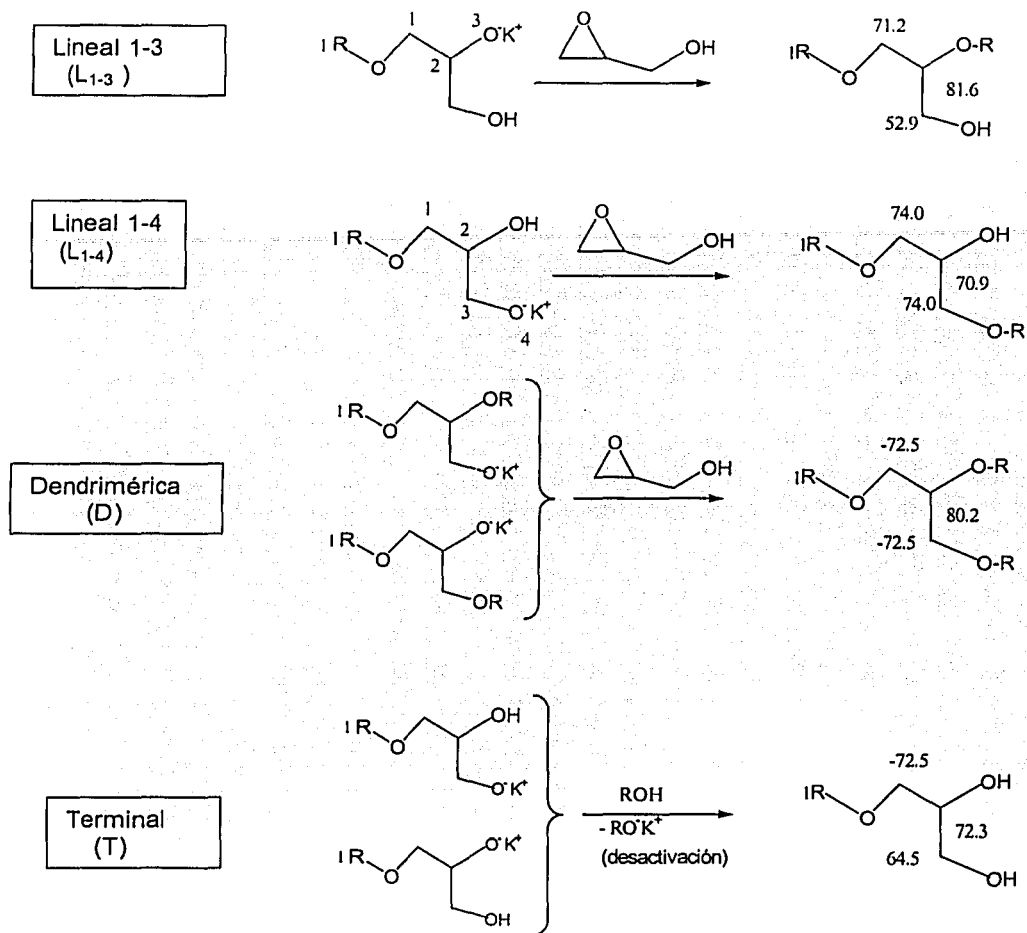
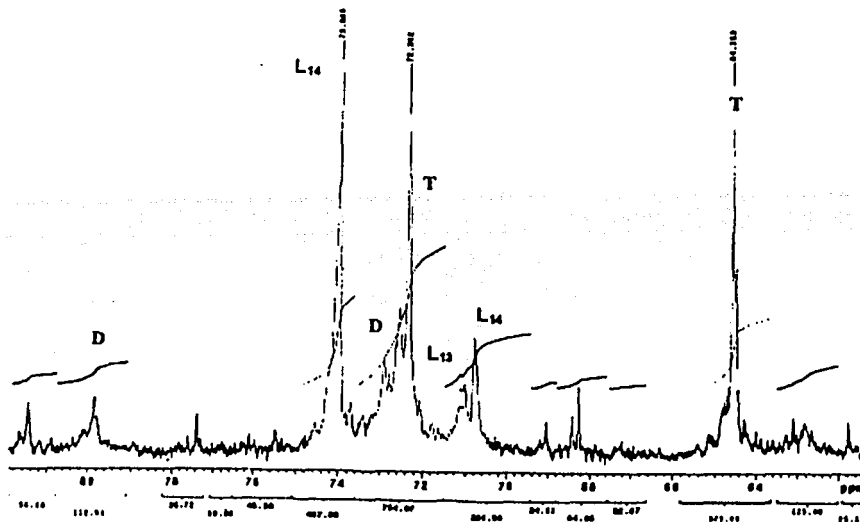


Fig. 30. Formación de las unidades estructurales y señales de RMN ¹³C propuestas por Vanderberg y Dworak.

En la Figura 31 se muestra el espectro de ¹³C correspondiente a una de las moléculas de Poliglicidol sintetizadas y la asignación de las señales así como la formula correspondiente para el cálculo del grado de ramificación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Región (ppm)	Unidad estructural	Intensidad
81.0 – 82.0	L ₁₃	56.68
79.5 – 80.5	D	112.51
73.5 – 74.5	2 L ₁₄	487.88
72.0 – 73.5	2D, 2T	754.07
70.5 – 72.0	L ₁₃ , L ₁₄	289.56
64.0 – 65.0	T	375.69
62.0 – 63.5	L ₁₃	125.46

$$DB = \frac{T+D}{T+D+L} = \frac{112.51+754.07+375.69}{2201.85} = 0,56$$

Fig. 31. Asignación de las señales a un espectro de ¹³C para la molécula de Poliglicidol y la determinación del grado de ramificación.

De esta manera se encuentra que el espectro de ¹³C para el poliglicidol consta de siete señales bien definidas que junto con el experimento APT o prueba del protón unido (Attached Proton Test (APT)) nos permite asignar señales positivas a los carbonos CH₂ y CH₄ y señales negativas para CH y CH₃, la asignación de las señales se presenta en la Tabla 5.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Señal	CH ₃ OH	CH ₂ OR	CHOR	CHOH
L ₁₃	62.9	71.1	81.5	-----
L ₁₄	-----	74.1	-----	70.8
T	64.5	72.5	-----	72.4
D	-----	73.0	79.9	-----

Tabla 5 . Asignación de las señales de RMN ¹³ C de acuerdo a su desplazamiento δ en ppm.

Para la determinación del peso molecular y polidispersidad de la molécula hiper-ramificada se utilizó cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando la columna GPC KF-604 en el equipo Waters (Waters 2487 Dual λ Absorbancia detector con modulo de control de temperatura integrado), las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura fija de 30 °C utilizando THF como solvente. Como el peso molecular obtenido por GPC depende del volumen hidrodinámico el cual es función del grado de ramificación, polimerización y posible interacción solvente-polímero, es necesario la adecuada selección del estándar de referencia. Por lo que se utilizó como estándar la poliamidoamina PAMAM, para determinar el peso molecular considerando una referencia estructuralmente semejante y de esta forma contar con un polímero adecuado para la calibración y de esta manera obtener valores confiables. Para ello se utilizaron los estándares que se muestran en la Tabla 6 .

Generación PAMAM	Peso molecular
0	516
1.5	2 935
2.5	9 940
4.0	14 215

Tabla 6. Pesos moleculares del PAMAM utilizados como estándares en la determinación de pesos moleculares del poliglicidol, por GPC.

Los resultados obtenidos de la caracterización del poliglicidol se muestra en las Tablas 7 y 8

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Muestra	Iniciador	T °C	T hrs	PD	Mw (PAMAM)	GB
PG-M1	DABCO	90	24	1.81	6870	0.5733
PG-M2	DABCO	90	3	1.73	6530	0.5185
PG-M3	DABCO	45	24	1.84	5970	0.4922
PG-M4	DABCO	45	3	1.89	5956	0.4919
PG-M5	CH ₃ OK	90	24	1.86	5895	0.5877
PG-M6	CH ₃ OK	90	3	1.90	5835	0.5723
PG-M7	CH ₃ OK	45	24	1.71	6410	0.5617
PG-M8	CH ₃ OK	45	3	1.78	5830	0.5285

Tabla 7 . Datos de caracterización del poliglicidol con dos diferentes iniciadores (CH₃OK y DABCO) y una relación Iniciador/ Monómero = 0.1/1.

Muestra	Iniciador	T °C	T hrs	PD	Mw (PAMAM)	GB
PG-M1	DABCO	90	24	1.68	6156	0.5521
PG-M2	DABCO	90	3	1.83	6089	0.5482
PG-M3	DABCO	45	24	1.58	5850	0.5240
PG-M4	DABCO	45	3	1.76	5780	0.4664
PG-M5	CH ₃ OK	90	24	1.79	6010	0.5883
PG-M6	CH ₃ OK	90	3	2.07	6090	0.5569
PG-M7	CH ₃ OK	45	24	1.89	5820	0.5662
PG-M8	CH ₃ OK	45	3	2.32	5700	0.5618

Tabla 8. Datos de caracterización del poliglicidol con dos diferentes iniciadores (CH₃OK y DABCO) y una relación Iniciador/ Monómero = 0.05/1.

De acuerdo al análisis de los resultados obtenidos, se observa que el grado de ramificación se incrementa con la temperatura y con el tiempo de polimerización lo cual se debe a que la termodinámica controla el grado de ramificación del polímero hiper-ramificado, requiriendo tiempos de polimerización prolongados y temperaturas altas para permitir una mayor ramificación y evitar la formación de ciclos de las moléculas.

Se observó que la presencia de más de un sitio activo en el iniciador, favorece el crecimiento de la molécula, pero sacrifica su grado de ramificación y por ende el perfeccionamiento estructural de la misma como en el caso de DABCO.

Durante la polimerización de los polímeros hiper-ramificados la temperatura es una variable importante, puesto que repercute en el grado de ramificación y peso molecular de la molécula.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al aumentar la temperatura se favorecen las condiciones termodinámicas y se obtiene un mayor peso molecular y grado de ramificación.

Con respecto a la polidispersidad se observa que se incrementa con la temperatura, debido a que se pierde control en el crecimiento y número de moléculas que están siendo polimerizadas.

Al reducir la relación molar entre el iniciador y la cantidad de monómero se puede observar que no es un factor determinante a tiempos de reacción largos y temperaturas elevadas y que a tiempos de reacción cortos y temperaturas bajas solo presenta variaciones menores al 10 %.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.2 RESULTADOS DEL ESTUDIO TEORICO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL GLICIDOL.

El estudio teórico tiene como finalidad el servir como herramienta para explicar el comportamiento experimental y predecir las variaciones a partir de cálculos de la geometría, energía y propiedades moleculares, utilizando diferentes niveles de teoría.

Estudio teórico de la polimerización del glicidol.

Se considera que el proceso de polimerización del glicidol se lleva a cabo en tres etapas que son: **Iniciación.**- Donde por medio de una reacción ácido base entre el anión metóxido y una molécula de glicidol se genera el anión glicidilo y metanol. **Propagación.**- El anión glicidilo reacciona con una segunda molécula de glicidol para producir un dímero. **Transferencia Intramolecular** .- La reacción puede seguir propagándose a través del alcóxido primario, o bien a través de un alcóxido secundario por medio de una transferencia protónica intramolecular.

Con objeto de verificar dicho mecanismo de polimerización y poder explicar la formación del polímero hiper-ramificado, se llevo a cabo un estudio teórico del proceso de polimerización del glicidol, para lo cual es necesario tomar en cuenta el tipo y composición de la molécula.

Por tratarse de moléculas con una gran flexibilidad, es necesario en principio efectuar una búsqueda conformacional, con objeto de encontrar la energía mínima global para cada estructura , para lo cual se utilizó el campo de fuerza MMFF94 (siglas de Merck Molecular Force Field 1994 que es usada para minimización de energía) implementado en el programa TITAN, Wavefunction , Inc, Schroedinger Inc. Obteniéndose las conformaciones correspondientes a los mínimos globales, las cuales se utilizaron como geometría de partida en el programa de Gaussian 98 Revisión A9 ⁽⁷⁹⁾. Gaussian es un paquete de cálculos para orbitales moleculares de química cuántica de primeros principios el cual utiliza un conjunto base de orbitales tipo Gaussian (GTO).

Debido a las diferentes fuerzas involucradas, para el calculo de las geometrías en estado de transición, es necesario utilizar un mayor nivel de teoría que con estructuras en estado de equilibrio, por lo cual se analizó diferentes métodos de optimización del estado de transición para una reacción modelo. Como reacción modelo se estudió la adición del ión hidróxido a óxido de etileno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se utilizó un nivel MP2/6-311+G(d, p) de geometría como referencia. Los diferentes niveles de teoría analizados fueron: HF/6-31+G, HF/6-31+G(d), HF/6-31+G(d'), HF/6-31G(d'), B3PW91/6-311+G(d,p) y B3LYP/6-311+G(d,p). Encontrándose que el modelo **HF/6-31G(d')** fue el que mejor reprodujo la geometría de referencia (*Hartree Fock.- es un método cuántico de primeros principios Ab initio, que se emplea como punto de referencia para cálculos más precisos, no proporciona tratamiento adecuado para correlacionar los movimientos de los electrones, la base considera funciones de polarización para átomos "duros", lo cual significa que toma en cuenta funciones de base polarizada*).

Posteriormente se realizó un análisis de frecuencias con objeto de asegurarse de que se trataba de un mínimo (ninguna frecuencia imaginaria), o bien un estado de transición (una frecuencia imaginaria).

Para refinar aún más las energías totales se realizaron cálculos de la energía de un solo punto (single point energy calculations), utilizando para ello un funcional híbrido, el de intercambio de tres parámetros de Becke⁽⁸⁰⁾, junto con el funcional de correlación Perdew/Wang 91⁽⁸¹⁾ utilizando un conjunto base 6-311+G(2d,p). (El conjunto base representa una serie de moléculas que determinan los parámetros que serán usados en la determinación del campo de fuerzas, la base 6-311+G(2d,p) representa una base difusa con funciones de valencia extra).

Las energías de activación para los pasos de propagación se obtuvieron con la diferencia entre la energía total del estado de transición y la energía total correspondiente al complejo de Van der Waals formado entre el glicidol y las especies activas.

Las energías de solvatación se calcularon utilizando el modelo de Isodensidad Polarizada Continua (IPCM) (dicho modelo considera al solvente como un continuo, con una constante dieléctrica uniforme, el soluto se coloca dentro de una cavidad de isodensidad, inmerso en el solvente.). A un nivel de teoría **B3PW91/6-311+G(2d,p)** (Becke's three parameter Perdew Wang 91.- es un método de funcionales de densidad (DFT) que considera correlación electrónica, utilizando funcionales híbridos (combinación de Hartree-Fock y gradiente de intercambio electrónico). La base considera dos funcionales de átomos duros

(funcionales más difusas) y una función p en el hidrógeno , (+ = funciones difusas).

En el caso de la polimerización del glicidol la especie iniciadora es el anión formado por la abstracción del protón del grupo hidroxilo del glicidol debido a que el glicidol es un ácido más fuerte que el metanol. Como resultado de los cálculos se tiene que la reacción de transferencia de protón presenta una menor energía de activación comparada a la energía de propagación..

En la Figura 32 se muestran algunas de las reacciones de polimerización estudiadas para el glicidol.

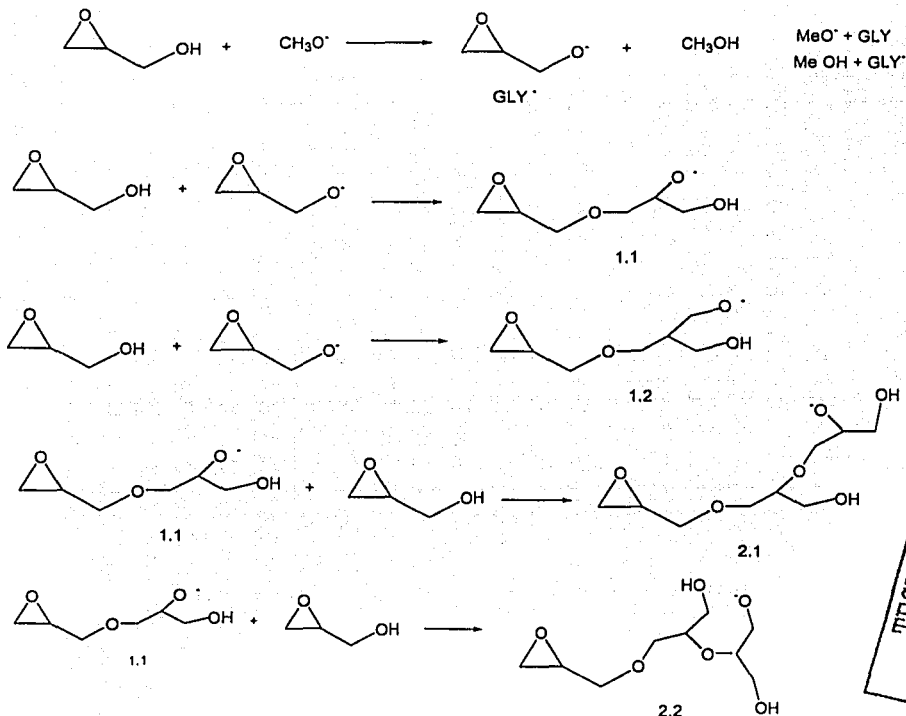


Fig. 32 . Reacciones de polimerización iniciales del glicidol.

Como se observa el anión glicidilo puede atacar el carbono no sustituido o el sustituido del epóxido pudiendo generar dos diferentes dímeros el 1.1 o 1.2 . Cada uno de estos dímeros alcóxidos puede dar lugar a dos diferentes trimeros

Durante la polimerización del glicidol, el proceso de ramificación, está estrechamente relacionado con el rápido equilibrio de intercambio de protón inter- o intramolecular. según se observa en los valores obtenidos de energía de activación de la reacción de intercambio protónico, la cual es menor que la obtenida para la propagación correspondiente. Lo anterior da por resultado la ramificación de la molécula, según se observa en la Figura 33.

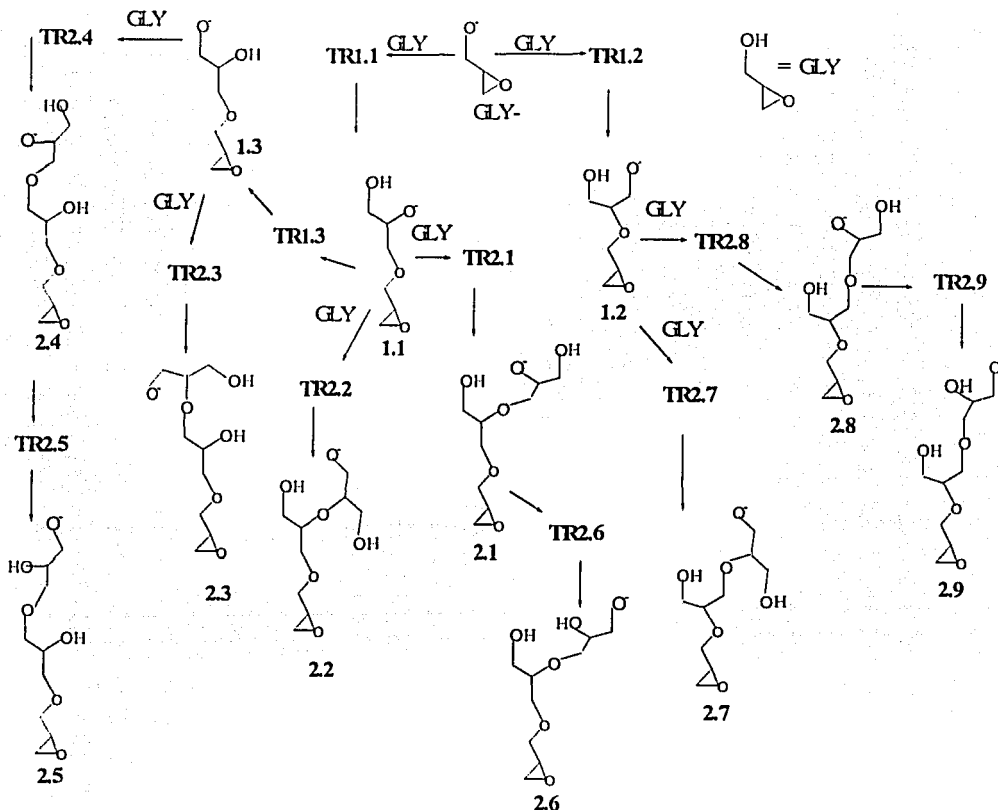


Fig. 33. Reacciones de ramificación del Glicidol.

En la Tabla 9 se proporcionan los resultados teóricos obtenidos de las energías de reacción en la fase gaseosa y en solución.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Reacción	MP2 ^a		B3PW91			
	E	E _a	E	E _a	E ^c	E _a ^c
MeO ⁻ + GLY → MeOH + GLY ⁻	-9.4	0.8	-26.9	-0.4	-22.8	0.0
GLY + GLY ⁻ → 1.1	-45.7	5.3	-36.5	5.2	-17.6	13.9
GLY + GLY ⁻ → 1.2	-41.7	7.4	-34.4	7.9	-22.9	5.9
1.1 → 1.3	3.7	5.3	2.9	-1.5	2.1	-4.8
1.1 + GLY → 2.2	--	--	-28.5	23.2	-18.5	14.1
1.3 + GLY → 2.3	--	--	-34.5	11.6	-26.3	15.9
2.1 → 2.6			7.0	6.8	6.7	-1.2
1.2 + GLY → 2.7			-29.4	10.9	-15.8	19.8
2.10 + GLY → 2.14			-23.1	20.6	-19.0	28.3
2.12 + GLY → 2.15			-28.7	18	-12.4	22.0
1.2 → Ciclo 1	-10.3	18.8	-6.6	17.8	-4.7	18.0
1.1 → Ciclo 2	-13.0	13.2	-11.1	11.4	-14.6	12.5
1.3 → Ciclo 3	-11.9	16.4	-8.4	15.7	-15.6	17.8

Tabla 9. Energías total y de activación E y E_a en kcal/mol para las principales reacciones estudiadas.

- Nivel de Teoría MP2/6-31+G(d')//MP2/6-31+G(d')
- Nivel de teoría B3PW91/6-311 + G(2d, p)//HF/6-31G(d')
- Energías corregidas utilizando el modelo de solvatación IPCM a un nivel de teoría B3PW91/6-311 + G(2d, p)//HF/6-31G(d').

Como se puede observar de la tabla la energía de activación de la transferencia protónica es más baja que la del paso de propagación, lo cual explica la alta ramificación durante la polimerización aniónica del glicidol.

Por otra parte se observa que la solvatación favorece la estabilidad de los alcoxidos primarios y disminuye la energía de activación de la reacción de intercambio protónico.

El ataque al carbono más sustituido sólo ocurre en el primer paso del proceso, mientras que en todos los pasos de propagación siguientes el ataque al lado menos sustituido es favorecida.

La entalpía experimental reportada para la polimerización de oxirano (-33.5 kcal/mol) ⁽⁸²⁾, concuerda con la energía de formación calculada teóricamente para 1.1 y 1.2 en fase gaseosa (-36.6 y -34.5 kcal/mol, respectivamente) empleando un nivel de teoría B3PW91/6-311+G(2d,p).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Existe una clara preferencia termodinámica para el ataque del alcóxido menos sustituido, lo cual se explica en función de una estructura estéricamente menos congestionada para los productos resultantes del ataque del alcóxido primario, lo cual está de acuerdo con las observaciones experimentales obtenidas por Sunder et. al. ⁽⁵³⁾, de que los fragmentos formados por el ataque del alcóxido primario son 3 veces más que los formados por el alcóxido secundario. Lo anterior permite suponer que la polimerización es una reacción controlada termodinámicamente. Como hay un grupo glicídilo al inicio de cada cadena polimérica, es importante tomar en cuenta que pueden ocurrir procesos de ciclización, especialmente en las etapas iniciales del proceso cuando es posible la formación de anillos de tamaño medio. En la Figura 34 se muestra la formación de ciclos de tamaño medio (hasta 7 miembros) pero de acuerdo a los valores de energía de activación obtenidos teóricamente se observa que termodinámicamente su formación no es favorecida.

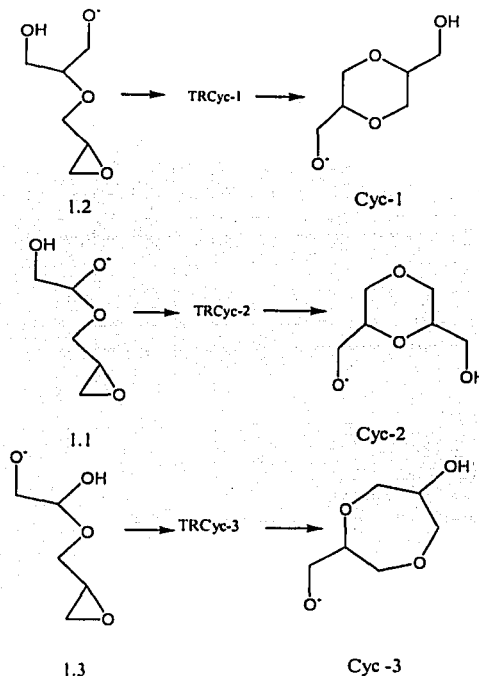


Fig. No. 34 . Reacciones de ciclización.

TRCIC CON
FALLA DE ORIGEN

La ciclización es una posible reacción colateral durante el proceso de polimerización, pero considerando la polimerización en fase condensada, como se presenta en nuestro caso, las reacciones de ciclización no son importantes, aunque se pueden distinguir dos tipos de ciclización, según sea la etapa en la cual se presenten. En el primer tipo, la entalpía es la fuerza motriz del proceso y se presenta en una etapa temprana de crecimiento de la cadena polimérica, generando anillos de 6 y 7 miembros, como se ilustra en la Figura 34. El segundo tipo implica la ciclización en etapas avanzadas del proceso de polimerización, dando origen a macrociclos, por lo que en este caso la entropía es más importante, implicando cálculos de frecuencia para un gran número de moléculas a un nivel de teoría superior, lo cual es computacionalmente muy costoso, por lo que no se considero en el presente estudio.

La formación de ciclos puede ser comprobada experimentalmente por medio de una técnica de espectrometría MALDI-TOF ⁽⁵³⁾, los resultados de medición obtenidos fueron reportados por Sunder y colaboradores, donde comprueban que no existe la presencia significativa de formación de ciclos durante el proceso de polimerización del glicidol, lo cual concuerda perfectamente con los cálculos obtenidos en el presente trabajo.

En la Figura 35 se muestran las geometrías del estado de transición para la formación de las moléculas 1.1 y 1.2 optimizadas a los niveles de teoría HF/6-31G(d') y MP2/ 6-31+G(d'). Como puede observarse, las geometrías obtenidas por ambos métodos son muy similares y la diferencia en la longitud de enlace no es mayor a 0.04 Å. Los cálculos de energía de un solo punto (single point energy calculations) empleando una base grande 6-311+G(2d, p) y un funcional híbrido B3PW91 dan como resultado energías de activación con una diferencia de alrededor de 1.8 kcal/mol en comparación con las obtenidas empleando MP2/6-31+G(d') // MP2/6-31+ G (d') utilizados como referencia en los pasos de propagación. Debido a lo anterior, se puede considerar que el modelo empleado es adecuado para el estudio de este tipo de sistemas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

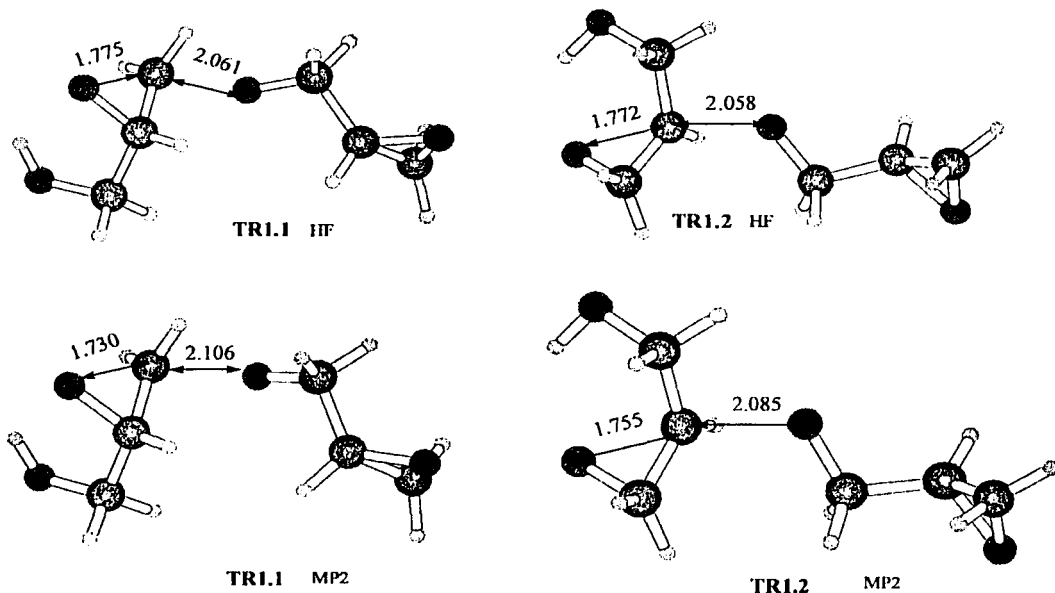


Fig. 35. Geometría del estado de transición para las moléculas 1.1 y 1.2 optimizadas a los niveles de teoría HF/6-31G(d') y MP2/6-31+G(d').
distancias en A (Ángstrom, $1 \text{ A} = 10^{-10} \text{ m}$)

En la Figura 36 se muestra la modificación en las distancias y la formación de enlace formando geometrías en estado de transición donde las distancias intermoleculares son alrededor de 2 A, generando posteriormente moléculas ramificadas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

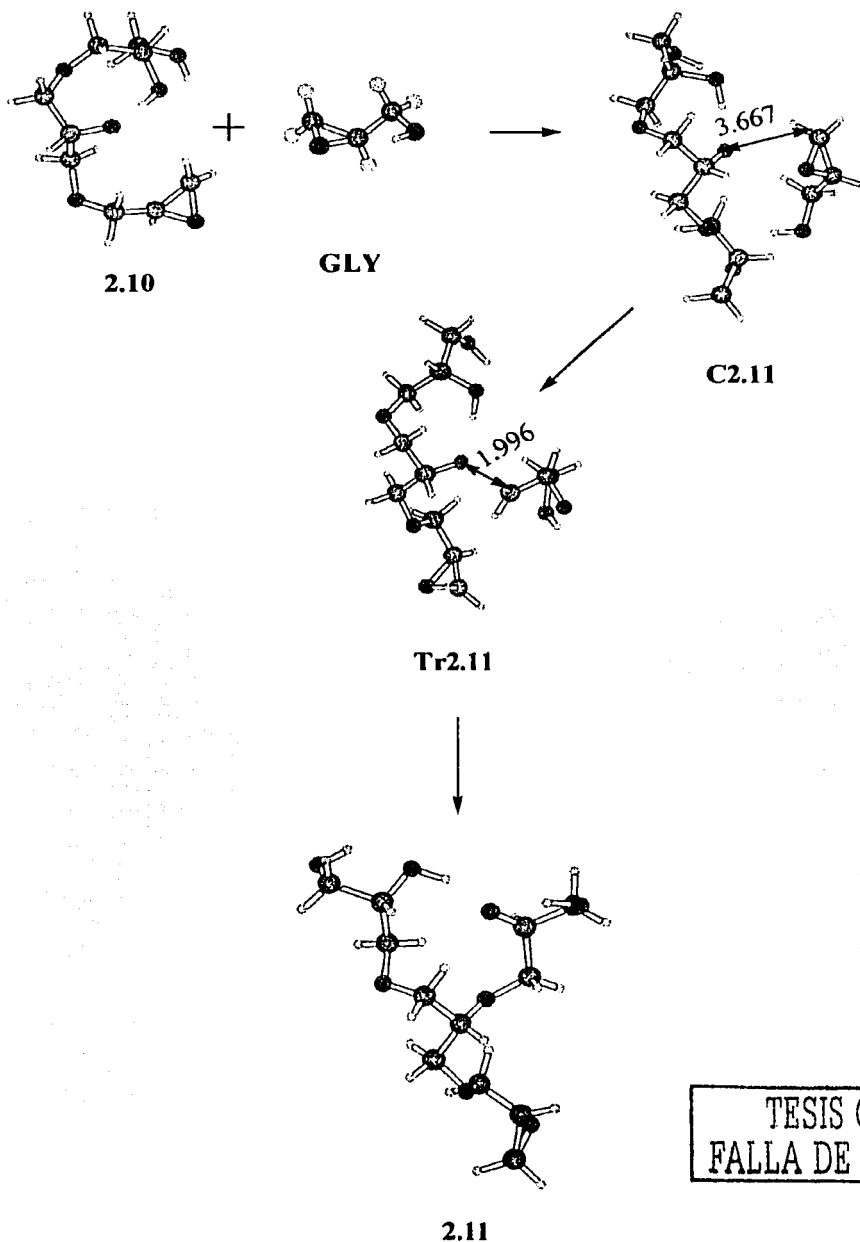


Fig. 36. Geometrías intermedias en la formación de la estructura ramificada 2.11 en base a HF/6-31G(d').

IV.3 Síntesis y caracterización de los compuestos hiper-ramificados obtenidos como inter productos y obtención del complejo de cobre (II) hiper-ramificado.

Una vez planeada la estrategia sintética para la obtención del complejo de cobre (II) hiper-ramificado, se realizaron las siguientes secuencias sintéticas para la funcionalidad del poliglicidol, obteniéndose buenos rendimientos, excepto en la reacción de esterificación, cuyo rendimiento no fue tan alto comparado con los demás productos.

a) Politosilato.

El objetivo de la tosilación del poliglicidol es el modificar los grupos hidroxilo del poliglicidol por un mejor grupo saliente

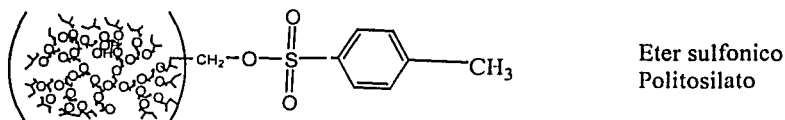


Fig. 37. Poliester hiper-ramificado.

Para lo cual se empleó el grupo p-toluenosulfonato, que suele llamársele tosilo (Ts)

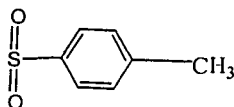


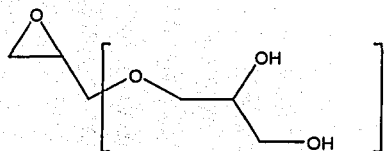
Fig. 38 . Grupo Tosilo.

llevando a cabo la caracterización del politosilato hiper-ramificado utilizando espectroscopia de IR-FT y de RMN de ¹H y ¹³C, observando que al ser modificados los grupos hidroxilo por TsCl, la señal perteneciente al OH disminuye su intensidad, desapareciendo casi por completo, apreciándose además tres nuevas señales, que corresponden al grupo tosilo: dos en el intervalo 7.4 –7.8 ppm (hidrógenos aromáticos) y una en 2.3 ppm que corresponde al grupo metilo unido al anillo aromático.

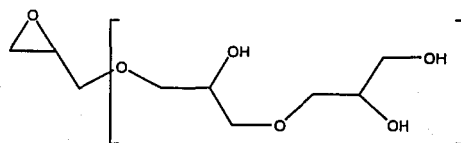
Es importante observar que la funcionalidad del poliglicidol (PG) afecta fuertemente las propiedades del polímero hiper-ramificado, ya que mientras el PG es soluble en metanol y agua, el politosilato (Ts-PG) sólo es soluble en disolventes no polares como el cloroformo.

Para el cálculo del peso molecular del politosilato hiper-ramificado se realizó un estudio del crecimiento de la molécula y la relación que guardan H / CH₃ obteniéndose los siguientes resultados:

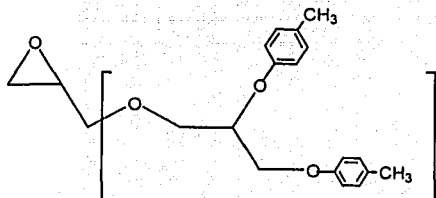
Sin considerar los hidrógenos de la unidad iniciadora para el dímero y el trímero, se tiene una relación H / OH de 5/2 y 10/3 para el caso del glicidol, los cuales al ser funcionalizados los hidroxilo con grupos tosilo se tiene una relación H / CH₃ de 5/6 y 10/9 respectivamente, como se observa en la Figura 39.



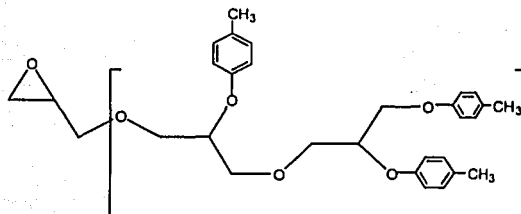
Dímero H/OH = 5/2



Trímero H/OH = 10/3



Dímero H/CH₃ = 5/6



Trímero H/CH₃ = 10/9

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 39. Formación de dímeros y trímeros y su relación de H / OH y H / CH₃ .

Es posible demostrar para el politosilato (Ts-PG), que por cada unidad que se adiciona al polímero, el número aumenta 5 unidades, mientras que el denominador lo hace tan sólo en 3 unidades, de esta forma podemos establecer la relación H/CH₃ para estructuras de pesos moleculares superiores. Así se genera la Tabla 10.

Pseudo-generación	DP	H/CH ₃	No. de grupos Ts	PM Gly	PM Ts
	2	5/6	2	150	462
	3	10/9	3	225	693
2	7	30/21	7	525	1617
3	15	70/45	15	1125	3465
4	31	150/93	31	2325	7161
5	63	310/189	63	4725	14553
	67	330/201	67	5025	15477
	70	345/210	70	5250	16170
	75	370/225	75	5625	17325
	80	395/240	80	6000	18480
	90	445/270	90	6750	20790
	91	450/273	91	6825	21021
	92	455/276	92	6900	21252
6	127	630/381	127	9525	29337

Tabla 10 . Crecimiento de las moléculas hiper-ramificadas de acuerdo a su relación de H/OH para el poliglicidol y H/CH₃ para el Politosilato.

De acuerdo al peso molecular obtenido por GPC para el poliglicidol de 6870 el número de grupos terminales que tendría la molécula sería de aproximadamente 91. Considerando que el número de grupos terminales es 91, se calcula el peso molecular de los polímeros funcionalizados, Los pesos moleculares calculados se dan en la Tabla 11.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Compuesto	M w g/ mol
Ts-PG	21 066
Poliéster hiper-ramificado	19 246
Ácido hiper-ramificado	18 063
Sal de sodio hiper-ramificado	19 883
Complejo Cu (II) hiper-ramificado	20 679

Tabla 11 .Pesos moleculares calculados en base a número de grupos terminales.

Con la consideración de que la sustitución se lleva a cabo al 100 %, lo cual de acuerdo al estudio posterior realizado en la composición de la sal de sodio hiper-ramificada y el complejo de Cu (II), se verifica dicha suposición y se considera aceptable para un polímero hiper-ramificado.

b) Poliéster hiper-ramificado.

Posteriormente se lleva a cabo una reacción de protección del grupo terminal y se obtiene el grupo terminal carboxilo, que servirá como ligante al Cu (II).

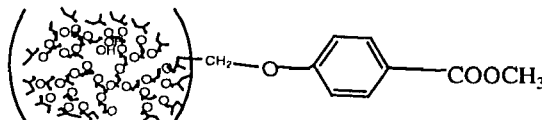


Fig. 40. Poliéster hiper-ramificado.

En los espectros de IR-FT se observa la señal correspondiente al grupo carboxilo en 134 cm^{-1} .

Para verificar que la reacción se llevara a cabo se utilizó cromatografía en capa fina e IR-FT.

c) Ácido hiper-ramificado.

Por una reacción de desprotección del grupo terminal, se obtiene el ácido hiper-ramificado, observándose un desplazamiento en la señal de C=O hacia campos más débiles, debido a la presencia del grupo OH. En RMN de ^1H aparece la señal de ácido orgánico en 12.6 ppm.

En el espectro de IR-FT aparece la señal del grupo OH en 3413 cm^{-1} , lo cual nos indica la presencia de un ácido orgánico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

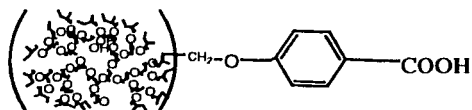


Fig. 41. Ácido hiper-ramificado.

d) Sal de sodio hiper-ramificada.

Por medio de una reacción de sustitución se obtiene la sal de sodio hiper-ramificada.

Se observa un desplazamiento en la señal de C=O a campos más bajos por la eliminación del grupo OH.

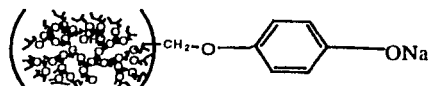


Fig. 42 . Sal de sodio hiper-ramificado.

La distribución del sodio dentro de la molécula fue posible verificarla en base a un estudio de microscopía electrónica de barrido MEB-EDS, pudiendo constatar la uniformidad de la distribución del sodio dentro de la molécula hiper-ramificada, como se observa en la Figuras 43 y 44

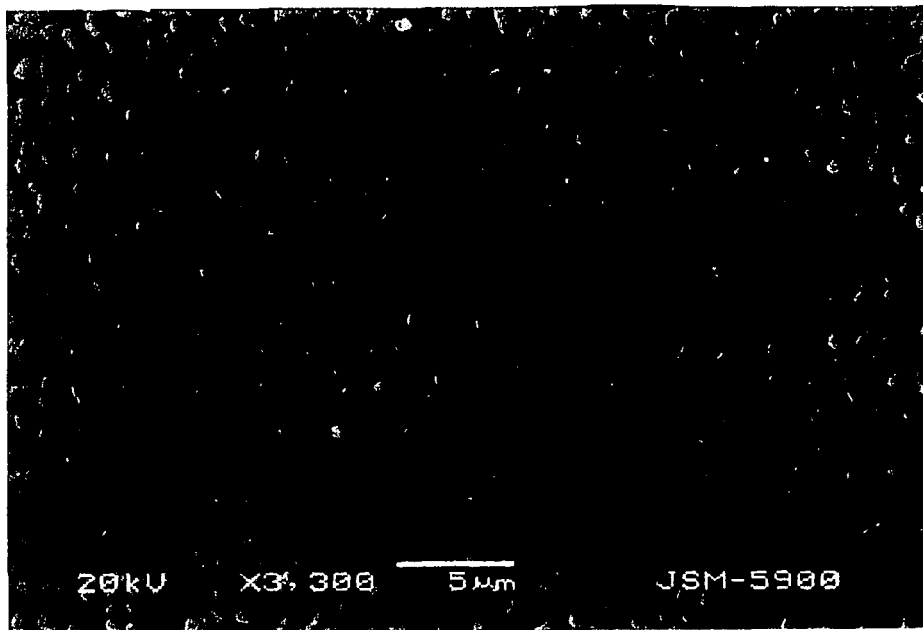


Fig. 43. Sal de sodio hiper-ramificado observado a 3 300 x.

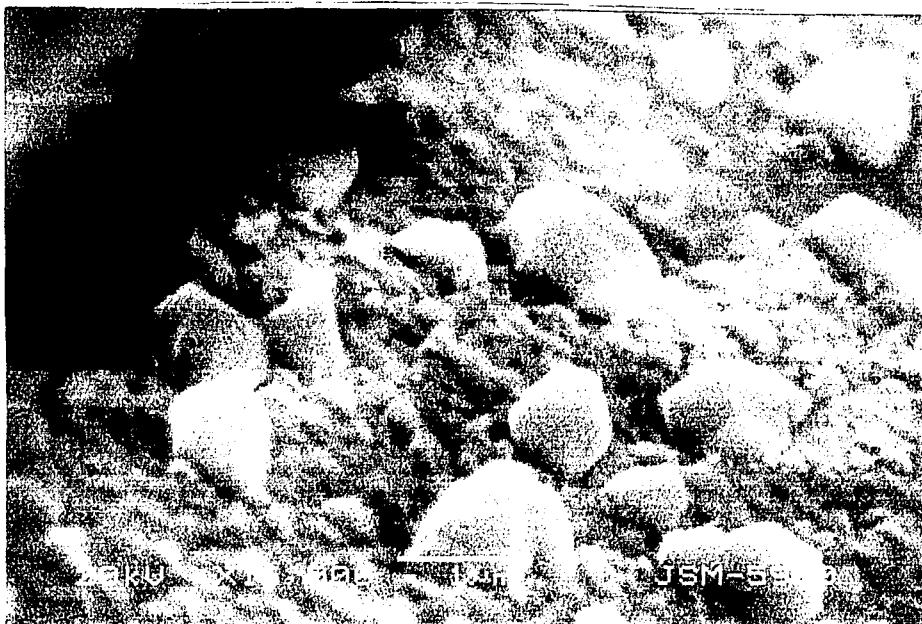


Fig. 44 . Distribución de sodio dentro de la molécula hiper-ramificada a 16 000 x.

Como se puede observar en las Figuras 43 y 44 el sodio se encuentra uniformemente distribuido en la molécula polimérica mostrando una forma granular

Adicionalmente se obtuvo la composición de la molécula hiper-ramificada de sodio por medio de MEB-EDS, obteniendo la siguiente composición (Tabla 12).

Elemento	Composición % Mol
C	67.65
O	21.05
Na	9.82
Cl	1.48

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla . 12 . Composición de la sal hiper-ramificada de sodio.

De acuerdo a la composición mostrada en la tabla 12 se tiene que la relación C/Na es de 7. En la Figura 45 se muestra otra perspectiva de la distribución del sodio dentro de la molécula hiper-ramificada y en la figura 46 se muestra gráficamente la composición de los elementos dentro de la molécula como se obtuvo en MEB-EDS.



Figura 45 Distribución interna de sodio dentro del polímero hiper-ramificado.

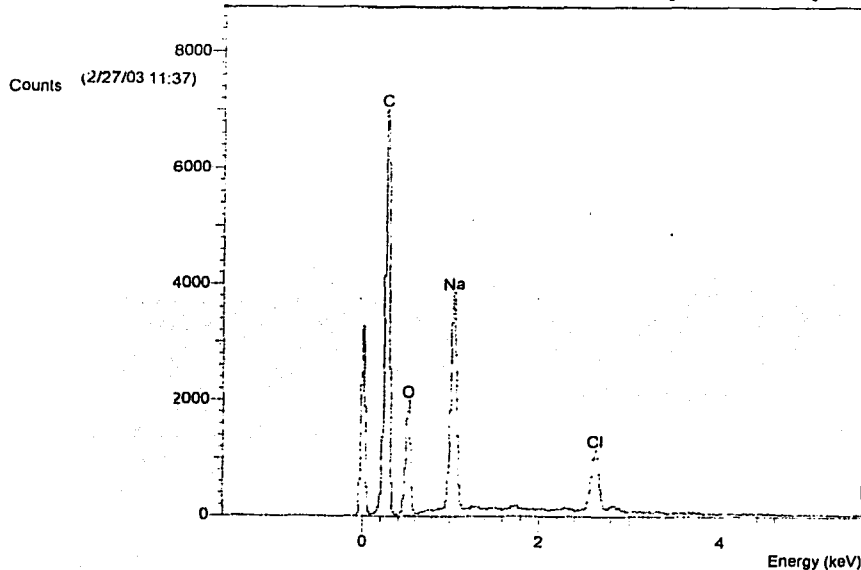


Fig. 46 Composición de la sal de sodio hiper-ramificada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Debido a que la relación de C/Na es elevada nos permite suponer que el sodio se encuentra principalmente en la parte externa de la molécula. y de acuerdo a la Figura 44 se observa la incrustación del sodio en el polímero hiper-ramificado, demostrando la eficacia del grupo carboxilo para permitir la unión de elementos metálicos y formar así un compuesto de composición homogénea.

En la Figura 47 y 48 se muestran los espectros de IR-FT obtenidos de los 6 compuestos hiper-ramificados obtenidos, en los cuales se observan las señales correspondientes al grupo funcional que esta siendo sustituido o adicionado dentro de la molécula hiper-ramificada.

En la Figura 49 se hace una comparación de espectros de RMN ¹ H donde se observa claramente la transformación que sufre el polímero hiper-ramificado a través de las reacciones de funcionalidad de la molécula.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

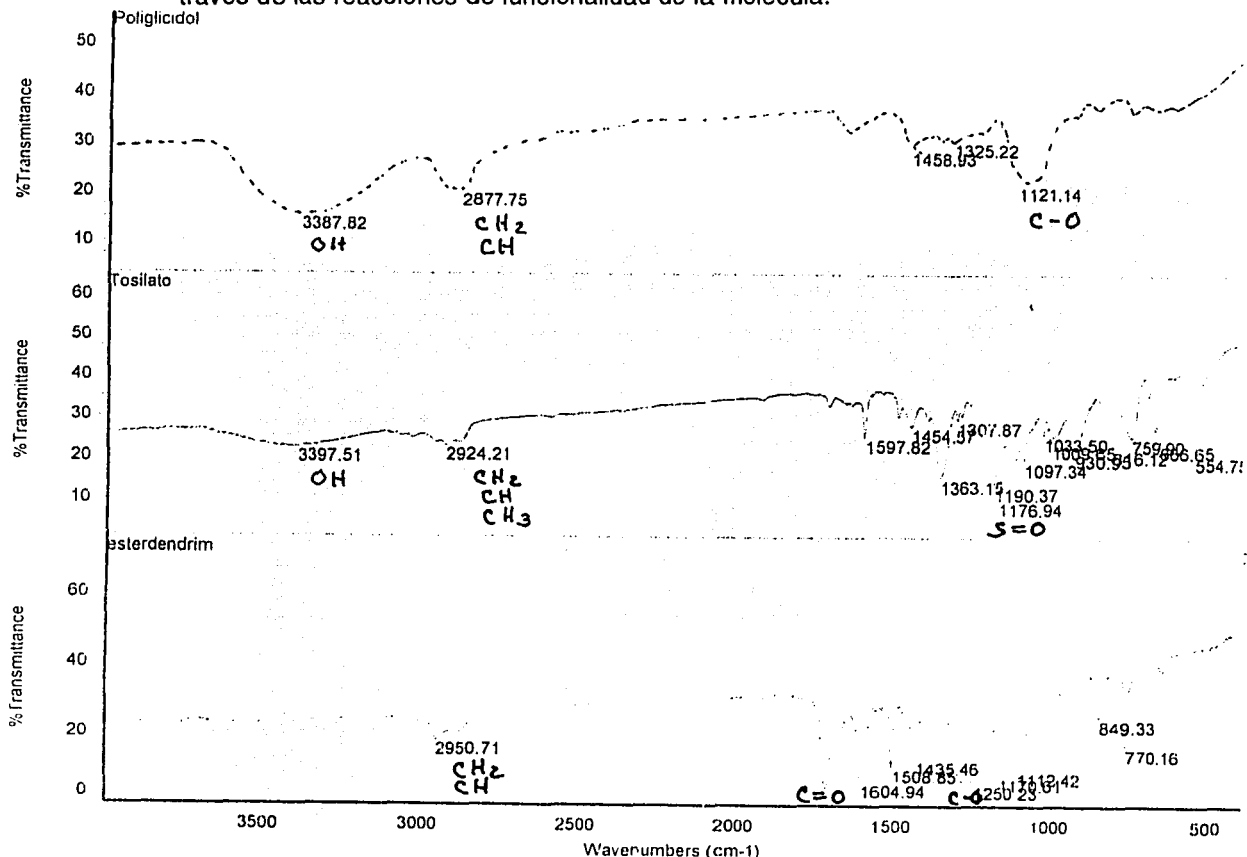


Fig. 47. Espectros de IR-FT de los compuestos sintetizados.

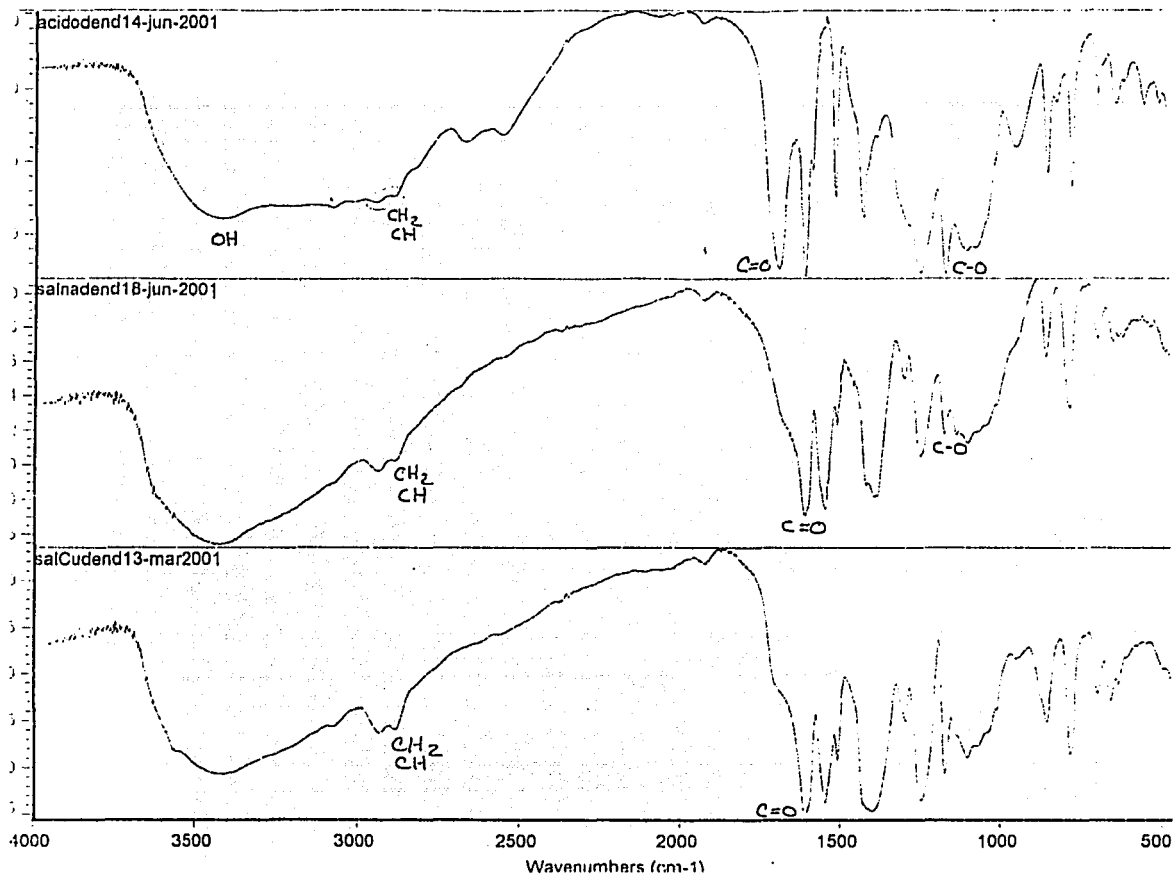


Fig. 48 Espectros de IR-FT , de los compuestos sintetizados (continuación).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

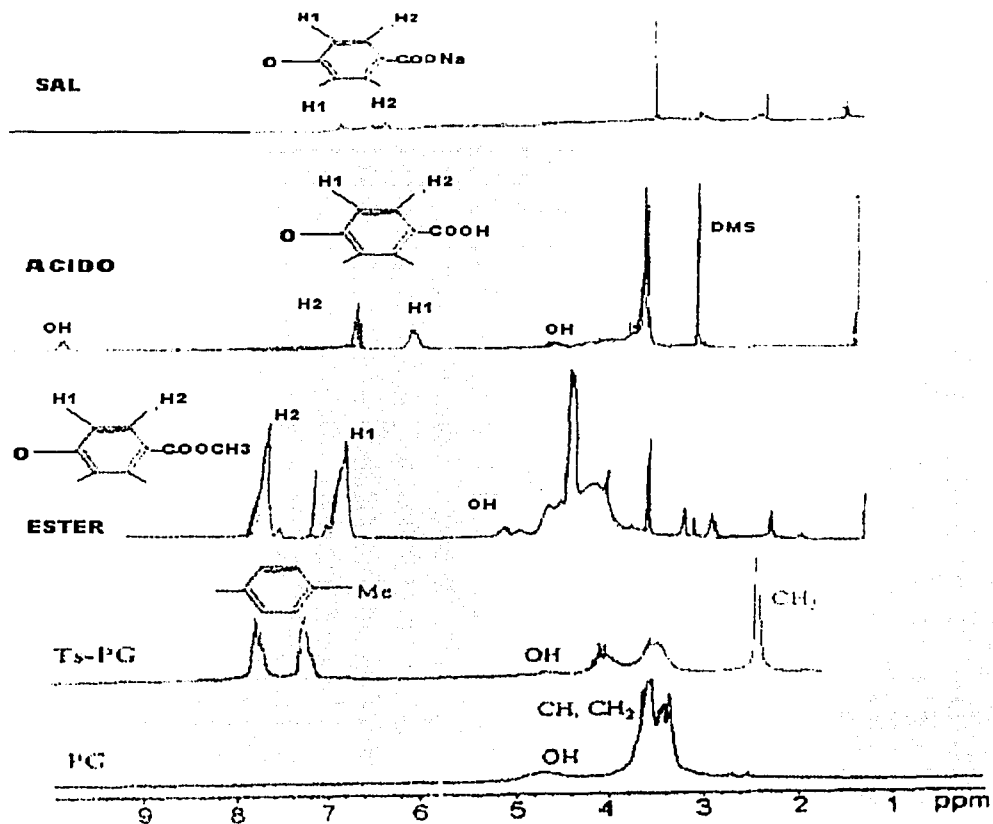


Fig. 49.- Espectros de RMN de ^1H de los compuestos sintetizados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

e) Complejo de cobre (II).

Por medio de una reacción de sustitución se obtiene el complejo de cobre (II) hiper-ramificado (ver figura 50), de acuerdo a la Tabla 3 el cobre (II) presenta diferentes geometrías y cuyos números de coordinación más comunes son 4 y 6 dependiendo del tipo de ligante al que se encuentre unido.

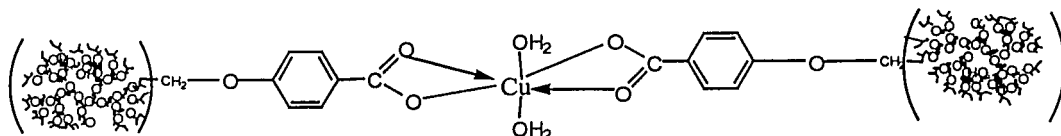


Fig. 50. Complejo de cobre (II) hiper-ramificado.

Para determinar la geometría y el número de coordinación que presenta el cobre (II) dentro de la molécula hiper-ramificada se utilizó como patrón la correlación de las diferentes geometrías de los compuestos de cobre relacionados con los máximos de absorción que presenta el cobre en ultra violeta –visible de acuerdo al estudio realizado por Hathaway⁽⁸³⁾. En la Figura 51 se muestra la correlación de las diferentes geometrías de los compuestos que presenta el cobre de acuerdo a sus máximos de absorción.

Se obtuvo el espectro de UV-visible del complejo de cobre (II) hiper-ramificado como se muestra en la Figura 52, donde el máximo de absorción presentado por el complejo de cobre hiper-ramificado se encuentra en 673 nm lo cual corresponde a una geometría de tetraedro comprimido o bien pirámide de base cuadrada. El número de coordinación que se considera para el polímero hiper-ramificado de cobre (II) es 5 por lo que la geometría que se propone para el complejo de cobre (II) hiper-ramificado es la de pirámide de base cuadrada.

Para conocer la cantidad de cobre presente en el complejo hiper-ramificado se llevó a cabo un estudio de análisis elemental de la muestra, para determinar la cantidad de carbono presente y para conocer la cantidad de cobre se utilizó espectroscopia de Absorción Atómica y por MEB-EDS se obtuvo adicionalmente la composición en % en mol así como la distribución y homogeneidad que presenta el complejo dentro de la molécula, según se muestra en la Tabla 13.

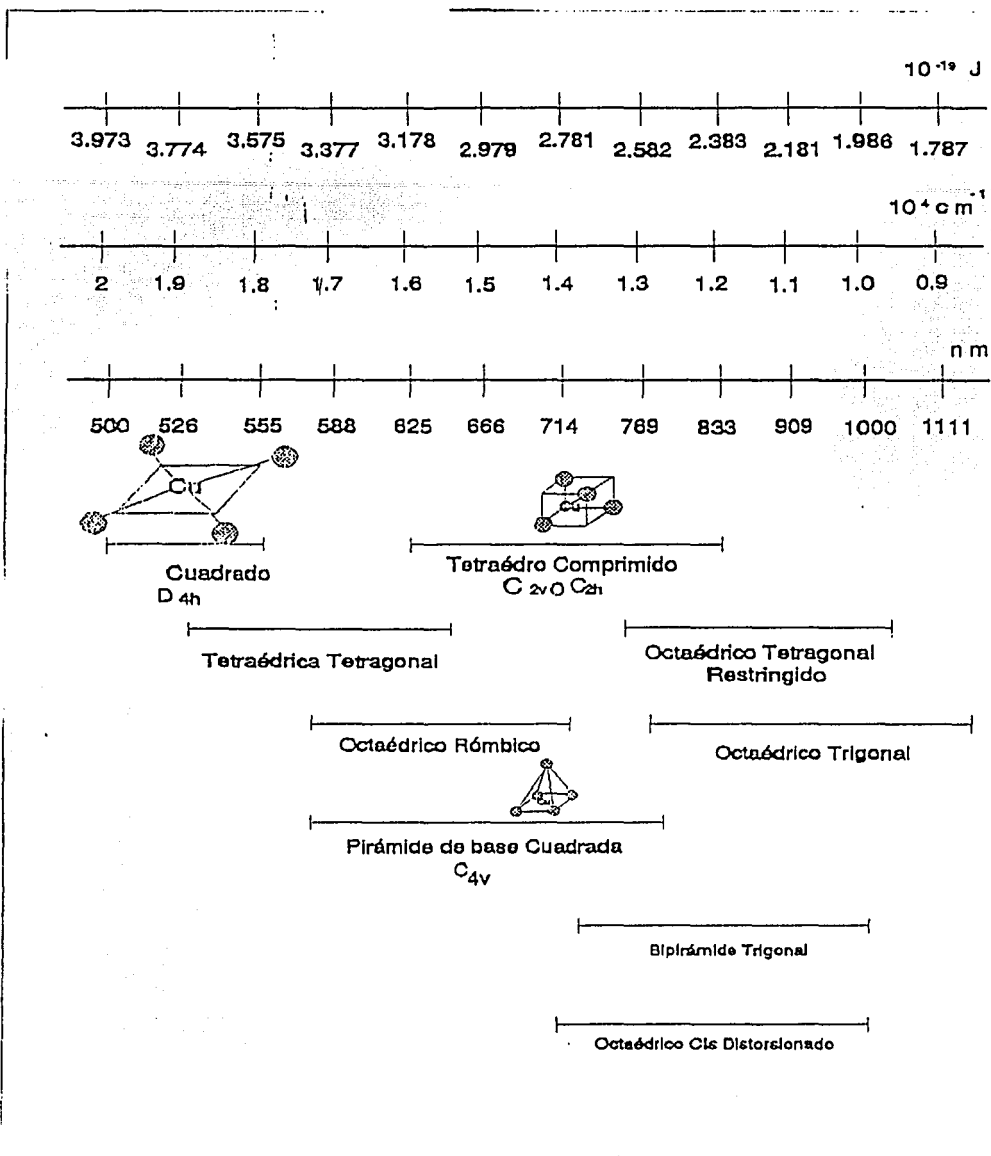
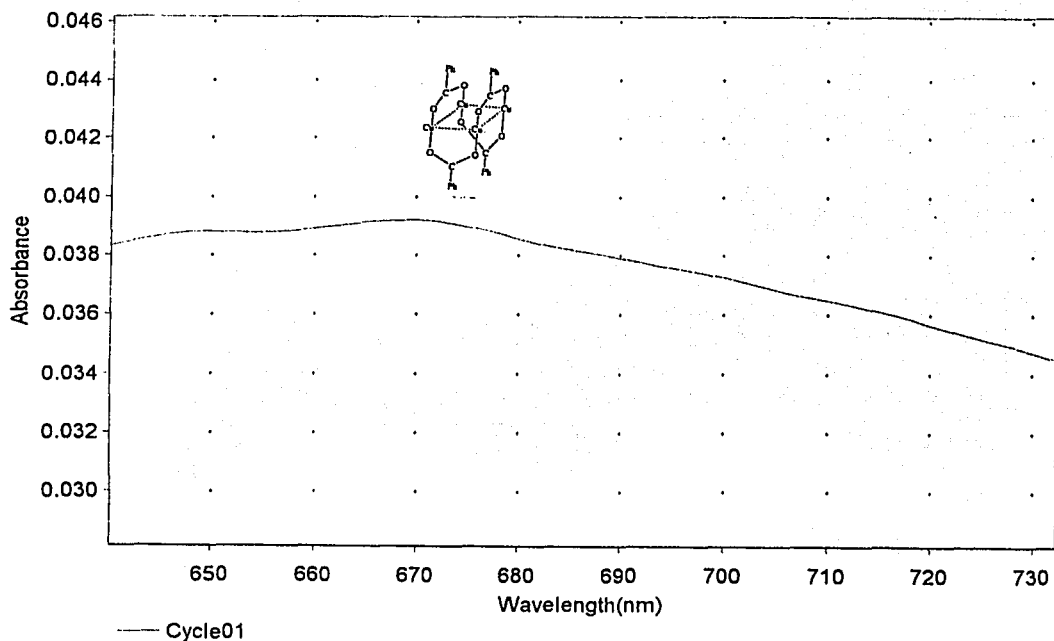


Fig. 51. Correlación de las diferentes geometrías de los compuestos de cobre con los máximos de absorción que presentan.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Scan Graph



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 52. Espectro de UV-visible del complejo hiper-ramificado de cobre (II).

Elemento	MEB-EDS % peso	Análisis Elemental % peso	Absorción Atómica % peso
Cu	13.87	-----	13.36
O	29.62	-----	-----
C	51.78	49.1	-----
S	0.13	0.14	-----

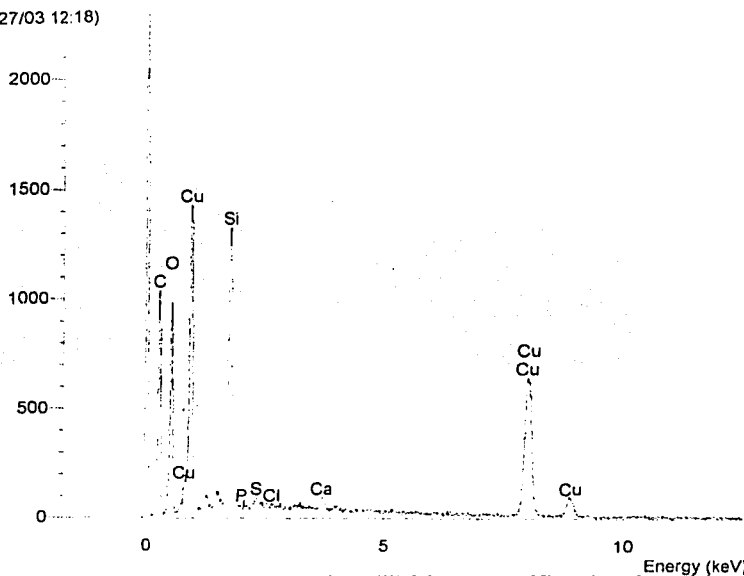
Tabla 13 . Composición del complejo de cobre (II) hiper-ramificado.

Como se puede observar de las Tablas 12 y 13 los porcentajes del contenido del sodio es 9.82 y en el caso del cobre (II) su porcentaje es de 8.79 lo que confirma la casi total sustitución del sodio por el cobre, por otra parte la relación obtenida de C/Cu es de 3.73 considerando los datos obtenidos por MEB-EDS y de 3.7 considerando los datos obtenidos por Absorción Atómica y Análisis Elemental.

Por otra parte se tiene que la relación C/Na es de aproximadamente 7 siendo aproximadamente del doble que la relación C/Cu por lo que un átomo de cobre servirá para unir dos moléculas de polímero hiper-ramificado según se muestra en la Figura 48.

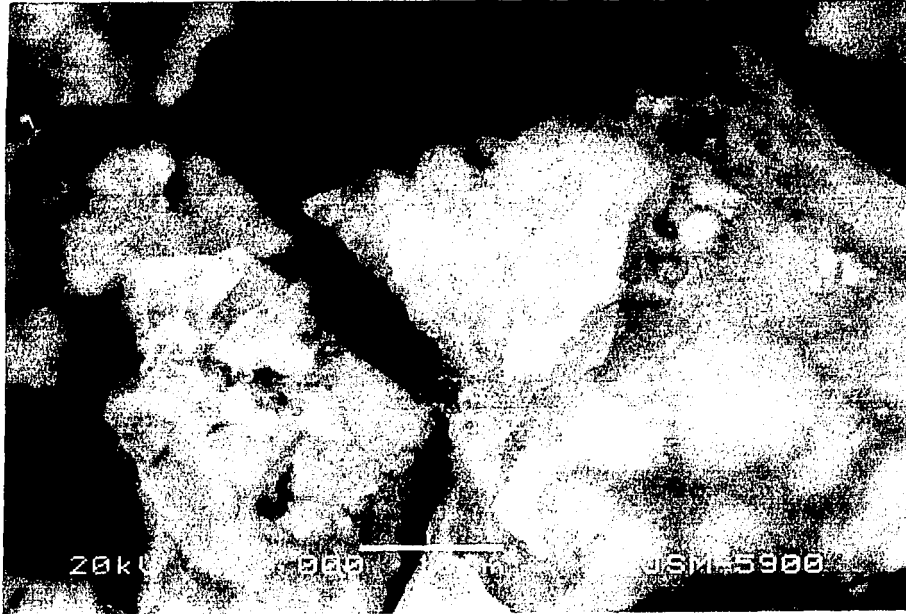
Se realizó un estudio morfológico y de composición utilizando para ello el MEB-EDS según se muestra en las Figuras 51 y 52 y las composiciones obtenidas se muestran en la Figura

53. Counts (2/27/03 12:18)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 53. Composición del complejo de cobre (II) hiper-ramificado obtenido en MEB-DSC

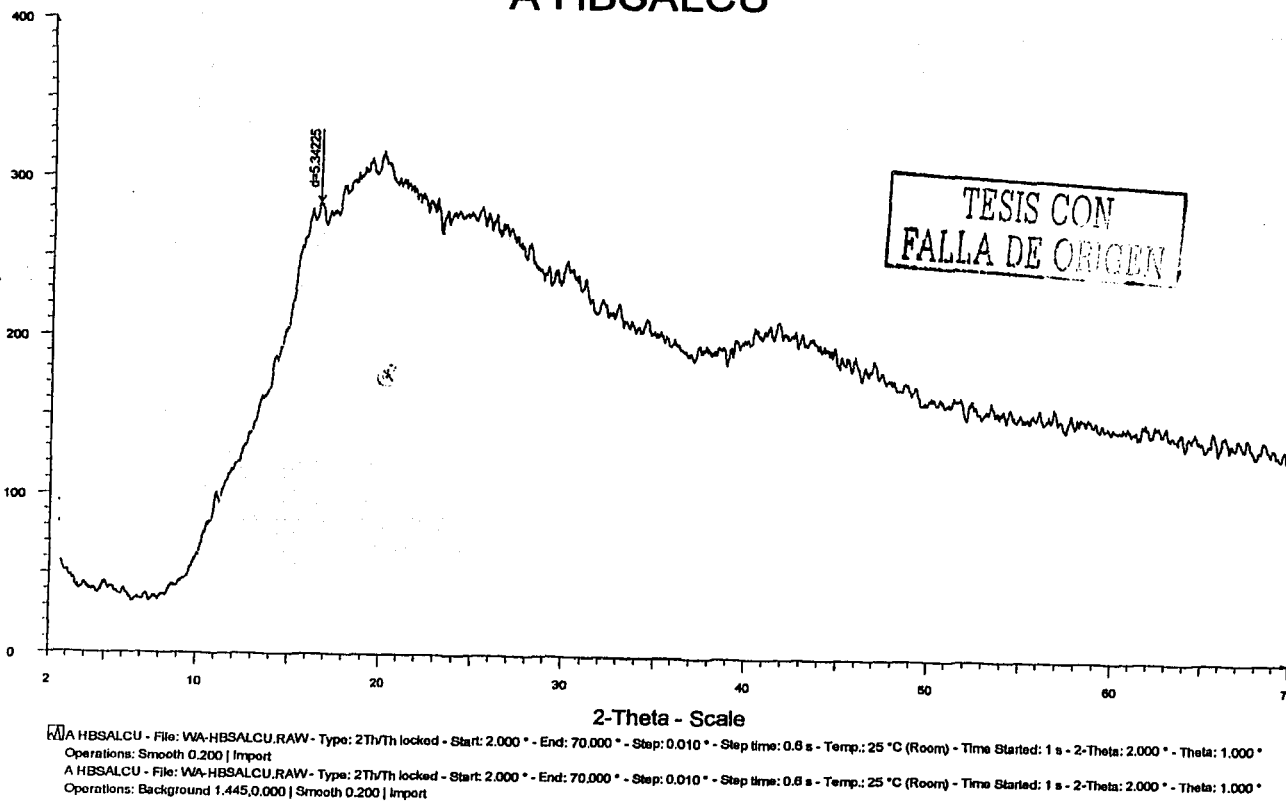


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 54 y 55. Morfología del complejo de Cu (II) hiper-ramificado.

Como complemento al estudio anterior, se realizó el análisis por rayos X, del complejo de cobre hiper-ramificado, observando que éste, es un compuesto amorfo como se observa en la Figura 56, lo cual demuestra la homogénea distribución del Cu en la molécula hiper-ramificada.

A HBSALCU



Ms. ANGEL

Fig. 56. Análisis por rayos X del complejo de cobre (II) hiper-ramificado.

IV.4 Reacción de acoplamiento oxidativo utilizando el complejo de cobre hiper-ramificado, benzoato de cobre y acetato de cobre.

Para probar la posible actividad catalítica del complejo de cobre (II) hiper-ramificado, se llevó a cabo un estudio comparativo, utilizando para ello el benzoato de cobre y el acetato de cobre que junto con el complejo de cobre (II) hiper-ramificado se utilizaron como catalizadores en la reacción de acoplamiento oxidativo del fenilacetileno, observando los diferentes rendimientos al variar el medio básico en el que se lleva a cabo la reacción para conocer si la presencia de una amina es indispensable en el desarrollo de la reacción; además se varió el tiempo de reacción de la misma, con el propósito de tener una mejor comprensión de la actividad catalítica del complejo de cobre (II) hiper-ramificado con el ligante carboxilo.

La reacción modelo que se estudió, fue la de acoplamiento del fenilacetileno., para lo cual se utilizaron 0.93 gr (9.10 mmol) de fenilacetileno , 1.82 gr (10.02 mmol) de acetato de cobre, 2.79 gr (9.10 mmol) de benzoato de cobre y 4.10 gr (0.20 mmol) de complejo de cobre hiper-ramificado y 25 ml de metanol como disolvente, se agregaron 10 ml de piridina en algunas reacciones para estudiar la presencia de aminas durante la reacción. El flujo de oxígeno así como la agitación fueron los mismos para todas las reacciones.

En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos así como los rendimientos del fenilacetileno al formar difenilacetileno. En dicho estudio se consideraron a manera de identificación las siguientes siglas: A.- Fenilacetileno, B.- acetato de cobre, C.- benzoato de cobre y D.- sal de cobre hiper-ramificada.

Dichos compuestos tienen como ligante el grupo carboxilo el cual se une al cobre 2+, se consideró un compuesto de forma lineal (acetato de cobre), y con un anillo bencénico (benzoato de cobre), para de esta forma poder comparar su efecto catalítico en la reacción de acoplamiento del fenilacetileno, cuyo mecanismo se describe en el Apéndice II. Los experimentos realizados y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 14.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Componentes	Relación	Tiempo de reacción Hrs	Color del producto	Presencia de Piridina	Rendimiento %
A:B	1:1	24	Beige	Si	28.7
A:B	1:1.5	24	Negro	Si	28.3
A:B	1:1	5	Café	Si	20.22
A:B	1:1	24	Beige	Si	27.96
A:B	1:1	24	Amarillo muy claro	No	23.37
A:B	1:1	5	Blanco	No	14.67
A:C	1:1	5	Café	Si	34.29
A:D	1:1	24	Beige	Si	28.80
A:D	1:1	24	Amarillo	No	14.45

Tabla 14. Datos experimentales obtenidos para la reacción de acoplamiento oxidativo considerando diferentes catalizadores y un complejo de cobre hiper-ramificado.

- A.- Fenilacetileno
- B.- Acetato de Cobre
- C.- Benzoato de Cobre
- D.- Complejo de cobre hiper-ramificado.

De acuerdo a la Tabla 14 se tiene que el tiempo de reacción para acoplamiento oxidativo es de aproximadamente 5 hrs . La presencia de una base fuerte como es la piridina aumenta el rendimiento de la reacción de acoplamiento oxidativo en un intervalo de 30 hasta 50 % .

La relación de fenilacetileno-catalizador se realizó 1:1 observando que el aumento en la cantidad de catalizador no implicaba un aumento en el rendimiento de la reacción.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En cuanto a la morfología de los cristales de difenilacetileno obtenidos como producto, se encontró que en ausencia de piridina los cristales son de mayor tamaño y de una coloración clara (amarillo muy claro a blanquecino), en presencia de piridina los cristales obtenidos eran de menor tamaño y de una coloración café oscuro a beige.

El mayor rendimiento se obtuvo utilizando benzoato de cobre en presencia de piridina (34 %). El rendimiento obtenido utilizando el complejo de cobre hiper-ramificado en presencia de piridina fue de 28.8 % , el cual es comparable al obtenido con acetato de cobre en presencia de piridina de 28.7 %.

Después de la reacción de acoplamiento oxidativo se observó un cambio de coloración del complejo hiper-ramificado, de azul-verdoso a verde-pasto. Al realizar el estudio morfológico por medio de MEB-EDS , se observan unos huecos que representan, probablemente el espacio donde se llevo a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo, ver Fig. 54, 55 y 57.

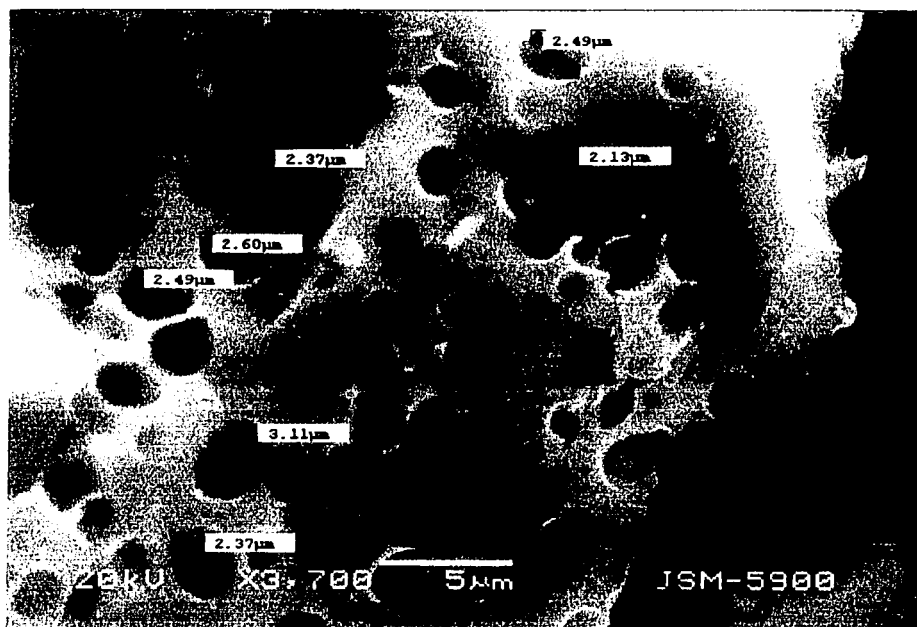


Fig. 57. Complejo de cobre(II) hiper-ramificado después de llevarse a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo del fenilacetileno, visto a 3700 x.

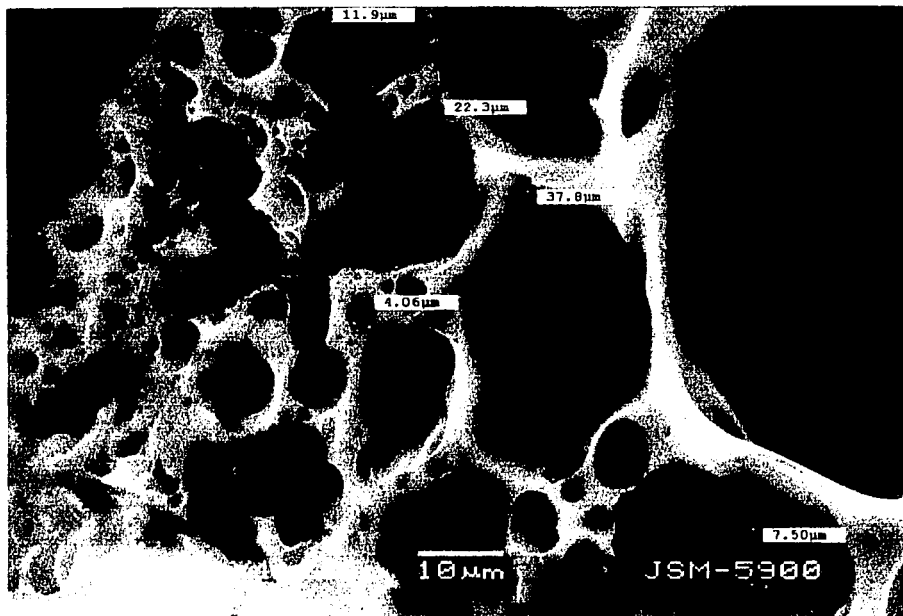


Fig. 58. Complejo de cobre(II) hiper-ramificado después de llevarse a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo del fenilacetileno, visto a 1200 x.

Adicionalmente al estudio morfológico del complejo de cobre hiper-ramificado, se realizó el análisis de la composición del complejo hiper-ramificado, obteniéndose los resultados reportados en la Tabla 15.

Elemento	Composición % peso
Cu	9.47
C	58.98
O	30.68
S	0.87

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 15. Composición obtenida por medio del MEB-EDS para el complejo de cobre después de llevar a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo.

De acuerdo a los resultados de las Tablas 13 y 15, se observa una reducción en el porcentaje de cobre dentro del complejo hiper-ramificado de cobre (II) debido a que en las extracciones del producto difenilacetileno parte del cobre pudo ser arrastrado, perdiéndose un 30 % aproximadamente.

En función del mecanismo propuesto para la reacción ⁽⁸⁴⁾, ésta consiste en la formación de un complejo entre el acetileno y el catalizador de cobre, seguido por la formación del acetiluro. La formación del acetiluro se debe a la acidez del acetileno empleado y la capacidad del complejo de cobre para debilitar el enlace C-H.

Considerando que la capacidad electrodonadora de un grupo alquilo es prácticamente constante si aumentamos el tamaño de la cadena, lo cual nos hace suponer que los factores estéricos desempeñan un papel importante en el curso de la reacción.

Para complementar el estudio y conocer la facilidad que tienen los diferentes complejos de cobre para catalizar la reacción, se realizó un estudio teórico de la reacción de acoplamiento oxidativo con objeto de determinar la facilidad de formación del acetiluro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.5 Resultados teóricos del estudio de la reacción de acoplamiento oxidativo.

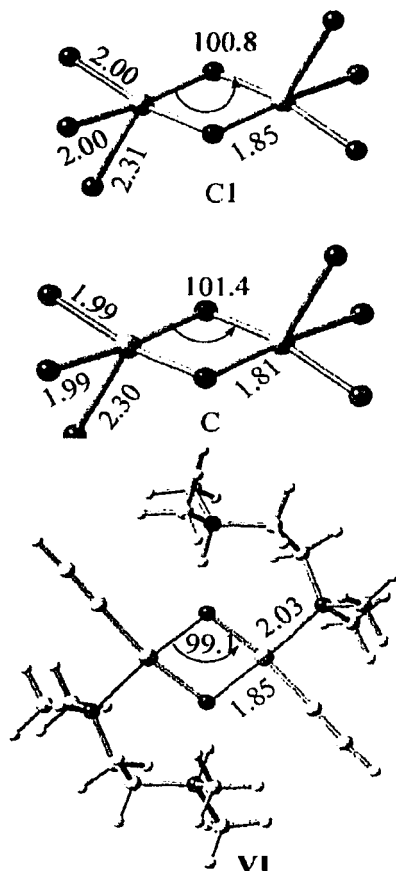
Con objeto de explicar cómo actúa el Cu en la reacción de acoplamiento oxidativo se llevo a cabo un estudio teórico de la reacción de Glaser ya que representa un modelo de reacción de acoplamiento oxidativo, además de que su comprensión significa un paso en el entendimiento de la acción de cobre en las enzimas.

La geometría inicial se generó empleando TITAN llevándose a cabo la optimización utilizando para ello el método de Mecánica Moléculas con el campo de fuerzas MMFF (Merck Molecular Force Field, campo de fuerzas desarrollado por T.A. Halgren).

La optimización de la geometría se realizó con objeto de localizar un mínimo en la superficie de energía potencial del sistema, para predecir la estructura en equilibrio del sistema molecular en cuestión, ya que el comportamiento de un sistema se debe a ligeros cambios en su estructura, la cual se especifica por su superficie de energía potencial (esta superficie relaciona matemáticamente la estructura molecular con su energía). Dicha optimización se llevo a cabo utilizando Jaguar V 4.1, y la teoría de funcionales de densidad a nivel B3LYP/LACVP .

Para utilizar este método en la predicción de la reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser, se realizó una estimación de su precisión, para lo cual se compararon los resultados obtenidos con la optimización de la geometría de la porción catiónica de 1,4,7-tribencil-1,4,7-triazociclonanona $[(L_3^{Bn}-d21-Cu)_2(\mu-O)_2] (SbF_6)_2 ((L_3^{Bn})$ con los datos reportados para esos complejos con los datos de rayos X ⁽⁸⁵⁾. En la Figura 55 se muestra la esfera de coordinación de la estructura optimizada con B3LYP/LACVP (C1) y la estructura obtenida de los datos reportados de la difracción de rayos X (C).

De acuerdo a la Figura 55 se considera que el modelo B3LYP/LACVP reproduce ángulos y longitudes de enlace de una manera bastante aceptable, ya que solo se obtiene una variación de 0.05 Å y de 1° en la longitud y ángulo de enlace, con lo cual se demuestra la precisión del método de cálculo.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig. 59. Comparación de las geometrías experimental (C) y calculada(C1) y del complejo VI optimizados a un nivel de teoría B3LYP/LACVP.

Los cálculos de las energías se obtuvieron primeramente para compuestos en estado gaseoso, para posteriormente calcularse bajo la influencia de un disolvente, utilizando el método de Poisson – Boltzman ⁽⁸⁶⁾ . ⁽⁸⁷⁾ a un nivel de teoría B3LYP /LACVP (d,p), como se muestra en la Tabla 16.

De acuerdo a los cálculos mostrados en la tabla 16 la formación del acetiluro de cobre se presenta como una reacción un poco endotérmica, pero no lo suficiente para considerarla no factible.

En la Figura 61 se muestra los pasos iniciales del mecanismo de la reacción de Glaser, donde como primer paso se lleva a cabo la reacción del acetileno (A) con el ión del complejo (I) generando el complejo (II).

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 16, el proceso es exotérmico tanto en fase gaseosa como en solución.

La formación del complejo aumenta la acidez de protones acetilénicos, lo cual se demuestra con el aumento de la carga de NBO (Natural bond orbital analysis) el análisis de los orbitales de los enlaces naturales. La formación del complejo facilita la extracción protón acetilénico por el grupo dimetilamino que actúa como base para formar el acetiluro de cobre (complejo IV), como se observa en los resultados de la Tabla 17.

El disolvente es un factor muy importante ya que su presencia favorece la formación de acetiluro (complejo IV), lo cual se debe al aumento de la energía que ocurre cuando el catión de dimetilamonio está en solución.

El complejo IV se forma a través de un estado de transición (complejo III) con una energía de activación de 27.8 kcal/mol la cual no varía con la solvatación

El mecanismo propuesto para la formación de acetiluro de cobre (IV) se puede tomar como el paso lento de la reacción por ser el que presenta la mayor energía de activación.

Reacción	Gas kcal/mol		Acetona kcal/mol	
	ΔE	$E_a^{a)}$	ΔE	$E_a^{a)}$
I + A = II	-32.7	---	-25.4	---
II + TMDA = IV + TMDA	24.1	-1.6	1.5	8.0
IV + TMDA = V + TMDA	-2.7	---	9.3	---
2 V + O ₂ = VI	28.6	---	3.7	---
VI = VII	0.3	---	-2.6	---
VII = 2 VIII	-44.9	---	-6.7	---
2VIII = DA + 2 X	-54.6	54.9	-60.6	19.3
X + A = XI	-6.9	---	-1.9	---
XI = XIII	-7.6	12.1	-9.8	11.7
2XIII = 2XV + DA	-48.5	42.0	-44.8	9.2
XV = I + H ₂ O	30.5	---	22.1	---

a) Energías de activación

Tabla 16 . Energías de las reacciones (en kcal/mol).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Molécula	E _e	E _s	Longitud de enlace (Å)	Carga NPA		
	Hartree	Hartree		Cu	O	C (sp) ^a
A	-77.327794	-0.005788	---	---	---	---
I	-543.743326	-0.076955	---	0.83	---	---
II	-621.123153	-0.071090	---	0.91	---	---
III	-968.882403	-0.062260	---	0.77	---	-0.60
IV	-620.698562	-0.023399	---	0.63	---	-0.54
V	-621.089132	-0.087885	---	0.67	---	-0.67
VI	-1392.443246	-0.215396	1.85,1.86	1.24,1.24	-0.95,-0.95	-0.45,-0.45
O ₂	-150.310525	0.000023	---	---	0.00	---
VII	-1392.442750	-0.219943	1.89,1.89,1.85	1.25,1.25	-0.96,-0.95	-0.45,-0.39
VIII	-696.257142	-0.079500	1.81	1.22	-0.91	-0.43
IX	-1392.426766	-0.215788	1.86,1.83	1.20	-0.99,-0.95	-0.36,-0.37
X	-619.560199	-0.081375	1.78	1.18	-1.11	---
DA	-153.480980	-0.005801	---	---	---	-0.11
XI	-696.898965	-0.079249	1.84	1.18	-1.14	---
XII	-696.879707	-0.0798471	1.97	1.22	-1.09	-0.58
XIII	-696.911060	-0.082678	2.10	1.18	-1.03	-0.56
XIV	-1393.755213	-0.217638	2.34,2.34	1.05,1.05	-1.03	-0.49,-0.48
XV	-620.209249	-0.076851	1.99	0.78	-1.05	---
H ₂ O	-76.417371	-0.013304	--	---	-1.02	---

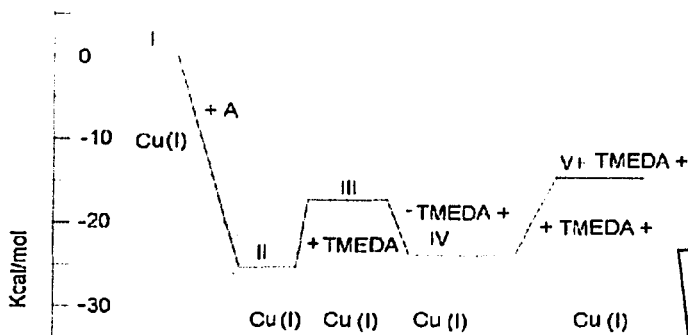
a.- No unido al hidrógeno.

NPA.- (Natural population análisis) Análisis de la población natural, para localizar las características de la función de onda.

DA.- diacetileno

Tabla 17 Energías electrónica (Ee) y de solvatación (Es) y análisis de los orbitales de los enlaces naturales a un nivel de teoría B3LYP/LACVP(d,p)//B3LYP/LACVP en Hartree.

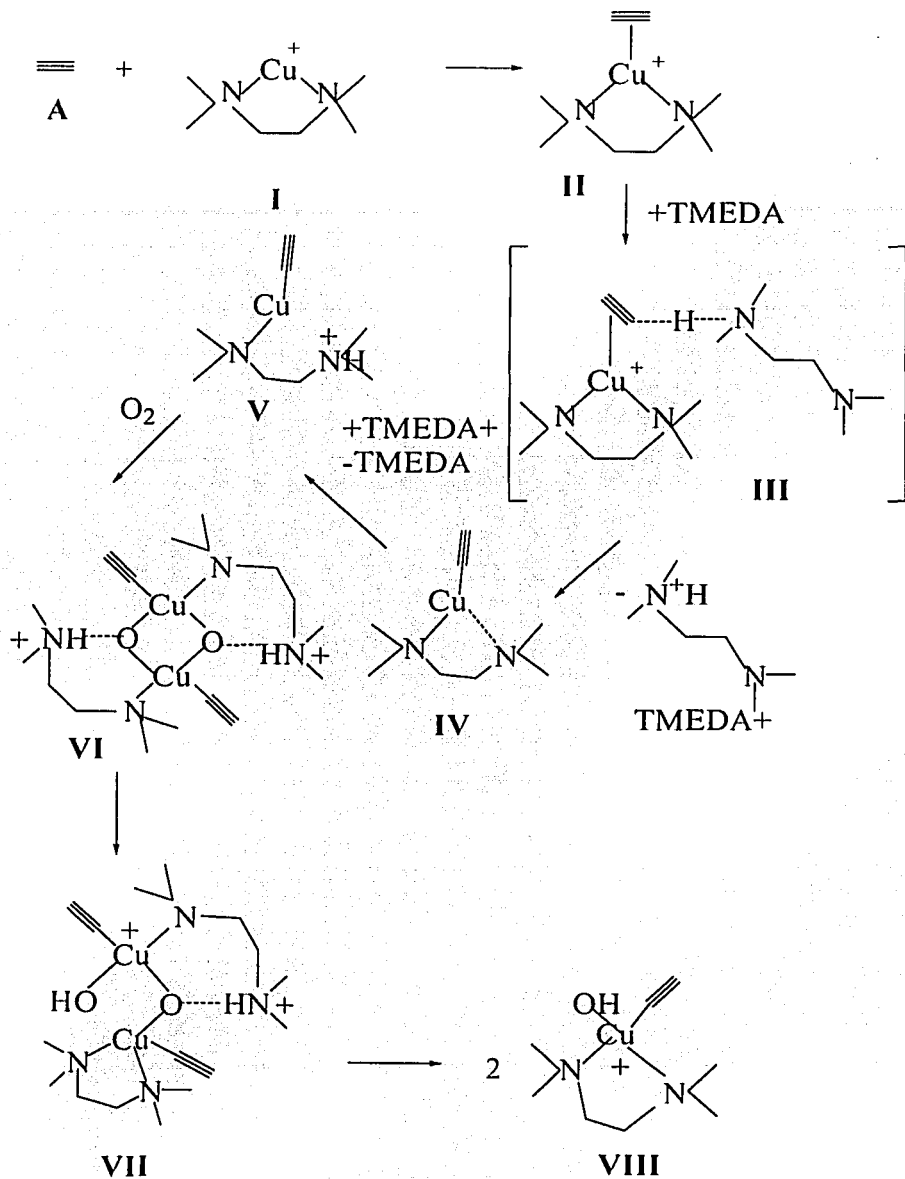
El perfil energético para los pasos iniciales de la reacción indican el estado de oxidación del cobre, como se muestra en la Figura 60.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TMEDA.- Tetrametiletilendiamina

Fig. 60. Perfil energético para los pasos iniciales de la reacción de Glaser



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

De acuerdo a los datos de modelado molecular, la formación del complejo V representa la oxidación del Cu^{+3} obtenido por una reacción redox. La hipótesis de la variación de la valencia de $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{+3}$ ya se ha formulado para una amplia gama de reacciones catalizadas y en particular para las reacciones de acetileno ⁽⁸⁸⁾.

Las reacciones V a VI y VI a VII son exotérmicas tanto en solución como en estado gaseoso e implican una transferencia de protón del grupo dimetilamino al átomo de oxígeno, con la formación del enlace simultaneo Cu-N y el rompimiento del enlace Cu-O, como se muestra en la Figura 61.

Posteriormente se tiene el paso del complejo VII a una molécula de diacetileno (DA) y a dos moléculas de complejo mononucleares paramagnéticos IX de Cu^{+2} , como se muestra en la Figura 64. Esta reacción es altamente exotérmica y se considera que la fuerza impulsora es la oxidación del átomo de carbono del acetileno pasando de -1 en el complejo VII a un estado de oxidación de 0 en el diacetileno DA, reduciéndose así de Cu^{+3} a Cu^{+2} .

Una vez formado el compuesto IX reacciona con otra molécula del acetileno, obteniéndose así el complejo X, la cual es una reacción exotérmica, tanto en solución como en fase gaseosa. En las Figuras 62 y 63 se muestra el perfil energético para los pasos de reacción explicados anteriormente.

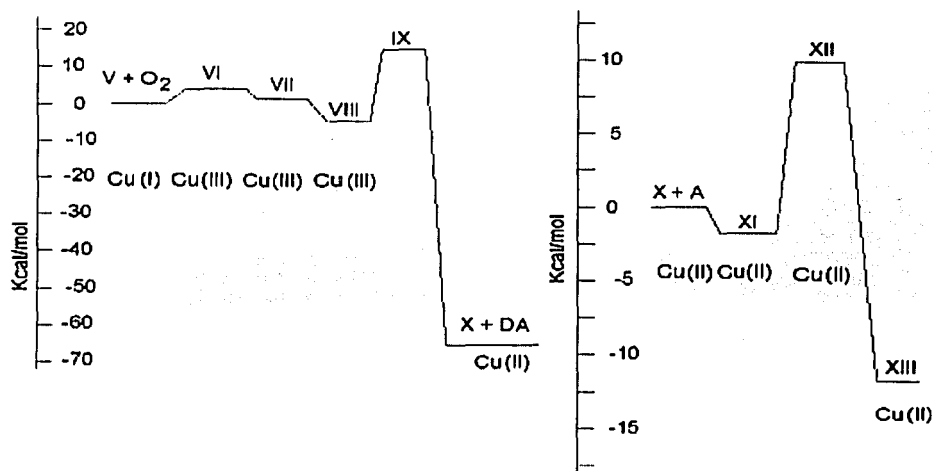


Fig. 62 y 63. Continuación del perfil energético en la reacción de Glaser.

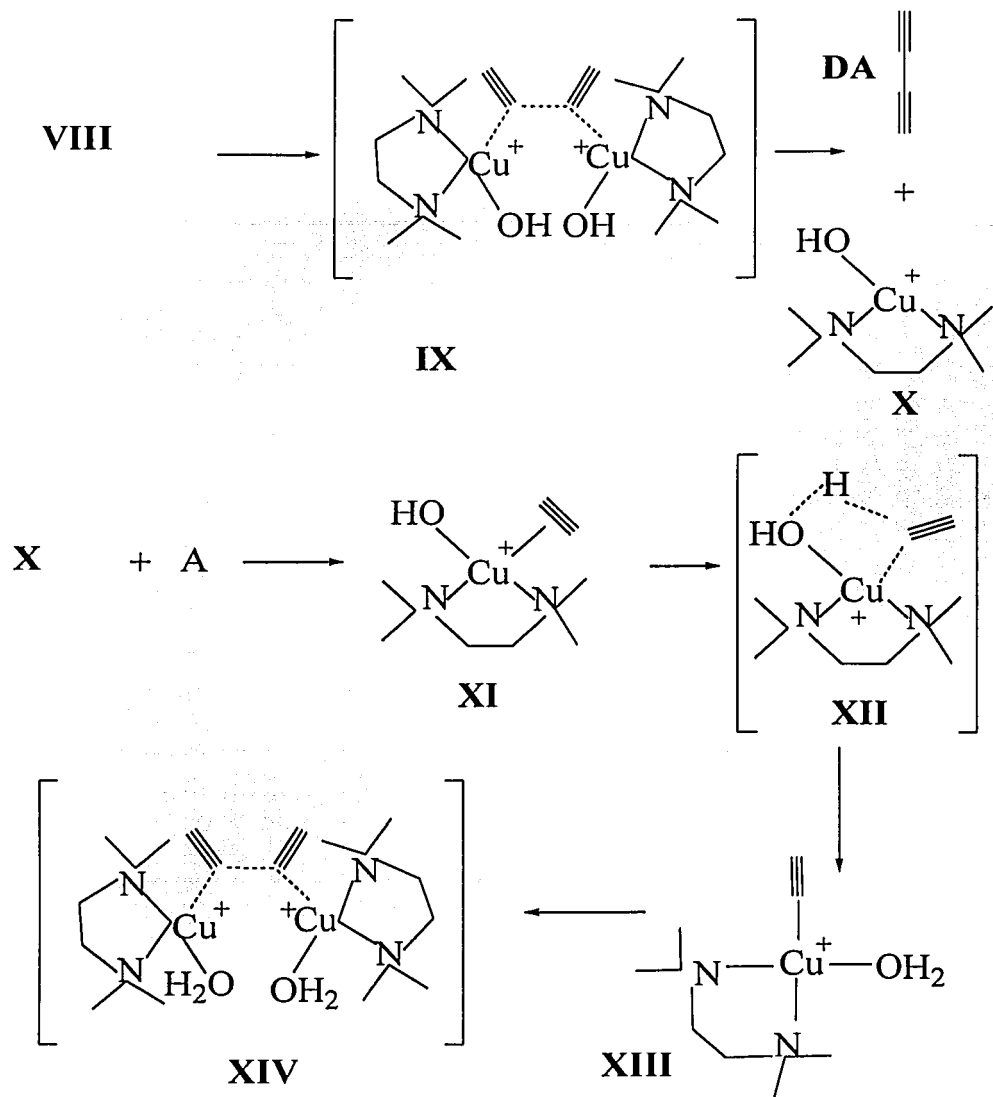


Fig. 64 Continuación del mecanismo de reacción de Glaser.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

El acoplamiento de acetilenos terminales es una típica reacción redox, donde la asignación correcta de los estados de oxidación de los compuestos intermedios que contienen Cu son importantes para entender las fuerzas impulsoras de dichas transformaciones.

El estado de oxidación del Cu en los complejos I a IV y XIV es +1, en los complejos V, VI y VII es de +3 y los complejos IX, X y XI presentan un estado de oxidación de +2.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

V. CONCLUSIONES

El monómero tipo AB₂ del glicidol al ser polimerizado forma un polímero hiper-ramificado tipo poliéter con múltiples unidades hidroxilo en la periferia.

La polimerización aniónica del glicidol, se inicia con la generación del anión metóxido, produciéndose una rápida reacción de intercambio protónico, obteniéndose de esta manera un polímero de elevada ramificación.

El crecimiento lineal se debe al ataque del alcóxido primario, en tanto que las reacciones de ramificación ocurren por el ataque al alcóxido secundario de la siguiente molécula de glicidol, de acuerdo al estudio teórico realizado.

La formación de ciclos resulta menos favorecida durante la polimerización de acuerdo a los resultados de energía de activación obtenidos en el estudio teórico. Para el estudio teórico se utilizó un nivel de teoría B3PW91/6-311+G(2d,p) // HF/6-31(d') y el modelo IPCM para tomar en cuenta los efectos de solvatación.

Como resultado del estudio de polimerización se encontró que la temperatura es una variable importante en la definición del grado de ramificación (DB) y peso molecular (Mw). Con respecto al iniciador, éste resultó ser determinante para el control de la polimerización puesto que la cantidad y número de sitios activos permite controlar el tamaño de la molécula y grado de ramificación durante la polimerización.

El poliglicidol obtenido presenta las siguientes características: un peso molecular de 6870, T_g = 27 °C, PD = 1.81, GB = 0.57 a las condiciones de T = 90°C, tiempo de reacción de 24 hrs, DABCO como iniciador y una relación Iniciador/Monomero de 0.1 / 1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se sintetizaron 6 compuestos hiper-ramificados, los cuales fueron caracterizados utilizando IR y RMN, en el caso del complejo de cobre (II) hiper-ramificado se emplearon técnicas como análisis elemental, absorción atómica, Rayos X, MEB-EDS, pudiendo constatar la distribución homogénea y asimilación del cobre en la molécula hiper-ramificada.

El complejo hiper-ramificado obtenido tiene una relación C / Cu (II) = 3.67, y un contenido de Cu (II) de 13.36 % en peso, según los datos obtenidos en el análisis elemental, absorción atómica y de microscopia electrónica de barrido correspondientes. De acuerdo a la relación de carbono-cobre (II) se trata de una asimilación parcial de Cu, por lo que podemos suponer que el cobre (II) se encuentra asimilado en la periferia de la molécula hiper-ramificada.

Adicionalmente se realizó el estudio teórico de la reacción de Glaser con objeto de conocer los mecanismos de reacción involucrados durante la reacción de acoplamiento oxidativo del fenilacetileno, proponiendo un mecanismo de reacción que incluye el ciclo catalítico que va de Cu (I) / Cu (III) / Cu(II) / Cu (I). El paso clave del mecanismo de reacción es la oxidación del cobre del acetiluro por el oxígeno molecular para formar un complejo central de cobre dioxo $\{Cu_2 (\mu - O_2)\}^{2+}$. El estudio se llevó a cabo a un nivel de teoría B3LYP/LACVP(d,p) // B3LYP / LACVP.

Al utilizar el complejo de Cu (II) como catalizador para llevar a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo del fenilacetileno, se obtuvieron los siguientes resultados: El complejo hiper-ramificado presentó un rendimiento del 28.8 %, el cual es comparable al obtenido utilizando acetato de Cu (28.7 %) y de benzoato de Cobre (34 %).

De acuerdo a los resultados obtenidos, se considera que el complejo de cobre (II) hiper-ramificado sí puede ser utilizado como catalizador en la reacción de acoplamiento oxidativo del fenilacetileno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO I

CARACTERIZACION

Es importante la caracterización de materiales poliméricos para determinar la estructura y morfología de los polímeros, obteniéndose información relevante como:

- Estructura química de las macromoléculas
- Peso molecular del sistema
- Distribución de pesos moleculares
- Tamaño de las macromoléculas
- Forma de las macromoléculas
- Distribución en el espacio de las cadenas macromoleculares para producir un orden tridimensional
- Movimientos moleculares originados por el calentamiento del sistema.

Hasta hace poco tiempo, ninguna técnica podía describir totalmente las características totales de una muestra del polímero. La capacidad y gran alcance de la espectroscopia de láser asistido por matriz de acuerdo al tiempo de desorción / ionización (Maldi-tof) permite obtener en forma rápida y exacta las masas molares, ordenar las unidades de repetición, y el reconocimiento de las impurezas del polímero. Esta técnica utiliza un equipo sofisticado y costoso por lo que no se cuenta en México para su utilización y el costo y tiempo de análisis en el extranjero no es accesible.

Debido a lo cual se han utilizado diversas técnicas que en su conjunto permiten determinar las propiedades de los polímeros.

TECNICAS DE CARACTERIZACION UTILIZADAS.**CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL**

La aplicación de técnicas como HPLC (high-performance liquid chromatography) es una técnica ampliamente utilizada para la medición de pesos moleculares y polidispersidad de polímeros. También conocida como cromatografía de exclusión molecular, **cromatografía de filtración en gel** o **cromatografía de permeación en gel**.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta técnica se basa en la separación de macromoléculas y su probabilidad para atravesar poros. Consta de una fase estacionaria constituida de partículas altamente porosas que permiten la separación de las moléculas en función de su tamaño y de una fase móvil constituida por el solvente y la muestra ⁽⁸⁹⁾.

A la fase estacionaria se le llama también **malla molecular**. El soporte está constituido de numerosas esferas con canales interiores de tamaño controlado, por los cuales sólo pasan las moléculas suficientemente pequeñas y las moléculas de mayor tamaño fluirán de la columna antes que las pequeñas ya que al ser excluidas de los poros su tiempo de residencia será menor.

La separación mediante exclusión por tamaño difiere de los demás procedimientos cromatográficos en que no se presentan interacciones físicas o químicas entre la muestra y la fase estacionaria, ya que de presentarse perturbarían la eficacia de la columna y por lo tanto la medición.

Desde otro punto de vista, puede considerarse que las moléculas grandes pasan todo el tiempo en la fase móvil, mientras que las de menor tamaño pasan sólo una fracción del tiempo en esa fase. Así, las moléculas pequeñas se transportan más lentamente.

En la cromatografía de exclusión molecular, el volumen de la fase móvil (V_m) se le llama generalmente volumen intersticial (V_0). En la siguiente ecuación se muestra como se calcula el volumen de retención:

$$V_r = V_m + K \times V_s$$

Donde V_r es el volumen de retención, V_s es el volumen de fase estacionaria y K es el coeficiente de reparto (concentración de soluto en la fase estacionaria / concentración en la fase móvil). La ecuación anterior puede reagruparse en la forma:

$$K = (V_r - V_m) / V_s = (V_r - V_0) / V_s$$

La cantidad K_{pr} ("K promedio") es proporcional al coeficiente de reparto K y se define como:

$$K_{pr} = (V_r - V_0) / (V_t - V_0)$$

Para las moléculas grandes, que no penetran en el gel, $V_r = V_0$ y $K_{pr} = 0$. Para las moléculas pequeñas, que penetran libremente en el gel, $V_r = V_t$ (volumen total de la columna) y $K_{pr} = 1$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las moléculas de tamaño intermedio pueden penetrar en algunos poros del gel, pero no en otros. Para estas moléculas, K_{pr} se situará entre 0 y 1.

El valor de V_0 se determina haciendo pasar por la columna una molécula grande e inerte (se utiliza comúnmente el colorante azul de dextrán 2000). Su volumen de elución se define como V_0 . El volumen total, V_t , se calcula a partir de las dimensiones de la columna ($V_t = K_{pr} \times \text{longitud}$).

Los factores que determinan la separación de la muestra son:

- a) Tamaño de poro
- b) Tamaño de partícula
- c) Flujo de elución .

ANÁLISIS ELEMENTAL.

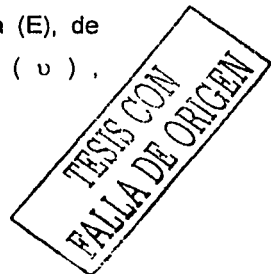
Es una técnica de análisis cuantitativo de muestras sólidas, líquidas ó viscosas, para determinar el contenido de C, N, H, S y O, mediante el porcentaje respecto al peso. La técnica de análisis esta totalmente automatizada y se basa en la combustión de las muestras llevadas a cabo a temperaturas que oscilan entre $T = 950-1100 \text{ }^\circ\text{C}$, atmósfera de oxígeno puro , para convertir los elementos antes mencionados en gases simples (CO_2 , N_2 , H_2O y SO_2) , estos gases después de ser separados con distintas técnicas, según el equipo utilizado, son medidos y cuantificados por un sistema basado en microprocesador.

ESPECTROSCOPIA .

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación con la materia. Las ondas electromagnéticas están constituidas por una onda eléctrica y otra magnética. Cada onda electromagnética posee un valor de energía (E), de frecuencia (ν) , longitud de onda (λ) y número de ondas (ν) , relacionándose entre si a través de la siguiente ecuación:

$$E = h (c / \lambda) \nu = 1 / \lambda$$

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s (velocidad de la luz)}$$



Dentro de los diferentes tipos de espectroscopia se encuentran:

Vibracional.- La espectroscopia de infrarrojo (IR) y Raman son dos ejemplos clásicos de esta forma de estudio de la materia.

Electrónica.- El ultravioleta y el espectro visible son las espectroscopias que ejemplifican esta forma de interacción con la materia.

Espectrometría de Masas.- Estudio de las colisiones entre moléculas en fase gaseosa.

Espectroscopia de Infrarrojo.

Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

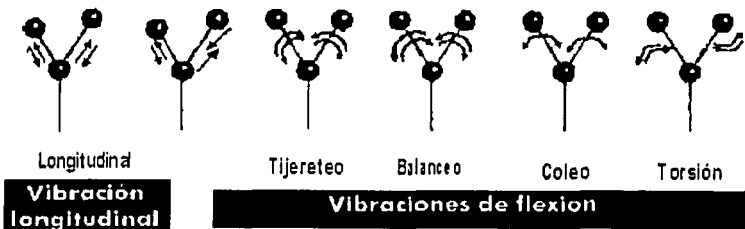
Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro.

La región del espectro IR normal queda comprendida entre 2.5 μm a 15 μm , ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$) medido en unidades de longitud de onda corresponde a 400cm^{-1} y 666cm^{-1} respectivamente, expresados en número de onda.

Los principios de esta técnica se basa en el movimiento vibracional continuo, que poseen las moléculas y a que dichas vibraciones suceden a valores cuantizados de energía.

Es importante considerar que las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos. En forma general, las vibraciones pueden ser de dos tipos: stretching (longitudinal o estiramiento) y bending (flexión)

En la Figura 59, se muestran los tipos de vibraciones moleculares presentadas.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig. 65 . Tipos de vibraciones moleculares presentadas.

El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de onda (μm) o de frecuencia (cm^{-1}) ante los valores de % de transmitancia (%T).

La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción.

La región situada entre 1400 y 4000 cm^{-1} es de especial utilidad para la identificación de grupos funcionales. La absorción que aparecen en esta zona, proceden fundamentalmente de las vibraciones de estiramiento.

La zona situada a la derecha de 1400 cm^{-1} es por lo general compleja, ya que es la zona donde se presentan vibraciones de alargamiento y de flexión.

Cada compuesto tiene una absorción característica en esta región, esta parte del espectro se denomina como la región de las huellas dactilares.

Espectroscopia visible y ultravioleta.

Corresponde a la transición entre los niveles de energía electrónica de una molécula, debido a la absorción de la radiación visible ó ultravioleta . Los rangos de energía que se observan son:

13 000 a 26 000 cm^{-1} para el visible

26 000 a 50 000 cm^{-1} para el ultravioleta cercano

50 000 a 10^6 cm^{-1} para la región de ultravioleta en vacío.

ABSORCIÓN ATÓMICA ⁽⁹⁰⁾.

Con objeto de cuantificar la cantidad de cobre en la molécula sintetizada hiper-ramificada se utilizó LA **ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATOMICA (AA)**, la cual es una técnica de análisis instrumental , que permite detectar y determinar cuantitativamente los elementos metálicos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La espectroscopia de absorción atómica se basa en la absorción de luz por los átomos de un elemento a cuantificar en una muestra, cuando se hace incidir en ella un haz de luz emitido por una lámpara con una rigurosa longitud de onda definida, la cual corresponde a la longitud de onda de emisión característica del elemento que se requiere analizar.

La longitud de onda, a la cual la luz es absorbida provee una estimación de la concentración del elemento en la muestra. Por lo cual requiere un tratamiento previo, para que sea atomizada en una flama. La intensidad del rayo de luz emergente, después de ser absorbido por la muestra, es medido para determinar cuantitativamente su absorción. Una lámpara diferente se requiere para cada longitud de onda característica de tal forma que el análisis de cada elemento necesita una medición por separado. De esta forma se pueden medir las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular.

Procedimiento experimental para la técnica de Absorción Atómica (AA).

Para analizar una muestra cualquiera es necesario pesar una determinada cantidad (para el análisis se requieren muestras con un peso que varía entre 10 mg a 1 g, dependiendo de las concentraciones de los elementos a analizar), la muestra se disuelve adecuadamente, se afora a un volumen determinado (1 lt). Normalmente se utiliza agua regia para metales, y en el caso de no metales, las muestras en polvo pueden ser disueltas en una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido perclórico.

Unos pocos mililitros de esta solución son aspirados para formar un fino spray, el cual es entonces llevado hasta la flama adecuada (p.e. aire / acetileno, óxido nítrico / acetileno), donde la solución es eficazmente atomizada. Para el análisis cuantitativo, se realiza una calibración con soluciones conteniendo cantidades conocidas de los elementos a analizar, es necesario que entre éstas haya una relación lineal entre la concentración y la absorbancia (A).

El análisis por medio de esta técnica tiende a ser más preciso y exacto que usando espectroscopia de emisión óptica. Con este método se pueden determinar los siguientes elementos: Na, Mn, Cr, Fe, Cu, Sr, Mg, Ni, K, Al, Zn, Li, Ru.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Principales ventajas de la absorción atómica :

- Puede analizar hasta 82 elementos de una forma directa
- Tiene una precisión del orden del 1 % de coeficiente de variación
- La preparación de la muestra suele ser sencilla
- Tiene relativamente pocas interferencias
- Su manejo es sencillo
- El precio es razonable.

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica no destructiva que permite el análisis de compuestos orgánicos y algunos inorgánicos. Por medio de ella se puede deducir la identidad de la gran mayoría de compuestos orgánicos conocidos y desconocidos. Requiere sólo de unos cuantos miligramos de sustancia para realizar el análisis.

A diferencia de otras técnicas de análisis, como espectroscopia infrarroja o cromatografía, la resonancia magnética nuclear permite la identificación precisa de compuestos.

La RMN estudia la interacción de la radiación electromagnética, en la región de radiofrecuencias (rf), con los núcleos atómicos colocados en un campo magnético. Estos átomos a su vez forman parte de la estructura molecular, por lo que este tipo de estudios ofrece información detallada sobre la estructura atómica de las moléculas.

Los espines nucleares en ausencia de campo magnético no tienen una orientación preferida, están al azar, pero al ser sometidos a un campo magnético el momento magnético nuclear adquiere $2I + 1$ (I.-número cuántico de spin) orientaciones preferidas. Así, cuando un núcleo con $I = 1/2$ es sometido a un campo magnético externo, H_0 , el momento magnético nuclear se orienta según dos direcciones que corresponden a dos niveles de energía, y estas orientaciones, con relación al sentido del campo magnético aplicado, pueden ser del mismo sentido (paralelas, menor energía) y de sentido opuesto (anti - paralelas, mayor energía).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A causa de la interacción del núcleo (carga en movimiento) con el campo magnético aplicado, se genera un movimiento procesional del momento magnético nuclear (μ) alrededor de H_0 , tal como se muestra en la Figura 60, para un μ orientado.

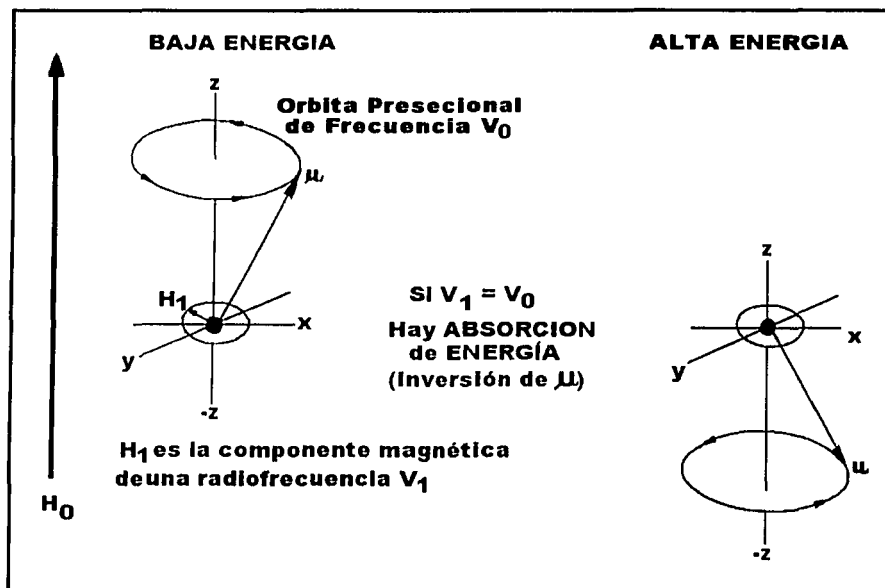


Fig. 66. Generación del campo magnético debido al espín nuclear.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

El uso de técnicas analíticas no destructivas es cada vez más habitual dentro de diversos campos de la Ciencia en general, y de la Ciencia de Materiales en particular. La microscopía electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales. Pudiéndose obtener información sobre morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales. La técnica permite asimismo realizar análisis cuantitativo, estudios estructurales por microscopía de alta resolución y análisis espectroscópicos por pérdida de energía de electrones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como complemento a la microscopía electrónica se encuentran diferentes técnicas, como es el caso del microanálisis por energía dispersiva (EDS), que resulta ser una herramienta de especial interés en áreas de aplicación tan variadas como el control de calidad durante la fabricación de materiales, estudios de procesos de difusión, de corrosión, caracterización de contaminantes ambientales, etc.

Con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) generalmente se obtiene entre 3 nm a 4 nm de resolución, es posible examinar muestras con aumento desde 10 x hasta 300 000 x, logrando obtener imágenes de apariencia tridimensional. Desde su comercialización en 1956 por la compañía Cambridge Scientific Instrument, ha tenido una gran aplicación en la investigación.

ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda va desde unos 10 nm hasta 0,001 nm (1 nm o nanómetro equivale a 10^{-9} m). Cuanto menor es la longitud de onda de los rayos X, mayores son su energía y poder de penetración. Los rayos de mayor longitud de onda, cercanos a la banda ultravioleta del espectro electromagnético, se conocen como rayos X blandos; los de menor longitud de onda, que están más próximos a la zona de rayos gamma o incluso se solapan con ésta, se denominan rayos X duros. Los rayos X formados por una mezcla de muchas longitudes de onda diferentes se conocen como rayos X 'blancos', para diferenciarlos de los rayos X monocromáticos, que tienen una única longitud de onda. Tanto la luz visible como los rayos X se producen a raíz de las transiciones de los electrones atómicos de una órbita a otra. La luz visible corresponde a transiciones de electrones externos y los rayos X a transiciones de electrones internos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los rayos X se producen siempre que se bombardea la muestra con electrones de alta velocidad. Gran parte de la energía de los electrones se pierde en forma de calor; el resto produce rayos X al provocar cambios en los átomos del blanco como resultado del impacto. Los rayos X emitidos no pueden tener una energía mayor que la energía cinética de los electrones que los producen. La radiación emitida no es monocromática, sino que se compone de una amplia gama de longitudes de onda, con un marcado límite inferior que corresponde a la energía máxima de los electrones empleados para el bombardeo. Este espectro continuo se denomina a veces con el término alemán *bremstrahlung*, que significa 'radiación de frenado', y es independiente de la naturaleza del blanco. Si se analizan los rayos X emitidos con un espectrómetro de rayos X, se encuentran ciertas líneas definidas superpuestas sobre el espectro continuo; estas líneas, conocidas como rayos X característicos, corresponden a longitudes de onda que dependen exclusivamente de la estructura de los átomos del blanco. En otras palabras, un electrón de alta velocidad que choca contra el blanco puede hacer dos cosas: inducir la emisión de rayos X de cualquier energía menor que su energía cinética o provocar la emisión de rayos X de energías determinadas, que dependen de la naturaleza de los átomos del blanco .

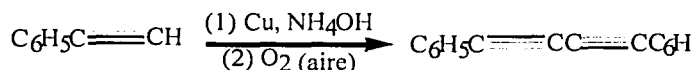
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO II

REACCION DE GLASER.

La reacción de Glaser se utiliza en la industria y en los trabajos de investigación, para la obtención de poliacetilenos y aunque se propuso en el año de 1869 se considera actualmente como medio de obtención de diacetilenos di sustituidos ⁽⁹¹⁾.

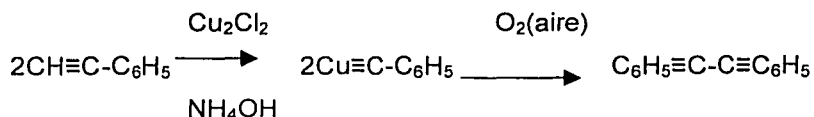
La reacción de acoplamiento oxidativo propuesta por Glaser es la siguiente:



El estudio del mecanismo de la reacción de Glaser ⁽⁹²⁾ es importante, ya que al conocer el mecanismo de obtención del diacetileno es factible mejorar la calidad de los productos industriales que se obtienen de ellos.

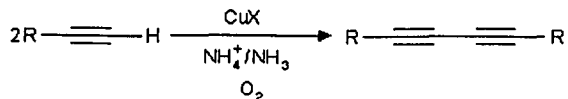
La reacción de condensación de Glaser, es un ejemplo del mecanismo de formación de enlace y activación de dos átomos de oxígeno por iones de cobre. Esta reacción es importante en numerosos procesos biológicos y diversos catalíticos. La importancia del entendimiento del mecanismo en presencia de oxígeno moléculara radica en que de esta manera se puede comprender el comportamiento de las enzimas con cobre.

La primera síntesis de un diacetileno fue realizada en 1869 por Carl Andreas Glaser (1841-1935), un científico alemán, que oxidó en el aire fenilacetiluro de cobre en la solución de NH₄OH.



Desde entonces esa reacción ha sido muy utilizada para obtener los diacetilenos sustituidos, que en forma general se presenta así:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



La metodología de preparación es la siguiente: el acetileno terminal se calienta en la solución de piridina anhidra a 60 °C, con exceso de acetato de cobre produciendo una reacción con alto rendimiento de diacetileno, este método se ha utilizado en la síntesis de poliacetilenos simétricos.

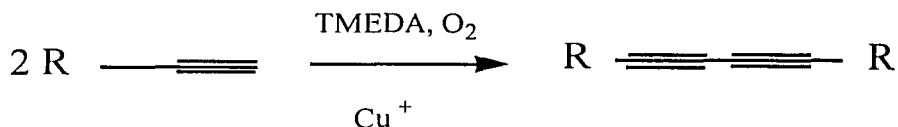
En 1962 Allan S. Hay publicó ⁽⁹³⁾, la obtención de diferentes acetilenos terminales usando la reacción de Glaser, a diferentes condiciones

- ❖ Fenilacetileno
- ❖ 1-etinilciclohexanol
- ❖ Hexino

A.S. Hay llegó a las siguientes conclusiones:

- La reacción procede en cualquier disolvente orgánico, obteniéndose buenos rendimientos
- La reacción procede solo en presencia de la amina y un catalizador de cobre
- El tiempo de reacción y el rendimiento dependen del tipo de amina o sal de cobre
- En presencia de un catalizador activo, es factible utilizar temperaturas por debajo de la temperatura ambiente.

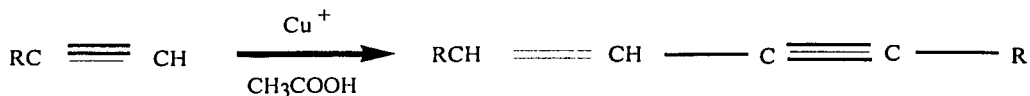
Allan Hay modificó la reacción de Glaser, como se muestra a continuación:



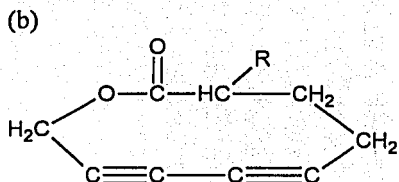
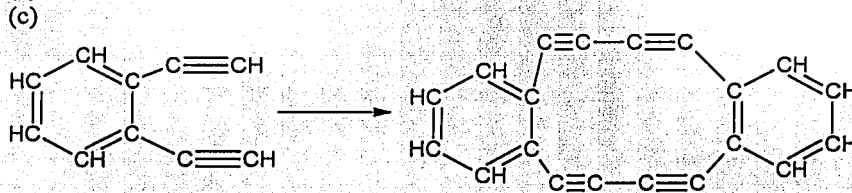
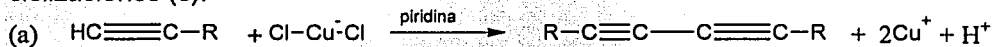
TMEDA.- Tetrametiletilendiamina.

Straus ⁽⁹⁴⁾ encontró que en condiciones similares a la reacción de Glaser los acetilenos terminales pueden formar dímeros, como se observa en la siguiente reacción:

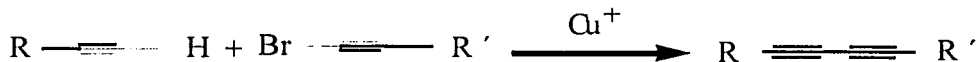
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Eglinton y Galbraith ⁽⁹⁵⁾ propusieron utilizar en vez de amoníaco, la piridina (a) y su método fue muy efectivo en cuanto a la obtención de diacetilenos no lineales (b) y ciclizaciones (c).



Paul Cadiot y Wladyslaw Chodkiewicz ⁽⁹⁶⁾ propusieron otro método para la obtención de diacetilenos asimétricos, que se muestra en la siguiente reacción.



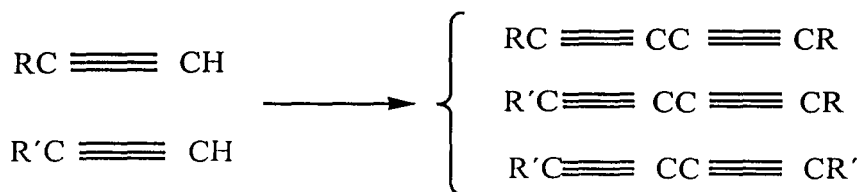
En la actualidad existen más de 20 métodos diferentes para la obtención de diacetilenos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo la reacción son las siguientes:

- 1) Se requiere de la presencia de iones amonio, amoniaco o las aminas.
- 2) Se puede utilizar diferentes agentes oxidantes como ferrocianuro de potasio, peróxido de hidrógeno , permanganato de potasio, yodo, pero los mayores rendimientos se obtienen cuando el agente oxidante es oxígeno .
- 3) Se deberá agregar iones de amonio o aminas para ajustar el pH de la reacción , ya que dependiendo del acetileno que se emplee, provocara una mayor variación del pH.
- 4) Dependiendo de las condiciones de la reacción, será el tiempo de reacción , en cuanto a la temperatura, se lleva a cabo a la temperatura ambiente.
- 5) Para llevar a cabo la reacción se requiere de un disolvente polar, el cual puede ser: metanol, etanol, dioxano o tetrahidrofurano (THF). La piridina y las amidas terciarias dimetilformamida (DMF) y N-metilpirolidona (NMP) también son utilizados como disolventes, ya que aumentan la velocidad y el rendimiento de la reacción.

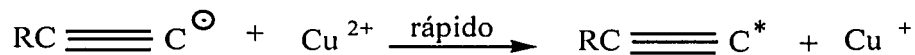
En el método de Glaser se obtienen buenos rendimientos para los acetilenos simétricos sin importar el grupo funcional. En el caso de los diacetilenos asimétricos se obtienen rendimientos del 20 al 30 %, predominando la formación de los diacetilenos simétricos.



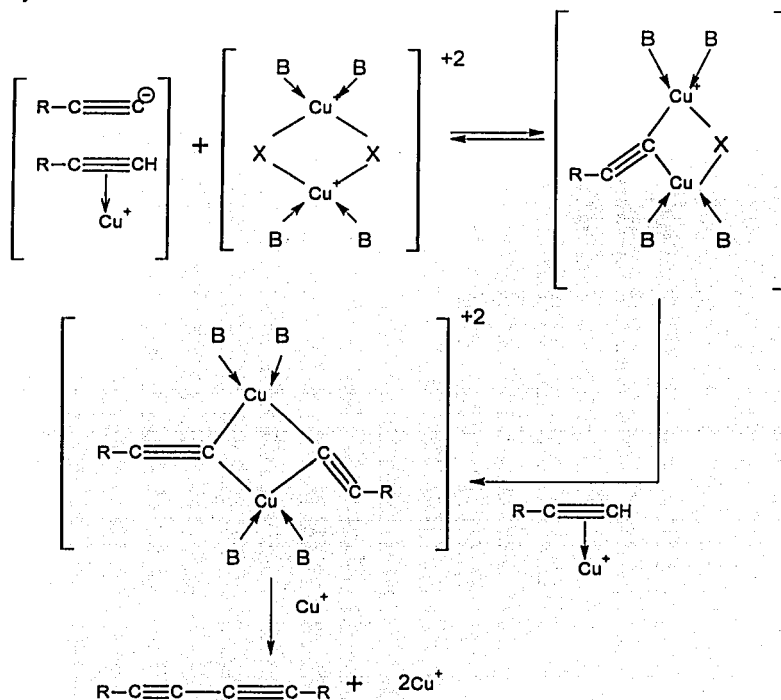
Los mecanismos de reacciones de Glaser y Eglinton fueron investigados durante mucho tiempo, por lo que existen diferentes propuestas.

Klebanski ⁽⁹⁷⁾ propuso el siguiente mecanismo:

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



El último mecanismo propuesto fue basado en las observaciones experimentales de Bohlmann y Schoenowski ⁽⁹⁸⁾.



B: HOCH₂CH=CHC≡CH

X: I, Br

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO III**MODELADO MOLECULAR .**

Con objeto de predecir el comportamiento de las moléculas y definir su aplicación es necesario llevar a cabo una serie de trabajos experimentales, los cuales representan recursos tanto materiales como humanos, por otra parte la complejidad del estudio depende en gran medida de la cantidad de moléculas y del tipo de enlace que los unen ⁽⁹⁹⁾ .

Para simplificar dichos experimentos o bien corroborar los resultados obtenidos se ha utilizado la química computacional, la cual es hoy en día un área independiente de investigación, aunque también se emplea como una herramienta complementaria a la experimentación, teniendo cada vez más mayor aplicabilidad, gracias al avance de software y hardware.

La química computacional hace uso de modelos, los cuales tienen como objetivo representar las moléculas y determinar así las propiedades físicas de los materiales, además de simular la estructura química y las reacciones de manera numérica.

El modelado molecular se basa en las leyes fundamentales de la física, con objeto de adquirir información de las moléculas y reacciones que no son fáciles de lograr de manera experimental, como es el caso de los estados de transición, moléculas inestables y productos intermedios.

Existen diferentes niveles de aproximación, los cuales representan la complejidad o cantidad de propiedades que se consideran durante los cálculos. El modelado molecular emplea técnicas apoyadas en computadora para el estudio de la molécula, como son:

1) Mecánica Molecular

2) Dinámica Molecular

3) Métodos basados en la Mecánica Cuántica.:

A) Métodos semiempíricos

B) Métodos AB-Initio.

- Métodos de campo autoconsistente (Hartree-Fock)
- Interacción de configuraciones

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- Teoría de perturbaciones- Moller-Plesset (MPn)
- Teoría de Funcionales de Densidad (DFT)

La Mecánica Molecular.

Evalúa la energía de las moléculas usando para ello la física clásica, las barreras de energía son específicas para cada tipo de enlace y para cada ángulo en particular. Sin embargo, los cálculos de mecánica molecular no tratan explícitamente los electrones y solo consideran la interacción de estos con el núcleo, por lo que con este método no se pueden estudiar procesos donde predomine el efecto electrónico (MM3, Sybyl).

Este método se caracteriza por definir un campo de fuerzas, el cual tiene los siguientes componentes:

- 1) Conjunto de ecuaciones que definen la variación de la energía potencial de la molécula con respecto a sus componentes atómicos.
- 2) Diferentes tipos de átomos, los cuales dependen del tipo de enlace y la interacción de los diferentes átomos.
- 3) Conjunto de parámetros o fuerzas constantes (longitud y ángulos de enlace).

El campo de fuerzas representa un modelo matemático que describe la energía potencial de las moléculas y sus relaciones en términos de sus interacciones de atracción y repulsión entre los átomos que constituyen la molécula ⁽¹⁰⁰⁾.

Dinámica molecular.

En Dinámica Molecular se generan configuraciones sucesivas de un sistema mediante las leyes integradas de movimiento. El resultado es una trayectoria que especifica su variación con el tiempo, la posición y la velocidad de las partículas.

Como característica de la simulación en Dinámica Molecular se encuentra la longitud de la trayectoria calculada en un tiempo determinado, el cual es más corto que cualquier proceso químico o físico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esto permite estudiar propiedades que cambian dentro de intervalos cortos de tiempo , como las fluctuaciones de energía y posiciones atómicas.

La Mecánica Cuántica define la energía de una molécula usando la ecuación de Schrödinger como

$$H \Psi = E \Psi$$

Donde: H = operador Hamiltoniano

E = energía

ψ = función de onda

Cada método emplea una manera diferente en el calculo del operador Hamiltoniano, así como la forma de representación de los orbitales y de ello depende el tipo de evaluación realizada para el cálculo de la energía.

La energía de una molécula puede ser calculada con métodos de estructura electrónica que se evalúan de acuerdo a diferentes teorías las cuales tienen sus correspondientes limitaciones, suposiciones y grado de sofisticación. Dichas teorías se pueden clasificar como :

Ab initio

Métodos Hartree Fock

Métodos post-Hartree Fock

Semiempíricas

Los Métodos Ab initio.- Sus cálculos se basan en las leyes de la mecánica cuántica. Se representan los orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos y cada electrón en la molécula es considerado explícitamente, se utilizan programas como GAUSSIAN, GAMESS y JAGUAR.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Métodos Post-Hartree Fock.- Son aquellos métodos que incluyen el cálculo de la correlación electrónica (interacción instantánea entre dos electrones cualesquiera).

Existen algunos métodos que calculan la energía de correlación, los cuales pueden clasificarse de la siguiente manera:

- ❖ Interacción de configuraciones (CI)
- ❖ Métodos perturbacionales (MBPT.- Teoría de perturbaciones para múltiples cuerpos), (MPPT.- Teoría de perturbaciones de Moller Plesset, MP2)
- ❖ Coupled clusters (CC).

Métodos Semiempíricos.- Son similares a los Ab -initio , aunque estos solo tratan explícitamente a los electrones de valencia y los electrones de la capa interna como una constante, entre los cuales encontramos los siguientes métodos: CNDO (Complete Neglect Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), MINDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap), los métodos más utilizados actualmente son: MNDO (Modified Neglect of Diferential Overlap), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parametric Method Number 3), incluidos en el paquete MOPAC.

Los Métodos semiempíricos no consideran algunas integrales de solapamiento orbital y de repulsión electrónica , sustituyendo el cálculo por parámetros obtenidos experimentalmente o por cálculos hechos mediante algún método ab initio.

Los cálculos realizados en la química computacional nos dan por resultado los siguientes datos:

- ✓ La energía de una estructura molecular (arreglo espacial de los átomos)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- ✓ La optimización de la geometría, determinando la estructura molecular de más baja energía (Estos cálculos dependen del gradiente de energía, que corresponde a la primera derivada de la energía con respecto a las posiciones atómicas).

- ✓ Toman las frecuencias de vibración de las moléculas como resultado del movimiento interatómico dentro de las mismas. Las frecuencias dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a la estructura atómica.

Funcionales de Densidad.

Es un método de cálculo de estructura electrónica que toma en cuenta correlaciones electrónicas como función de las densidades electrónicas.

En DFT es conceptualmente útil dividir la energía electrónica E de un sistema químico como:

$$E = E_T + E_V + E_J + E_X + E_C \quad (A)$$

Donde: E_T .- Energía cinética de los electrones

E_V .- Energía coulombica de los electrones debido a la atracción por el núcleo.

E_J .- Energía coulombica que los electrones tendrían en su propio campo si se movieran de manera independiente.

E_X .- Energía de intercambio de los electrones

E_C .- Energía de correlación electrónica.

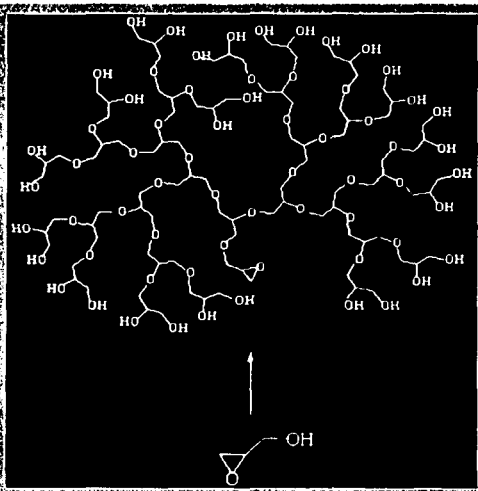
Estos dos últimos términos son importantes ya que nos permiten introducir y tomar en cuenta la energía de correlación electrónica y mejorar los resultados obtenidos por HF.

Los funcionales más difundidos y aceptados en los cálculos basados en DFT son el funcional de intercambio de Becke y el de correlación de Lee-Yang-Parr, los cuales se utilizan en conjunto en forma de un funcional híbrido de correlación –intercambio, para llevar a cabo los cálculos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Full Paper: Bulk hyperbranched anionic polymerisation of glycidol initiated by methoxide anion has been studied at SB3PW91/6-311+G(2d,p)/H3/6-31G(d) and MP2/6-31+G(d)/MP2/6-31+G(d) levels of theory. The Isotropy Polarised Continuum model was applied to take into account the environment effect. The results of molecular modelling are in good agreement with experimental data. According to the calculations glycidol polymerisation is thermodynamically controlled. The attack on the unsubstituted glycidol end is thermodynamically preferred except for the very first polymerisation step. Fast proton exchange reaction takes place during the polymerisation giving rise to the branching reaction. While the linear growth is caused by primary alkoxide attack, the branching reaction occurs by secondary alkoxide attack on the next glycidol molecule. It was found that cyclisation reactions show higher activation energies and are less favourable thermodynamically compared to polymerisation.

Hyperbranched polymerisation of glycidol



Theoretical Study of Glycidol Hyperbranching Polymerisation

Blanca Vazquez, Lioudmila Fomina, Raul Salazar, Serguei Fomine*

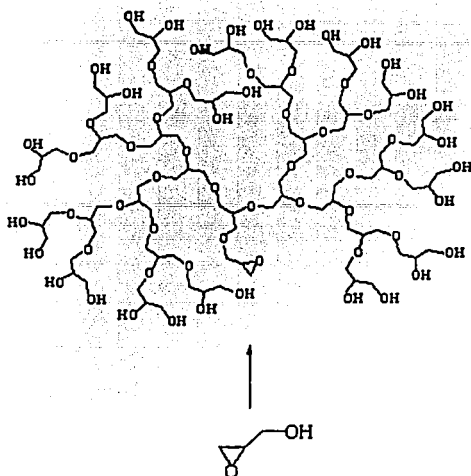
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México DF 04510, México
E-mail: fomine@servidor.unam.mx

Introduction

Recently, hyperbranched polymers have become of increasing interest as potential alternatives for the perfectly branched dendrimers that have to be constructed in a usually tedious, stepwise approach. On the other hand, hyperbranched polymers possess all the features of perfectly branched dendrimers and can easily be prepared by polycondensation reactions of AB_m monomers.^[1] The main drawback of hyperbranched polymers obtained by the hyperbranched polymerisation of AB_m monomers is a broad molecular weight distribution combined with incomplete branching.

Another promising approach to hyperbranched polymers mentioned only in a few literature sources is the ring-opening polymerisation of cyclic latent AB_2 monomers.^[2–4] This approach has successfully been used to

synthesise various types of hyperbranched polyethers by the polymerisation of glycidol, a commercially available, highly reactive latent AB_2 monomer. The polymerisation of glycidol results in hyperbranched polyether with numerous hydroxyl end groups (Scheme 1). The first polymerisation of glycidol was described by Sandler and Berg^[5] who considered branching as an undesired side reaction. Recently, Frey et al. have shown^[2–4] that glycidol can be polymerised anionically to a hyperbranched polyether with a narrow molecular weight distribution and controlled molecular weight. Hyperbranched polyglycidol can be selectively modified using the chemical difference between the remaining linear glycerol hydroxyl units and peripheral vicinal hydroxyl groups^[3] to produce a variety of hyperbranched polymers. A detailed analysis of polyglycidol structure have been carried out^[2]



Scheme 1. Hyperbranched polymerisation of glycidol.

using NMR spectroscopy and matrix-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight (MALDI-TOF) spectrometry. The aim of this contribution is to apply quantum chemistry tools for the analysis of hyperbranched polymerisation of glycidol and to compare the molecular modelling results with the experimental observations. Bulk anionic polymerisation of glycidol initiated by MeO^- was chosen as a model.

Computational Details

Due to the flexibility of the molecules studied, the conformational search was performed first to locate a global minimum for each molecule. A systematic algorithm using MMFF94 force field implemented in Titan program (Wavefunction, Inc., Schrodinger, Inc.) was used for the search of conformational space. The found conformations corresponding to global minima were used as input geometries for Gaussian 98 A9 revision programme.^[6] Since the transition-state geometries are more demanding of the level of theory than equilibrium-state ones, first different methods were tested for the transition-state optimisation of a model reaction: the addition of hydroxyl anion to ethylene oxide. MP2/6-311+G(d,p)-level geometry was taken as a reference. Among different levels of theory tested such as HF/6-31+G, HF/6-31+G(d), HF/6-31+G(d'), HF/6-31G(d'), B3PW91/6-311+G(d,p) and B3LYP/6-311+G(d,p), HF/6-31G(d') model reproduced the best MP2/6-311+G(d,p) geometry and, therefore, was chosen for all geometry optimisation. In some cases, the MP2/6-31+G(d') level using the frozen core approximation was applied along with the HF/6-31G(d') model. In

all cases frequency jobs were run to ensure that either a minimum (zero imaginary frequencies) or a transition state (one imaginary frequency) is located. Zero-point energies calculated from frequency jobs were scaled by a factor of 0.91844^[7] for HF/6-31G(d') model to correct the total energies. To improve the total energies single-point energy calculations were run using Becke's three-parameter hybrid functional^[8] with Perdew-Wang91 correlation functional^[9] using the 6-311+G(2d,p) basis set at HF/6-31G(d')-optimised geometries. The activation energies for propagation steps were obtained as the difference between the total energy of a transition state and the total energy of corresponding van der Waals (VDW) complex formed by glycidol and an active species. The initial geometry of these complex was obtained by running internal reaction coordination (IRC)^[10] calculations starting from transition-state geometry at the HF/3-21G level, followed by the geometry optimisation of the VDW complex at HF/6-31G(d') or MP2/6-31+G(d') levels of theory. Before running IRC calculations the transition structure was optimized at the HF/3-21G level of theory followed by the frequency job to ensure that a single-order saddle point was found. The MaxPoint keyword was set to 25 together with IRC = REVERSE to reach the minimum only in one direction.

Solvation energies were calculated at the B3PW91/6-311+G(2d,p) level using the Isodensity Polarised Continuum Model.^[11] It is difficult to estimate the dielectric constant of polymerising glycidol needed for solvation calculations, however, a reasonable guess can be made inspecting the dielectric constants of small molecules resembling structural units of polyglycidol. Thus, for glycerol, 1,3-propanediol, 1,2-propanediol, 1,2-ethanediol and ethylene oxide dielectric constants at 25°C are 46, 35, 27, 35 and 13, respectively.^[12] Therefore, a dielectric constant of 30 was used to model the solvation effect.

Results and Discussion

In the case of MeO^- -initiated polymerisation of glycidol, the real initiating species is the anion formed by the proton abstraction from the glycidol hydroxyl group resulting from the fact that glycidol is much stronger acid than MeOH according to our calculations and the proton transfer reaction show lower activation energy (E_a) compared to E of propagation (Table 1). As glycidyl anion can attack either unsubstituted or substituted carbon, two different dimers 1.1 and 1.2 can be formed (Scheme 2). Each dimeric alkoxide can produce two trimers, having secondary or primary alkoxide. Another possibility is the intramolecular proton transfer to produce primary alkoxide 1.3 from secondary one 1.1. Alkoxide 1.3 can further propagate to form trimers 2.3 and 2.4. Primary alkoxide 1.2 can propagate in two different ways to give secondary and primary alkoxide trimers, 2.8 and 2.7, respectively.

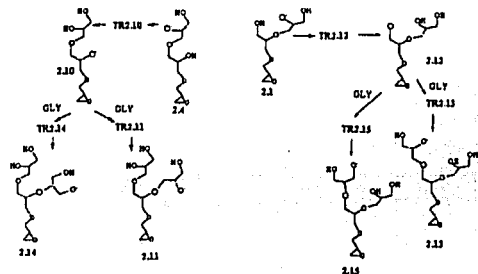
Table 1. Energies (ΔE) and activation (E_a) energies (kcal \cdot mol $^{-1}$) of studied reactions.

Reaction	MP2 ^{a)}		B3PW91 ^{b)}			
	ΔE	E_a	ΔE	E_a	$\Delta E^{c)}$	$E_a^{c)}$
MeO+GLY = MeOH+GLY $^-$	-9.4	0.8	-26.9	-0.4	-22.8	0.0
GLY+GLY $^-$ = 1.1	-45.7	5.3	-36.5	5.2	-17.6	13.9
GLY+GLY $^-$ = 1.2	-41.7	7.4	-34.4	7.9	-22.9	5.9
1.1 = 1.3	3.7	5.3	2.9	-1.5	2.1	-4.8
1.1+GLY = 2.1	-	-	-29.2	11.0	-21.2	9.0
1.1+GLY = 2.2	-	-	-28.5	23.2	-18.5	14.1
1.3+GLY = 2.3	-	-	-34.5	11.6	-26.3	15.9
1.3+GLY = 2.4	-	-	-36.2	9.4	-26.8	10.9
2.3 = 2.5	-	-	5.5	2.4	3.5	1.9
2.1 = 2.6	-	-	7.0	6.8	6.7	-1.2
1.2+GLY = 2.7	-	-	-29.4	10.9	-15.8	19.8
1.2+GLY = 2.8	-	-	-33.3	9.4	-12.9	10.5
2.8 = 2.9	-	-	3.5	3.0	-0.5	-0.2
2.4 = 2.10	-	-	3.1	-2.7	6.3	-2.4
2.1 = 2.12	-	-	2.6	-2.3	-4.8	-5.6
2.10+GLY = 2.11	-	-	-25.1	12.4	-27.3	19.2
2.12+GLY = 2.13	-	-	-28.7	13.7	-11.7	14.7
2.10+GLY = 2.14	-	-	-23.1	20.6	-19	28.3
2.12+GLY = 2.15	-	-	-28.7	18.0	-12.4	22.0
1.2 = Cycle-1	-10.1	18.8	-6.6	17.8	-4.7	18.0
1.1 = Cycle-2	-13.0	13.2	-11.1	11.4	-14.6	12.5
1.3 = Cycle-3	-11.9	16.4	-8.4	15.7	-15.6	17.8

^{a)} MP2/6-31+G(d')/MP2/6-31+G(d') level of theory.

^{b)} B3PW91/6-31+G(2d,p)/HF/6-31G(d') level of theory.

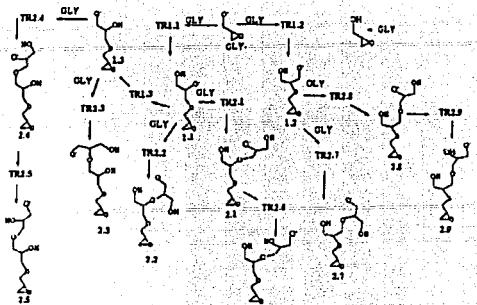
^{c)} Energies corrected using Isodensity Polarized Continuum Model at B3PW91/6-31+G(2d,p)/HF/6-31G(d') level of theory.



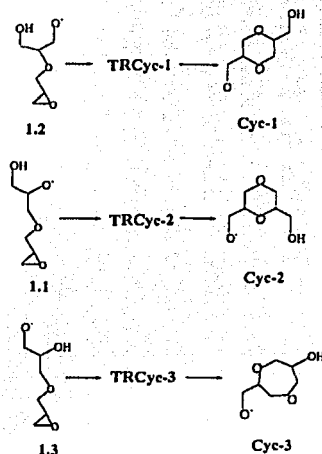
Scheme 2. Steps in glycidol polymerisation.

When intramolecular proton-transfer occurs in a trimer, then the alkoxides formed (Scheme 3) will produce branched structures (two of them for each trimer) giving four branched tetramers for trimers 2.10 and 2.12 as a model for branching formation during the polymerisation.

Since there is a glycidyl group at the beginning of each polymer chain, the cyclisation is of importance, especially at the early stages of growth when the formation of



Scheme 3. Formation of branches during glycidol polymerisation.



Scheme 4. Cyclisation reactions.

stable medium-sized cycles is possible. The formation of all possible medium-sized cycles (up to 7 members) is shown in Scheme 4. Table 1 listed the calculated reaction energies both, in gas phase and in solution while Tables 2, 3 and 4 show total and solvation energies of the studied molecules.

The anionic polymerisation of substituted oxiranes results in head-to-tail polymers^[11-15] with the attack occurring at the unsubstituted carbon of the oxirane ring. This is the case for the polymerisation of propylene oxide initiated with Zn(OMe)₂, styrene oxide polymerisation initiated with MeONa and aluminum triisopropoxide. Frey and coworkers^[21] who studied the hyperbranched polymerisation of glycidol using partially deprotonated 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane as a polyfunctional

Table 2. Total energies (hartrees) including ZPE corrections and solvation energies (kcal · mol⁻¹) of the reaction intermediates participating in polymerisation of glycidol.

Molecules	Total energy		$E_{\text{sol}}^{\text{c}}$
	MP2 ^a	B3PW91 ^b	
1.1	534.546232	-535.887653	-58.4
1.2	-534.539861	-535.884365	-65.8
1.3	-534.540279	-535.883060	-59.2
2.1	-	-804.144131	-56.5
2.2	-	-804.143014	-54.5
2.3	-	-804.147971	-57.1
2.4	-	-804.150686	-55.9
2.5	-	-804.141885	-57.9
2.6	-	-804.132942	-56.8
2.7	-	-804.141119	-58.3
2.8	-	-804.147382	-51.5
2.9	-	-804.141884	-55.5
2.10	-	-804.145813	-52.7
2.11	-	-1072.39569	61.0
2.12	-	-804.140047	-63.9
2.13	-	-1072.395681	-53.1
2.14	-	-1072.392542	-53.9
2.15	-	-1072.395760	-53.8
Cycle-1	-534.555911	-535.894958	-63.9
Cycle-2	-534.566953	-535.905409	-61.9
Cycle-3	-534.559237	-535.896436	-66.4

^a MP2/6-31+G(d')/MP2/6-31+G(d') level of theory.^b B3PW91/6-311+G(2d,p)/HF/6-31G(d') level of theory.^c Solvation energies obtained with Isodensity Polarized Continuum Model at B3PW91/6-311+G(2d,p)/HF/6-31G(d') level of theory.Table 3. Total energies (hartrees) including ZPE corrections of located transition states and their respective solvation energies (kcal · mol⁻¹).

Molecules	Total energy		$E_{\text{sol}}^{\text{c}}$
	MP2 ^a	B3PW91 ^b	
TR1.1	-534.487404	-535.838186	-55.3
TR1.2	-534.487149	-535.834979	-57.1
TR1.3	-534.537732	-535.890135	-61.7
TR2.1	-	-804.090037	-55.5
TR2.2	-	-804.085563	-62.0
TR2.3	-	-804.089027	-49.6
TR2.4	-	-804.093225	-52.1
TR2.5	-	-804.146897	-56.4
TR2.6	-	-804.133224	-64.5
TR2.7	-	-804.078940	-58.5
TR2.8	-	-804.092291	-53.6
TR2.9	-	-804.142649	-54.7
TR2.10	-	-804.15498	-55.6
TR2.11	-	-1072.342401	-51.3
TR2.12	-	-804.147756	-59.8
TR2.13	-	-1072.335486	-51.8
TR2.14	-	-1072.333565	-54.8
TR2.15	-	-1072.333803	-48.5
TRCycle-1	-534.509890	-535.855997	-65.6
TRCycle-2	-534.525173	-535.869521	-57.3
TRCycle-3	-534.513757	-535.858031	-57.1

^a MP2/6-31+G(d')/MP2/6-31+G(d') level of theory.^b B3PW91/6-311+G(2d,p)/HF/6-31G(d') level of theory.^c Solvation energies obtained with Isodensity Polarized Continuum Model at B3PW91/6-311+G(2d,p)/HF/6-31G(d') level of theory.

initiator did not observe nucleophilic attack at the substituted end of the epoxide ring either.

The experimental enthalpy of oxirane polymerisation (-33.5 kcal · mol⁻¹)¹⁶ is in good agreement with energies for 1.1 and 1.2 intermediates formation (-36.6 and -34.5 kcal · mol⁻¹, respectively) in the gas phase at the B3PW91/6-311+G(2d,p)/HF/6-31G(d') level of theory. The MP2/6-31+G(d') model predicts the reaction energies to be more negative by several kcal · mol⁻¹ for the first step of glycidol polymerisation (Table 1). Both models coincide in that the attack on the unsubstituted end is thermodynamically and kinetically favoured, in agreement with experimental observations for the ring-opening polymerisation of substituted oxiranes. The relatively low dielectric constant of oxirane (12.6) and of the respective derivatives substituted by nonpolar groups explains the good agreement of gas-phase calculation results for the formation of 1.1 and 1.2 intermediates with the experimental polymerisation enthalpy of oxirane and regioselectivity found in polymerisation of methyl and phenyl oxiranes. Moreover, for all trimers and tetramers the result of B3PW91/6-311+G(2d,p) calculations show lower activation energies and more negative reaction energies for the attack on unsubstituted end of glycidol. (Scheme 2 and 3).

Table 4. Total energies (hartrees) including ZPE corrections of VDW-reaction complexes and their respective solvation energies (kcal · mol⁻¹).

Complex	Total energy		$E_{\text{sol}}^{\text{c}}$
	MP2 ^a	B3PW91 ^b	
C1.1	-534.495911	-535.846540	-64.0
C1.2	-534.498970	-535.847540	-55.0
C2.1	-	-804.107499	-53.5
C2.2	-	-804.122469	-53.0
C2.3	-	-804.107455	-53.9
C2.4	-	-804.108266	-53.6
C2.7	-	-804.096253	-67.4
C2.8	-	-804.107347	-54.7
C2.11	-	-1072.362145	-58.1
C2.13	-	-1072.357331	-52.8
C2.14	-	-1072.366460	-62.5
C2.15	-	-1072.362535	-52.5

^a MP2/6-31+G(d')/MP2/6-31+G(d') level of theory.^b B3PW91/6-311+G(2d,p)/HF/6-31G(d') level of theory.^c Solvation energies obtained with Isodensity Polarized Continuum Model at B3PW91/6-311+G(2d,p)/HF/6-31G(d') level of theory.

Figure 1 shows the transition-state geometries for 1.1 and 1.2 molecules formation optimised at HF/6-31G(d') and MP2/6-31+G(d') levels of theory. MP2/6-31+G(d') geometries can be considered as a reasonable standard to

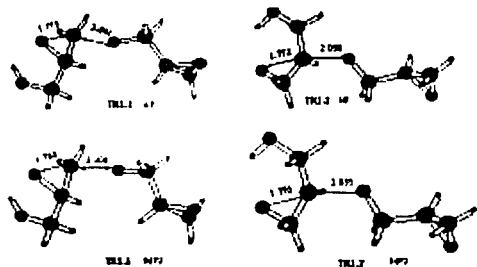


Figure 1. Transition-state geometries for the formation of 1.1 and 1.2 molecules optimised at HF/6-31G(d') (HF) and MP2/6-31+G(d'') (MP2) levels of theory.

test HF/6-31G(d')-optimised transition-state geometries. As can be seen, both geometries are quite similar. The difference in bond lengths is not exceeding 0.04 Å. Single-point energy calculations with a large basis set (6-311+G(2d,p)), using hybrid functional B3PW91, produce activation energies within 1.8 kcal · mol⁻¹ of the MP2/6-31+G(d'')/MP2/6-31+G(d'') standard for propagation steps. Therefore the adopted model can be considered as adequate to study this type of system.

The situation is different when solvation is taken into account. In the first step, the addition of the glycidyl anion to glycidol, the attack on the substituted end of the oxirane ring is favoured thermodynamically and kinetically, in apparent contradiction to the experimental data.¹² Experimentally, no structures corresponding to an attack on the substituted end of the oxirane ring were found in polyglycidol. On the other hand, in all other modeled polymerisation steps, the product of an attack on an unsubstituted ring should be predominant, even when solvation is taken into account. Therefore, according to the calculations, the attack on the substituted end occurs only at initiation, and during the subsequent propagation, the attack is on the unsubstituted end. The difference for the initiation step is due to the larger dipole moment of TR1.2 (3.5 D) compared to TR1.1 (3.0 D) on the one hand, and the smaller dipole moment of 1.2 (5.6 D) compared to 1.1 (10.8 D), resulting in better solvation of TR1.2 and 1.1 compared to TR1.1 and 1.2, respectively. A similar situation was observed experimentally during an aluminum triisopropanolate-initiated polymerisation of styrene oxide.¹⁷ Although the polymerisation produced head-to-tail poly(styrene oxide), it was shown that the first addition gives a primary alcoholate active species and thus 1.2-like product. According to the calculations, only the initiation step produces a primary alcoholate, and this is followed by the attack on the unsubstituted end of glycidol. Therefore, the concentration of 1.2-type groups is very low in the polymer (one per macromolecule) and difficult to detect.

The effective branching process during the polymerisation of glycidol is closely related to a rapid inter- or intramolecular proton-exchange equilibrium leading to the deactivation of active sites after a few propagation steps. This implies the activation energy for the proton-transfer reaction to be lower than that of propagation step. Table 1 shows energies and E_a 's for intramolecular proton transfer (Scheme 2 and 3). Even though the intermolecular proton-exchange reactions were not taken into account, there should not be much difference between intra- and intermolecular reaction from the energetic point of view. As seen from Table 1, the activation energies of proton transfer is always lower than those of the propagation step, thus explaining the effective branching observed during glycidol anionic polymerisation. When solvation is not taken into consideration, secondary alkoxides are found to be a few kcal · mol⁻¹ more stable compared to primary ones, in agreement with the finding that in the gas-phase, tertiary alcohols are stronger acids than primary ones.¹⁸ Solvation favours the stability of primary alkoxides and even more decreases the activation energy of proton exchange reaction. When comparing the activation energies for the attack of primary and secondary alkoxides on the next glycidol molecule (1.1–2.1, and 1.3–2.4, Table 1) one can see that they are close to each other. Whereas in the gas-phase the primary alkoxide shows a slightly lower activation energy, the situation is reversed in solution. However the differences are too small to be meaningful (less than 2 kcal · mol⁻¹ in both cases) for the theoretical model adopted. On the other hand, there is a clear thermodynamic preference for the product of primary alkoxide attack in all cases (Table 1, Scheme 2 and 3) explained by the less sterically hindered structure of the products of primary alkoxide attack. This result is in agreement with the experimental finding that the relative abundance of linear fragments formed by the attack of primary alkoxide is three times as much as those formed by the attack of secondary one,¹² suggesting that the polymerisation is a thermodynamically controlled reaction.

Cyclisation is one of the possible side reactions during glycidol polymerisation. For bulk polymerisation, which is the case of this study, cyclisation is less important when compared with solution polymerisation because cyclisation is a first-order reaction with respect to monomer concentration, whereas polymerisation is second-order. Two types of cyclisation reactions can be distinguished. The first one is the enthalpy-driven cyclisation taking place at the very beginning of the polymer chain growth to give six- and seven-membered rings (Scheme 4). The second one, not considered in this study, is the cyclisation occurring at later polymerisation stages and giving rise to macrocycle formation. In this case, entropy is of extreme importance, implying the necessity of frequency calculations for a number of very large

CON
FALLA DE ORIGEN

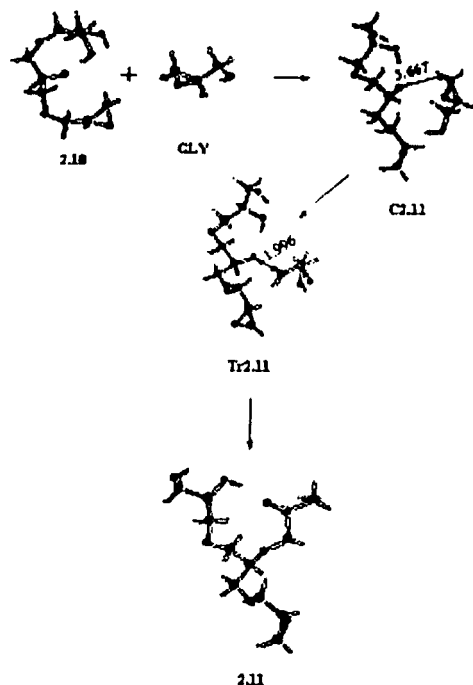


Figure 2. HF/6-31G(d')-optimised geometries of intermediates participating in the formation of the branched structure 2.11.

molecules at a good theoretical level, which is very computationally demanding.

Each dimer shown in Scheme 2 can produce the respective cycle. Intermediates 1.1 and 1.2 give six-membered cyclic species, while 1.3 produces seven-membered ring as a by-product of polymerisation. Every cycle is able to continue hyperbranched polymerisation similar to 1.1 or 1.2 species. Since it is the 1.2 dimer that should be predominant in the reaction mixture after initiation, it is only necessary to consider the formation of the Cycle-1 molecule. Therefore, the 1.2 dimer can either react with another glycidol molecule to produce the 2.7 and 2.8 trimers, or to form cyclic Cycle-1 species. As seen from the Table 1 the formation of the 2.8 trimer is more favourable kinetically and thermodynamically compared to cyclisation both in solution and in the gas phase. A similar situation holds for all other cyclic formation (Cycle-2 and Cycle-3). The attack on another glycidol molecule rather than cyclisation is preferred both thermodynamically and kinetically. This is especially the case for bulk polymerisation where the monomer concentration is high. As a

matter of fact, according to MALDI-TOF, no cycle formation was detected during the polymerisation of glycidol,¹² in agreement with calculations.

A comparison between linear and hyperbranched polymerisation can be made by inspecting reactions 1.1→2.1 and 2.10→2.11, 1.1→2.2 and 2.10→2.14, 1.3→2.3 and 2.12→2.15, and 1.3→2.4 and 2.12→2.13 (Scheme 2 and 3 and Table 1). The first reaction of each pair represents the linear growth of the polymer chain while the second one is the corresponding branching reaction. As seen from the Table 1, in the gas phase, linear propagation is always thermodynamically favoured compared to hyperbranched propagation, due to steric hindrance. A similar situation holds (with one exception for 1.1→2.2 and 2.10→2.14 reactions) for activation energies, in which case a more crowded transition state results in higher activation energies for the formation of branched structures. The difference, however, is not as large as for reaction energies resulting from the "looser" structure of transition states compared to stable molecules. When solvation is taken into account, the kinetic preference for forming a linear structure rather than a branched one becomes clearer than in the gas phase. On the other hand, the solvation reverses the energy difference between the linear and branched structures in the case of secondary alkoxide attack (2.10→2.11, Figure 2), making branching thermodynamically more favourable than linear growth. Therefore, in the case of linear growth, the product of primary alkoxide attack is thermodynamically preferred, while for the branching reaction, the attack of a secondary alkoxide produces a more stable product. This situation favours branching, because according to the modelling data, linear growth produces mainly secondary hydroxyl groups that cause an effective branching reaction. The theoretical work of Muller et al., based on a mechanistic model for AB₂ polymerisation assuming equal reactivities for A and B groups and neglecting solvation,¹¹⁹ predicted that the degree of branching (DB) goes beyond the random polymerisation value of 0.5 only when glycidol is being added slowly to the initiator. It seems careful consideration of the solvation effect, the different reactivity of secondary and primary hydroxyl groups, and how the reactivity depends of the molecular size, is of importance to gain better insight into the mechanism of hyperbranching polymerisation of glycidol. According to our data, glycidol should produce a hyperbranched polymer with DB > 0.5 even in batch polymerisation processes.

Conclusions

Modern molecular modelling techniques allow us to describe the hyperbranched polymerisation of glycidol at a good theoretical level and to gain a better understanding of this process. The results of calculations agree well with experimental data, provided that thermodynamically

controlled polymerisation takes place. This suggestion is very reasonable taking into account the long reaction times (12 h) and high temperature (95 °C) of the polymerisation process.^[1] The attack on the unsubstituted end of the oxirane ring is preferred in all steps except the very first where the 1,2 structure was found to be more stable and easy to form. All other things being equal, the primary alkoxide attack gives more stable products than the attack of secondary one in case of linear growth. On the other hand, the branching reaction produces a more stable product when attack of the secondary alkoxide occurs. The E_a 's of proton transfer were found to be much lower than these of propagation, consistent with effective branching formation occurring during polymerisation. It seems that the formation of medium-sized rings is not an important side reaction.

Acknowledgment: This work was supported by grant 32560-E from CONACyT. We also appreciate financial support of the Mexican Petroleum Institute.

Received: March 1, 2001

Revised: June 15, 2001

- [1] P. Flory, *Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718.
 [2] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt *Macromolecules* **1999**, *32*, 4240.
 [3] R. Haag, J. Stumbè, A. Sunder, H. Frey, A. Hebel, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8158.
 [4] A. Sunder, R. Mülhaupt, R. Haag, H. Frey, *Macromolecules* **2000**, *33*, 253.
 [5] S. Sandler, F. Berg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1966**, *4*, 1253.
 [6] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA 1998.
 [7] G. Petersson, T. Tensfeldt, J. A. Montgomery Jr., *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6091.
 [8] A. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
 [9] J. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.
 [10] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
 [11] J. Foresman, T. Keith, K. Wiberg, J. Snoonian, M. Frisch *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098.
 [12] D. R. Lide, Ed., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 78th Edition, CRS Press, New York 1997-1998.
 [13] S. Inoue, I. Tsukuma, M. Kawaguchi, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1967**, *103*, 151.
 [14] Z. Jedlinski, J. Kasperczyk, A. Dworak, B. Matuszewska, *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 587.
 [15] M. Sepulchre, A. Kassamaly, M. Moreau, N. Spassky, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2485.
 [16] V. Ostrovskii, V. Khodzhemirov, V. Barkova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1970**, *191*, 1095; *Chem. Abstr.* **1970**, *73*, 35921.
 [17] Z. Jedlinski, J. Kasperczyk, A. Dworak, *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 899.
 [18] R. Yamdagni, P. Kébarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3504.
 [19] W. Radke, G. Litvinenko, A. Müller, *Macromolecules* **1998**, *31* 239.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

The Glaser reaction mechanism. A DFT study

Lioudmila Fomina, Blanca Vazquez, Ekaterina Tkatchouk and Serguei Fomine*

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360 CU, Coyoacán, Mexico DF 04510, Mexico

Received 22 April 2002; accepted 13 June 2002

Abstract—A detailed mechanism for the Hey modification of the Glaser oxidative coupling of terminal acetylenes has been formulated based on DFT calculations. The mechanism includes Cu(I)/Cu(II)/Cu(II)/Cu(I) catalytic cycle and explains the dioxygen molecule activation mechanism by Cu(I) species to give water molecule as final product of dioxygen reduction. The key step of the reaction mechanism is the oxidation of Cu acetylide by molecular oxygen to form dicopper-dioxo complex with $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2)]^{2+}$ core. Relatively low activation energies found for the reaction steps support the viability of the formulated mechanism. © 2002 Published by Elsevier Science Ltd.

1. Introduction

The Glaser reaction was discovered more than 100 years ago by Glaser¹ when copper phenylacetylide was oxidized to diphenyl diacetylene by air in ethanol solution of ammonia (Fig. 1). Since then the Glaser reaction and its modifications have widely been used to synthesize various symmetrical and unsymmetrical diacetylenes, diacetylene-containing polymers, and macrocycles. A comprehensive review of the Glaser reaction scope, techniques and limitations can be found in Ref. 2. The Glaser oxidative coupling reaction is one of the few C–C bond forming reaction which takes place under very mild conditions in aqueous solutions and in the presence of oxygen, thus resembling enzymatic reactions. Many modifications and improvements have been introduced since the Glaser reaction was discovered in 1869. Hydrogen peroxide, potassium permanganate, potassium ferrocyanide, iodine or Cu(II) can be used instead of oxygen as oxidants.² The use of organic solvents (pyridine and cyclohexylamine) in the presence of catalytic amount of CuCl^{3,4} allows one to avoid the isolation of copper acetylide during the reaction. On the other hand making use of *N,N,N,N*-tetramethylethylenediamine–CuCl complex the Glaser reaction can be carried out in almost any organic solvent with high yield.^{5,6}

In spite of the fact that the Glaser type reactions have widely been used in preparative chemistry, the mechanism of this reaction is not completely understood. The most recent mechanism postulated for the Glaser condensation is one considering Cu(II) acting as oxidant.⁷ Although this mechanism takes into account such experimental observations as the second order reaction for alkynes and discards

the radical mechanism, it is unable to describe the Glaser reaction involving molecular oxygen as oxidizing agent. Where the interplay between Cu complexes with different oxidation levels is of importance. When using molecular oxygen as oxidant for the Glaser condensation, Cu–O₂ intermediated should play an important role which is not reflected in the proposed mechanism. It has been recently shown that molecular oxygen forms adducts with Cu(I) supported by tertiary amines⁸ which might be the intermediates in the Glaser reaction of this type (Scheme 1). From this point of view the Glaser condensation is one more example of binding and activation of dioxygen by copper ions which is important in numerous and diverse biological and catalytic processes.⁹ The establishing of detailed mechanism of the Glaser condensation in the presence of molecular oxygen could be an important step toward the understanding of action of copper enzymes.

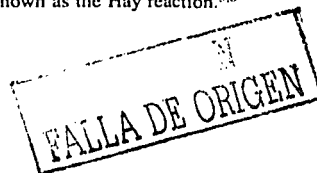
This paper describes a computational study of the Glaser oxidative coupling reaction trying to take into account the most important experimental observations.

1. The presence of amine is indispensable for the reaction to occur²
2. Copper acetylides produce diacetylenes when oxidized by molecular oxygen²
3. The reaction often takes place at room temperature that implies low activation energies for each step of condensation.

The oxidative coupling of acetylene in acetone media in the presence of catalytical amounts of *N,N,N,N*-tetraethylethylenediamine (TMEDA)–Cu(I) complex and molecular oxygen as oxidant was chosen as model reaction. This modification of Glaser condensation is known as the Hay reaction.^{5,6}

Keywords: Glaser reaction; density functional theory; dioxygen activation; diacetylene.

* Corresponding author; e-mail: fomine@servidor.unam.mx



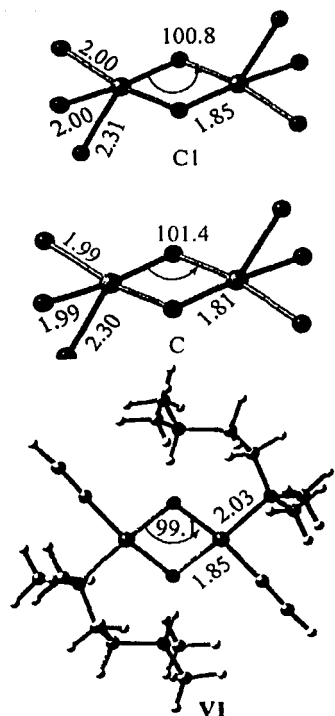
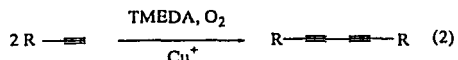


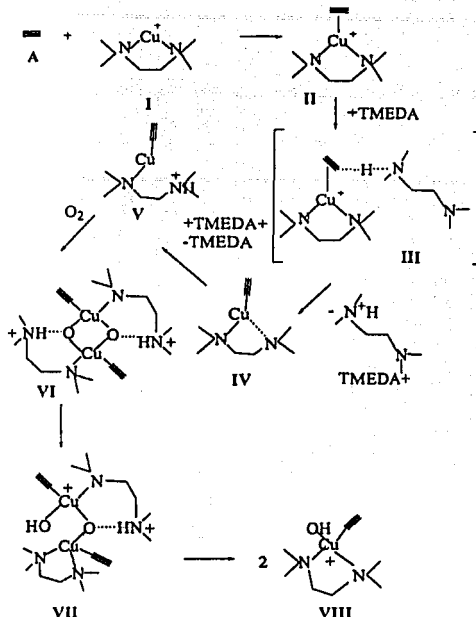
Figure 1. Experimental (C) and calculated at B3LYP/LACVP level (C1) geometries and selected distances and angles of copper coordination sphere for $[(L)^2-d_{11}-Cu)_2(\mu-O)_2](SbF_6)_2$; $(L)^2-d_{11}$ = 1,4,7-tribenzyl-1,4,7-triazacyclononane complex. Geometry and selected distances of complex VI optimized at B3LYP/LACVP level.

2. Computational details

All calculation were carried out with Jaguar v 4.1 program.¹⁰ The geometry optimizations were run at B3LYP/LACVP level of theory.^{11–14} LACVP basis set uses standard 6-31G basis set for the first and second row elements and LAC pseudopotential for core electrons of third row and heavier elements.¹⁵ Restricted formalism was used to treat closed shell systems while for the open shell molecules unrestricted method was applied. The energy evaluation of each intermediate was carried out at B3LYP/LACVP(d,p) level of theory.



Scheme 1. The Glaser reaction (1) and the Hey modification of the Glaser reaction (2).



Scheme 2. Initial steps of the Glaser reaction mechanism.

Each stationary point was characterized by frequency calculations to ensure that a minimum (no imaginary modes) or a transition state (1 imaginary mode) is located. The Poisson–Boltzman solver^{16,17} implemented in Jaguar v 4.1 was used to calculate the solvation effects on the studied molecules at B3LYP/LACVP(d,p) level of theory.

To estimate the applicability of B3LYP/LACVP level of theory to the modeling of the Glaser condensation the geometry of cationic portion of $[(L)^2-d_{11}-Cu)_2(\mu-O)_2](SbF_6)_2$ ($(L)^2-d_{11}$ = 1,4,7-tribenzyl-1,4,7-triazacyclononane) was optimized and the obtained geometry was compared with X-ray data for this complex.⁹ Fig. 1 shows a view of the copper coordination sphere for B3LYP/LACVP optimized structure (C1) and the structure obtained from X-ray diffraction data (C). As can be seen from the figure B3LYP/LACVP model reproduces bond lengths and bond angles within 0.04 Å and 1°, respectively. Therefore, all optimization were carried out at B3LYP/LACVP level. Additional tests have been implemented to verify the influence of solution reoptimization and the effect of the incorporation of d functions during the optimization on the reaction energies. Thus, complexes II and IV (Scheme 2) have been optimized at B3LYP/LACVP(d) level both in gas phase and in solution. The gas phase and solution reaction energies were found to be of 25.0 and 1.5 kcal/mol showing difference of 0.9 and 0.0 kcal/mol with B3LYP/LACVP(d,p)//B3LYP/LACVP model which is well within the error showed by B3LYP/6-31G(d) model (Table 1).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Table 1. Total electronic energies (E_e), solvation energies (E_s), NPA charges at selected atoms, Cu–O bond lengths, in studied reaction intermediates at B3LYP/LACVP(d,p)/B3LYP/LACVP level of theory, in Hartree

Molecule	E_e	E_s	Cu–O bond length (Å)	NPA charge		
				Cu	O	C(sp) ^a
A	-77.327794	-0.005788	-	-	-	-
I	-543.743326	-0.076955	-	0.83	-	-
II	-621.123153	-0.071090	-	0.91	-	-
III	-968.882403	-0.062260	-	0.77	-	-0.60
IV	-620.698562	-0.023399	-	0.63	-	-0.54
V	-621.089132	-0.087885	-	0.67	-	-0.67
VI	-1392.443246	-0.215396	1.85, 1.86	1.24, 1.24	-0.95, -0.95	-0.45, -0.45
O ₂	-150.310525	0.000023	-	-	0.00	-
VII	-1392.442750	-0.219943	1.89, 1.89, 1.85	1.25, 1.25	-0.96, -0.95	-0.45, -0.39
VIII	-696.257142	-0.079500	1.81	1.22	-0.91	-0.43
IX	-1392.426766	-0.215788	1.86, 1.83	1.20	-0.99, -0.95	-0.36, -0.37
X	-619.560199	-0.081375	1.78	1.18	-1.11	-
DA	-153.480980	-0.005801	-	-	-	-0.11
XI	-696.898965	-0.079249	1.84	1.18	-1.14	-
XII	-696.879707	-0.079847	1.97	1.22	-1.09	-0.58
XIII	-696.911060	-0.082678	2.10	1.18	-1.03	-0.56
XIV	-1393.755213	-0.217638	2.34, 2.34	1.05, 1.05	-1.03	-0.49, -0.48
XV	-620.209249	-0.076851	1.99	0.78	-1.05	-
H ₂ O	-76.417371	-0.013304	-	-	-1.02	-
TMDA	-347.756752	-0.006481	-	-	-	-
TMDA+	-348.142995	-0.090195	-	-	-	-

^a Not linked to hydrogen.

3. Results and discussion

It is known that in the presence of ammonia CuCl forms $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ions in aqueous media.¹⁸ Similar situation holds for TMEDA which is much more powerful complexation agent compared to ammonia forming $\text{Cu}(\text{TMEDA})^+$ ions in organic solvents. According to the latest mechanism proposed for the Glaser condensation the first step of this reaction is complexation of acetylene (A) with complex I ion leading to the formation of complex II (Scheme 2). As can be seen from the Table 2 this process is exothermic both in gas phase and in solution and occurs with no activation energy. The complexation increases the acidity of acetylenic protons as can be judged from the increase of NPA charge at acetylenic proton from 0.27 in acetylene to 0.31 in complex II. The complexation facilitates the acetylenic proton abstraction. This reaction can be either intra- or intermolecular. In the first case the proton is abstracted by dimethylamine group of complex II, while the second route involves the proton abstraction by

another TMEDA molecule in solution. Both reaction routes have been studied and the intermolecular proton transfer was found to be more favorable kinetically and thermodynamically. As seen from Table 2 this reaction is only slightly endothermic. Solvation is an important factor favoring the formation of acetylide (IV) due to the energy gain occurring when TMEDA+ cation is solvated. The activation energy in solution was found to be only 8.0 kcal/mol, allowing for the reaction to occur at room temperature (Table 2). An alternative intramolecular proton transfer showed activation energy of 27.8 kcal/mol under the same conditions and has been discarded. Fig. 2 shows structures and selected bond lengths for the located transition states.

The next step postulated for the Glaser condensation is the formation of dicopper-dioxo complex with $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2)]^{2+}$ core from acetylide IV and molecular oxygen. Complexes with $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2)]^{2+}$ core, have recently been prepared and characterized.⁸ They can be obtained by the reaction of molecular oxygen with Cu(I) supported by tertiary amines in organic solvents, conditions very similar to those used in the Hey modification of Glaser condensation. As the matter of fact, first Cu(II) $\text{Cu}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-O}_2)^{2+}$ type of complex is formed where O–O bond is only partially cleaved. However, as follows from high level theoretical calculations these two types of complexes are very nearly in energy and the energetic barrier to their interconversion, if one exists, small.¹⁹ According to the modeling data the formation of dicopper-dioxo complex from acetylide IV and dioxygen is rather endothermic in solution (24.1 kcal/mol) which makes this reaction difficult to occur at room temperature. The calculations show that the formation of dicopper-dioxo complex is much more favorable when protonated complex V and molecular oxygen are reacted to give complex VI due to additional stabilization coming from hydrogen bonding and solvation of charged species (Table 2). Protonated complex V can easily be formed by proton exchange

Table 2. Reaction energetics (in kcal/mol)

Reaction	Gas phase		Acetone	
	ΔE	E_a^*	ΔE	E_a^*
I+A=II	-32.7	-	-25.4	-
II+TMDA=IV+TMDA+	24.1	-1.6	1.5	8.0
IV+TMDA+=V+TMDA	-2.7	-	9.3	-
2V+O ₂ =VI	28.6	-	3.7	-
VI=VII	0.3	-	-2.6	-
VII=2VIII	-44.9	-	-6.7	-
2VIII=DA+2X	-54.6	54.9	-60.6	19.3
X+A=XI	-6.9	-	-1.9	-
XI=XIII	-7.6	12.1	-9.8	11.7
2XIII=2XV+DA	-48.5	42.0	-44.8	9.2
XV=I+H ₂ O	30.5	-	22.1	-

^a Activation energies.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

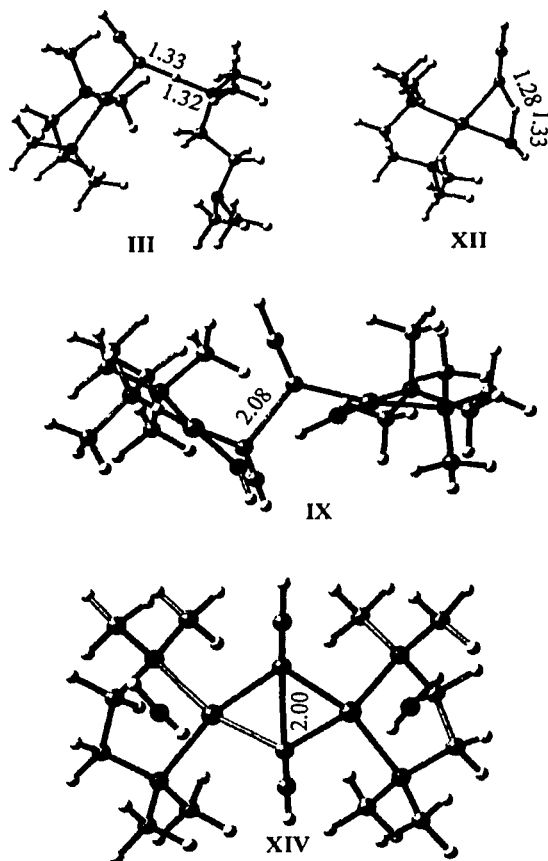


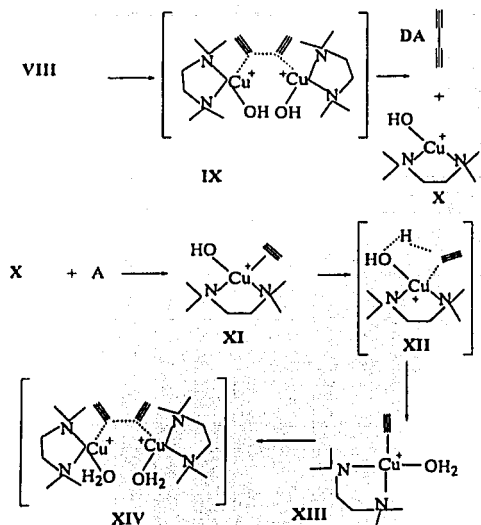
Figure 2. Geometry and selected distances of transition states located at B3LYP/LACVP level for the elemental steps of the Glaser reaction.

between TMEDA+ and IV (Scheme 2). The relaxed potential energy scan for this process carried out at B3LYP/LACVP level does not show any activation energy for this process. This reaction is slightly endothermic in solution (9.3 kcal/mol) not excessively, however, to make it impossible. Moreover, the viability of this step is supported by the fact of preparation and characterization of similar complexes.

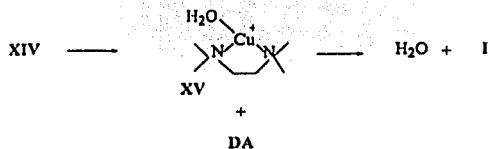
The process of complex VI formation represents the oxidation of Cu(I). The valence state assigned to synthesized bis(oxo) complexes on the basis of structural characteristics and estimated through a bond valence sum (BVS) analysis is III.²⁰ When comparing the structural characteristics such as Cu–N and C–O bond lengths of complex VI with these found for C1 (Fig. 1) one can see their similarity thus confirming the valence state III for this complex. The NPA analysis performed for the studied intermediates clearly shows that the formation of complex

VI is a redox reaction where Cu is oxidized (NPA charge at Cu atom increases from 0.67 for V to 1.24 for VI) while dioxygen is reduced as can be seen from the NPA charges at oxygen atoms of -0.95 . The O–O bond length increases to 2.40 Å showing that the formation of intermediate VI represents the activation of oxygen molecule. The hypothesis of valence variation Cu(I)/Cu(III) has already been formulated for a wide range of copper-catalysed reactions,²¹ in particular, for acetylenic coupling.²²

The transformations of VI to VII and VII to VIII are exothermic in solution showing ΔE of -2.6 and -6.7 kcal/mol, respectively. Reactions VI=VII and VII=VIII involve proton transfer to oxygen atom with simultaneous Cu–N bond formation and the cleavage of one of Cu–O bond. (Scheme 2). The proton transfer can be either intramolecular or TMEDA mediated intermolecular process similar to that postulated for II–IV–V transformation. Taking into account that there are intramolecular



Scheme 3. Intermediate steps of the Glaser reaction mechanism.



Scheme 4. Final steps of the Glaser reaction mechanism.

hydrogen bonding in complexes VI and VII, it is reasonably to suggest intramolecular proton transfer mechanism. Unfortunately, we were unable to locate transition states either for VI–VII or for VII–VIII reactions. It seems that each of the reactions is a complex one involving several separate steps such as proton transfer, Cu–O bond cleavage

and N–Cu bond formation with different transition states for each of them.

The next step of the proposed mechanism is the transformation of two molecules of complex VIII to a molecule of diacetylene (DA) and two molecules of paramagnetic Cu(II) mononuclear complex (X) (Scheme 3). This reaction is highly exothermic (Table 2) and shows activation energy of 19.3 kcal/mol in solution. The driving force of this transformation is the oxidation of acetylene carbon from formal oxidation state –1 in VII to formal oxidation state 0 in DA, transforming Cu(III) to Cu(II). Once formed, the intermediate X reacts with another molecule of acetylene giving complex XI. This is an exothermic reaction both in the solution and the gas phase. Similar to II the complexation increases the acidity of acetylenic proton (NPA charges increases from 0.27 in acetylene to 0.31 in XI) facilitating the proton transfer to OH anion of XI. The transformation XI=III is thermodynamically more favorable compared to II=IV. This fact is certainly due to the difference in base strength of proton acceptor which is a tertiary amine in case of II and hydroxide ion in XII. According to the calculations the proton transfer is easy to occur since this reaction is exothermic with low activation energy (12.1 and 11.7 kcal/mol in gas phase and in solution, respectively). Two acetylide XIII molecules form another molecule of diacetylene and two molecules of Cu(I) complex XV (Scheme 4). Similarly to 2VIII=DA+2X reaction this reaction is highly exothermic (Table 2). The driving force of this reaction is the oxidation of acetylide carbon from –1 in acetylide to 0 in diacetylene by Cu(II) of complex XIII producing Cu(I) in complex XV. The activation energy of this transformation is high in gas phase (40.0 kcal/mol) but reduces greatly by in solution to 9.2 (kcal/mol). One can note the difference between two similar reactions 2VIII=DA+2X and 2XIII=DA+2XV (Table 2) leading to the formation of diacetylene molecules. The first one is significantly more exothermic than the second. Such a difference is due to the difference between standard potentials of Cu(III)+e=Cu(II) and Cu(II)+e=Cu(I) reactions. Cu(III) is much stronger oxidant compared to Cu(II). Depending on nature of the ligand the standard potential for Cu(III)+e=Cu(II) process is –0.45–(–1.02 V),¹⁸ while for Cu(II)+e=Cu(I) one the standard potential is

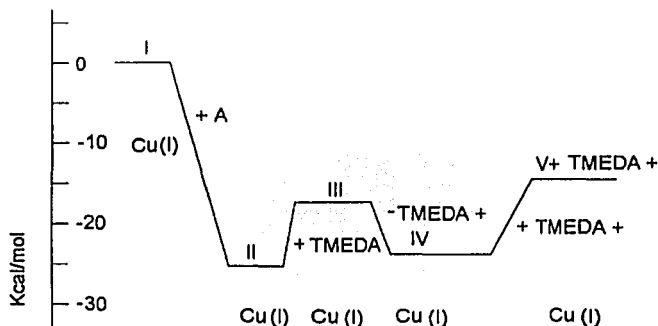


Figure 3. Energy profile for initial steps of Glaser reaction indicating valence states of copper atoms.

TIENES CON
FALLA DE ORIGEN

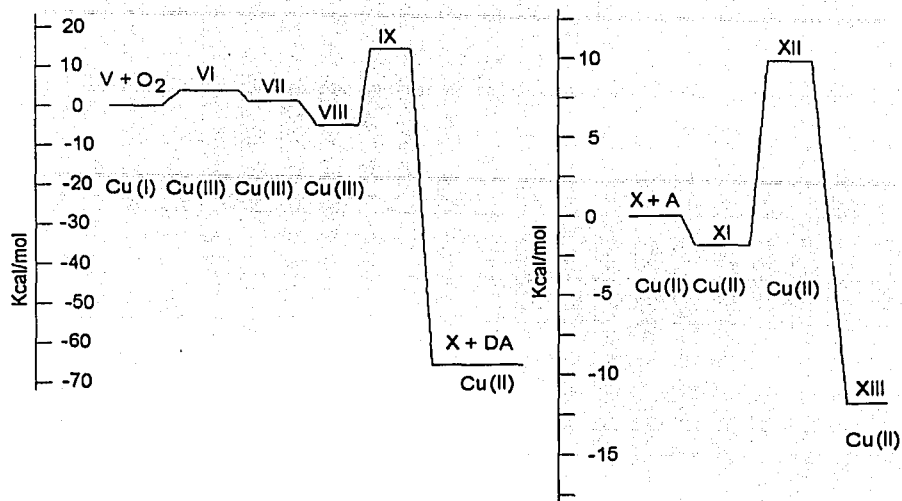


Figure 4. Energy profile for intermediate steps of Glaser reaction indicating valence states of copper atoms.

–0.153 V.¹⁸ Since the reaction $2\text{VIII}=\text{DA}+2\text{X}$ represents the transformation of Cu(III) to Cu(II) and the reaction $2\text{XIII}=\text{DA}+\text{XV}$ is the transformation of Cu(II) to Cu(I) the first one is much more exothermic. Figs. 3–5 show energy profiles for different steps of Glaser reaction mechanism.

The dissociation of complex XV to water and complex I completes the catalytic cycle. This reaction requires

according to the calculations 22.1 kcal/mol when solvation is taken into account.

4. Conclusions

A detailed mechanism for the Hay modification of the Glaser reaction has been formulated based on DFT study.

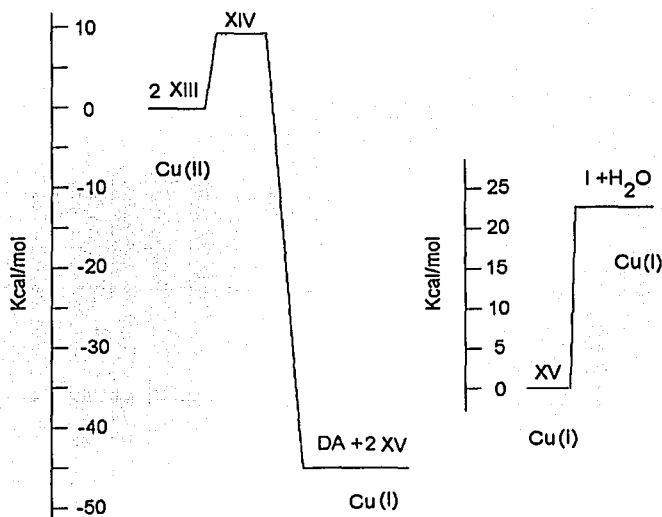


Figure 5. Energy profile for final steps of Glaser reaction indicating valence states of copper atoms.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

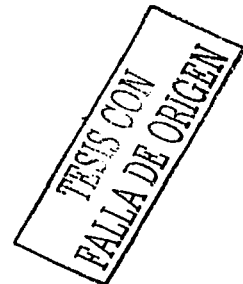
The mechanism involves Cu(I)/Cu(III)/Cu(II)/Cu(I) catalytic cycle for this transformation. The key step for this reaction is the dioxygen activation occurring on the complexation of two molecules of acetylide **V** with molecular oxygen giving Cu(III) complex **VI**. The viability of this mechanism is supported by the fact of isolation and characterization of Cu(II) complexes similar to **VI** formed under the conditions of the Glaser coupling. The activation energies found for this mechanism are moderate, thus allowing for the reaction to occur at room temperature.

Acknowledgments

This work was supported by a grant from CONACyT under contract 32560E.

References

1. Glaser, C. *Chemische Berichte* 1869, 2, 422.
2. *Chemistry of Acetylenes*; Gunter, H. V., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1969; pp 597–647 and references therein.
3. Meister, H.; Franke, W. US Patent 2796442, 1957.
4. Stansbury, H. A.; Proops, W. R. *J. Org. Chem.* 1962, 27, 320.
5. Hay, A. S. *J. Org. Chem.* 1960, 25, 2928.
6. Hay, A. S. *J. Org. Chem.* 1962, 27, 3320.
7. Bohlmann, F.; Schoenowsky, H.; Inhoffen, E.; Grau, G. *Chemische Berichte* 1964, 97, 794.
8. Wieghardt, K.; Chaudhury, P. *Prog. Inorg. Chem.* 1988, 35, 329.
9. Tolman, W. B. *Acc. Chem. Res.* 1997, 30, 227.
10. *Jaguar 4.1*; Schrodinger, Inc.: Portland, Oregon, 2000.
11. Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*; McGraw-Hill: New York, 1974; Vol. 4.
12. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200.
13. Becke, A. D. *Phys. Rev.* 1988, 38, 3098.
14. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
15. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270.
16. Tannor, D. J.; Marten, B.; Murphy, R.; Friesner, R. A.; Sitkoff, D.; Nicholls, A.; Ringnalda, M.; Goddard, III, W. A.; Honig, B. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 11875.
17. Marten, B.; Kim, K.; Cortis, C.; Friesner, R. A.; Murphy, R. B.; Ringnalda, M. N.; Sitkoff, D.; Honig, B. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 11775.
18. Cotton, A. F.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; 5th ed. Wiley: New York, 1988; pp 755–775.
19. Cramer, C. J.; Smith, B. A.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11283.
20. Mahapatra, S.; Halfen, J. A.; Wilkinson, E. C.; Pan, G.; Wang, X.; Young, Jr. V. G.; Cramer, C. J.; Que, Jr., L.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11555.
21. (a) Villafranca, J. J. In *Copper Proteins*. Spiro, T. G., Ed.; Wiley: New York, 1981; pp 264–289. (b) Capdevielle, P.; Baranne-Lafont, J.; Sparfel, D.; Cuong, N. K.; Maumy, M. *J. Mol. Catal.* 1988, 47, 59–66. (c) Re'glier, M.; Amadeu, E.; Tadayoni, R.; Waegell, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 447–450. (d) Capdevielle, P.; Sparfel, D.; Baranne-Lafont, J.; Cuong, N. K.; Maumy, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 565–566. (e) Reinaud, O.; Capdevielle, P.; Maumy, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 566–568. (f) Capdevielle, P.; Maumy, M. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 3831–3834. (g) Reddy, K. V.; Jin, S.-J.; Arora, P. K.; Sfeir, D. S.; Maloney, S. C. F.; Urbach, F. L.; Sayre, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2332–2340, and references cited therein. (h) Itoh, S.; Kondo, T.; Komatsu, M.; Ohshiro, Y.; Li, C.; Kanehisa, N.; Kai, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 4714–4715. (i) Chan, S. I.; Nguyen, H.-H. T.; Shiemke, A. K.; Lidstrom, M. E. In *Bioinorganic Chemistry of Copper*; Karlin, K. D., Tyekla'r, Z., Eds.; Chapman and Hall: New York, 1993; pp 184–195. (j) Ogura, T.; Hirota, S.; Proshlyakov, D. A.; Shinzawa-Itoh, K.; Yoshikawa, S.; Kitagawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 5443–5449.
22. Levisalles, J. Conference Soc. Chim. France, Paris, 1968.



Referencias.

1. G. Newkome, C. Moorefield, F. Vögtle, Dendritic molecules, VCH Publishers, Weinheim Germany, 2-12, **(1996)**.
2. Young H. Kim, Journal of Polymer Science: Part. A.: Polymer Chemistry, **36**, 1685 – 1698, **(1998)** .
3. University of South Florida .- Center for Molecular Design & Recognition, , <http://dendrimers.cas.usf.edu>
4. Joan W.J. Knapen, Alexander W. Van der Made, Janine C, de Wilde, Plet W. N.M. Van Leeuwen, Peter Wijkens, David M. Grove & Gerard Van Koten, Nature, **372**, 659 – 663 , **(1994)**.
5. K. Inoue, Progress in Polymer Science, **25**, 453 – 571, **(2000)** .
6. Universidad de Alcala.- Departamento de Química Inorgánica, Copyright 1998-1999 Grupos de metalodendrimeros , 1-3, **(2001)** .
<http://www2.uah.es/inorg/metalodendrimeros/dendrimeros.htm>
7. Knapen JWJ, Van der Made AW, de Wilde JC, Van Leeuwen PWNM, Wijkens P, Grove DM, Van Koten G., Nature , 372-659, **(1994)** .
8. Ottaviani MF, Turro C, Turro NJ, Bossmann SH, Tomalia DA, Journal Physics Chemistry , **100** , 13, **(1996)** .
9. Krassimir Vassilev, Warren T. Ford, Journal of Polymer-Science: Part. A: Polymer Chemistry, **37**, 2727 – 2736, **(1999)** .
10. Donald A. Tomalia, Jean M.J. Fréchet, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **40** , 2719-2728 , **(2002)** .
11. Michael Freemantle, Chemical and Engineering News, **6**, 37- 39, **(1999)**.
12. Pascal Viville, Alain Deffeux, Michel Schappacher, Philippe Leclère, Jean-Luc Brédas and Roberto Lazzaroni, Macromolecular Symposium, **166**, 243-256, **(2001)** .
13. S. Campagna, A. Giannetto, S. Serroni, G. Denti, S. Trusso, F. Mallamace, and N. Micali, Journal American Chemical. Society, **117**, 1754, **(1995)**.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

14. P.J. Flory, Journal of the American Chemical Society, **63**, 3096, (1941) .
15. P.J. Flory, Journal of the American Chemical Society, **64**, 132, (1942) .
16. K.L. Wooley, C. J. Hawker, J.M. Pochan, and J.M.J. Frechet, Macromolecules, **26**, 1514, (1993).
17. S.E. Striba, H. Frey, R. Haag, Angewandte Chemie International Edition, **41**, 8, 1329-1334, (2002) .
18. D. A. Tomalia, D.M. Hedstrand, and M.S. Ferrito, Macromolecules, **24**, 1435, (1991).
19. D.A. Tomalia, D.R. Swanson, and D.M. Hedstrand, Polymers Preparation, **33**, 180 (1992).
20. M. Gauthier and M. Mollier, Macromolecules, **24**, 4548 , (1991).
21. P.J:Flory, Journal of the American Chemical Society, **74**, 2718, (1952) .
22. Y.H. Kim, U.S. Pat. 4857630 , (1987).
23. Christopher J.G. Plummer, Laszlo Garamszegi, Yves Leterrier, Marlene Rodlert, and Jan Anders E. Manson, Chem Mater, **14**, 486-488, (2002).
24. Alexander Sunder, Johannes Heinemann, and Holger Frey, Chemical European. J., **6**, 14, 2499-2506, (2000).
25. <http://dendrimers.cas.usf.edu/Research/index.php3>
26. Lescanec,R. and Muthukumar, M, Macromolecules, **23**, 4268, (1990) .
27. Mansfiel, M. And Klushin, L, Macromolecules, **26**, 4262, (1993) .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

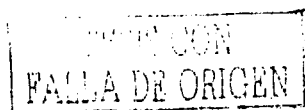
28. Welch, P. and Muthukumar, M, *Macromolecules*, **31**, 5892, (1998) .
29. Wooley, K. et al, *Journal of the American Chemical Society*, **119**, 53, (1997) .
30. Gorman, C. et al, *Macromolecules*, **31**, 815, (1998) .
31. Bosman, A. W. , Janssen, H. M., and Meijer, E. W, *Chemical Review*, 1665-1688, (1999) .
32. Rainer Haag, Alexander Sunder, André Hebel, and Sebastian Roller, *Journal of Combinatorial Chemistry*, **4**, 112-119, (2002) .
33. Wooley, K.L., Hawker, C.J. and Frechet, J. M, *Pure and Applied Chemistry*, 1627-1645, (1994) .
34. Craig J. Hawker, David Mecerreyes, Edmund Elce, Julian Dao, James L. Hedrick, Ibrahim Barakat, Phillippe Dubois, Robert Jérôme, Willi Volksen *Macromolecular Chemistry and Physics*, **198**, 1, Pages: 155-166, (1997).
35. Moorefield CN, Newkome GR, Greenwisch, CT: JAI Press, **1** , **1**, (1994)
36. Alexander Sunder, Rolf Mülhaupt, Rainer Haag, and Holger Frey, *Advanced Materials*, **12**, 3 , 235-239, (2000).
37. Fréchet y Hawker, *Journal of the American Chemical Society*, **113**, 4583, (1991) .
38. H. Frey and D. Hölter , *Acta Polymerica*, **50**, 67-76, (1999) .
39. K. Inoue, *Progress in Polymer. Science* , **25** , 453 – 571, (2000).
40. A. Sunder, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecular Symposium*, **153**, 187-196, (2000) .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

41. Hawker, C. and Fréchet, Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 1010, (1990) .
42. Tomalia D. et al , Polymer Journal. (Tokio), 17, 117, (1985) .
43. Newkome , G., Journal of Organic Chemistry , 50, 2003, (1985) .
44. D.A. Tomalia, H. Backer, J. Dewald, Macromolecules, 19, 2466, (1986).
45. Mathews OA, Shipway AN. Stoddart JF, Progress in Polymer Science , 23, 1, (1998).
46. Roovers J., Comanita B., Advances in Polymer Science , 142, 180, (1999)
47. Tomalia DA, Durst HD, Topics in Current Chemistry , 165, 193, (1993) .
48. Zeng F, Zimmerman SC, Chemical Reviews, 97, 1681, (1997) .
49. Flory, P, Journal of the American Chemical Society, 74, 2718, (1952) .
50. Kim, Y. H. , Webster, O. W. , Polymeric Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 29, 310, (1988) .
51. Fréchet J.M. et al, Science, 269, 1080, (1995) .
52. Suzuki, M. Saegusa, T, Macromolecules, 25, 7071, (1992) .
53. Sunder, A. Frey, H, Macromolecules, 32, 4240, (1999) .
54. Sunder H. Frey R. Mülhaupt, Macromolecular Symposium, 153, 187-196, (2000) .

55. Sandler y Berg, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **4**, 1253, (1966).
56. R. Tokar, P. Kubisa, and S. Pecz, *Macromolecules*, **27**, 320 – 322, (1994).
57. Schröder, Müller, Arndt, *Polymer Characterization – Hanser Publishers*, Munich Vienna, New York, (1982).
58. <http://www.dendritech.com/pamam.html>
59. <http://www.dendritech.com/applications.html>
60. G. Eric Oosterom, Joost N. H. Reek, Paul C. J. Kamer, and Piet W. N. M. Van Leeuwen, *Angewandte Chemie International Edition*, **40**, 1828-1849, (2001).
61. Sergio Fuentes y Gabriela Díaz., *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, La ciencia para todos / 59 CFE, SEP, 9-92, (2001).
62. Donal A. Tomalia and Petar R. Dvornic, *Nature*, **372**, 617-618, (1994).
63. Robert Thornton Morris, Robert Neilson Boyd, *Química Orgánica*, Quinta edición, Addison Wesley Longman, 719-743, (1988).
64. Dagani, R. C & EN, June 3, (1996).
65. Knapen J. W. J. et al, *Nature*, **372**, 659-663, (1994).
66. Lee J. Ford, W. and Moore, *Journal of Macromolecules*, **27**, 4632, (1994).
67. N. Brinkmann, D. Giebel, G. Iohmer, M. T. Reetz, U. Krag, *Journal Catalysis*, **183**, 163-168, (1999).

68. M.T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angewandte Chemie International Edition*, **36**, 1526-1529, (1997).
69. J.W. J. Knapen, A. W. Van der Made, J. C. De Wilde, P. W. N.M. Van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. Van Kotten, *Nature*, **372**, 659-663, (1994).
70. E. K. Van der Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron*, **54**, 12985-13011, (1998).
71. Kimihisa Yamamoto, Masayoshi Higuchi, Satoshi Shiki, Masamori Tsuruta & Hiroshi Chiba, *Nature*, **415**, 31 January, 509-511, (2002).
72. A.G. Massey, *Copper*, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Edit. Board, **3** (1965).
73. J.F. Boas, J. R. Pilbrow, *ESR of Copper in Biological systems; Biological Magnetic Resonance*, **1**, (1978)
74. A. G. Massey, *Copper*, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Edit. Board, **3**, (1965).
75. Braun, S. 150 and more basic NMR experiments, Wiley-VCH Germany, (1998).
76. Sanders, J. and Hunter, B. *Modern NMR Spectroscopy*.- Oxford Press, Great Britain, (1993).
77. Vanderberg E. , *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **23**, 915, (1985).
78. Tokar, R. Kubisa, P. Penczek, S. and Dworak, A., *Macromolecules*, **27**, 320, (1994).



79. Gaussian 98, Revisión A.3, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G.Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Milam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomeli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Peterson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortíz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martín, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
80. Becke, A. , Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics, **38**, 3098, (1998) .
81. Perdew, J. Burke, K. Wang, Y., Physical Review B: Condensed Matter **54**, 16533, (1996) .
82. V.Ostrovskii, V. Khodzhemirov, V. Barkova, Dokl. Akad,Nauk SSSR **191**, 1095, (1970) ; Chem Abstr, **73**, 35921, (1979) .
83. Hathaway, B.J. , Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1196 –1199, (1972) .
84. Lioudmila Fomina, Blanca Vázquez, Ekaterina Tkatchouk and Serguei Fomine, Tetrahedron, **58**, 6741-6747, (2002) .
85. Tolman W.B., Accounts of Chemical Research, **30**, 227, (1997) .
86. Tannor , D. J. Marten, B. Murphy, R. Friesner, R.A. Sitkoff, D. Nicholls, A. Ringnalda, M. Goddard III, W.A., Honig, B. , Journal of the American Chemical Society, **116**, 11875, (1994) .

-
87. Marten B, Kim K. Cortis C. Friesner, R.A., Murphy R.B. Ringnald, M.N. Stikoff D., Honig B. , Journal of Physical Chemistry, **100**, 11775, (1996) .
88. Cramer C. J. , Smith B.A. , Tolman W. B. , Journal of the American Chemical Society, **118**, 11283, (1996) .
89. http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/manchi/alim/trabajo4.pdf
90. Espectroscopia de absorción atómica., Luis Ximenez Herraiz, Publicaciones Analíticas , Arganda del rey (Madrid) , (1980) .
91. Chemistry of acetylenes., Edited by Heinz Cünter Viehe, Union Carbide European Research Associates, S.A. Brussels, Belgium and University of Erlanger-Nürnberg, Germany, Marcel Dekker New York , (1969) .
92. C. Glaser, Ber, **2**, 422 (1869) ; Ann; **137**, 154 (1870) .
93. Hay, A.S. , Journal of Organic Chemistry, **27** , 3320, (1962) .
94. F. Straus and L. Kollek, Ber; **59**, 1664 (1926) .
95. G. Eglinton , and A.R. Galbraith, Chem Ind. (London) , **737**, (1956) .
96. W. Chodkiewicz , P. Cadot , and S. Prevost ., Bull. Soc. Chim. France, **298**, (1958) .
97. A. L. Klebanski , I. V. Grackev, and O.M. Kuznetsova, Zh, Obshch., Khim, **27**, 2977, (1957) .
98. F. Bohlmann , H. Schoenowski , E. Inhoffen, and G. Grau, Ber., **97**, 794 (1964) .
99. Matthew F. Schlecht., Molecular Modeling on the PC, Wiley, VCH, (1998).
100. James B. Foresman and Eleen Frisch., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, - Gaussian, Inc. Pittsgrugh, PA, Second Edition, (1996).