

00573

2

UNAM  
POSGRADO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y MODELADO MOLECULAR DE POLÍMEROS HIPER-  
RAMIFICADOS CON FRAGMENTOS MOLECULARES EMISORES DE LUZ.**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA  
Q. BRENDA MARÍA. PORTA BRISEÑO



Ciencias  
Químicas

TUTOR: Dra. Lioudmila Fomina

AÑO: 2003

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## AGRADECIMIENTOS

A mi tutora, Dra. Liudmila Fomina, por su guía y apoyo para completar esta etapa de mi educación.

Al lugar donde se realizó esta tesis, el Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM), por sus instalaciones y por su gente.

Al CONACYT por el apoyo económico para realizar este trabajo.

A los miembros del jurado por ayudar a que este trabajo sea mejor.

A Carmen Vázquez Ramos, Miguel Ángel Canseco Martínez y Gerardo Cedillo Valverde por su ayuda en el análisis térmico, espectrometría UV-visible y espectroscopia RMN respectivamente.

Al Dr. Fomine por su ayuda y a todos los que trabajaron en el laboratorio de síntesis de polímeros: Patricia Ponce, Susana Hernández, Patricia García, Verónica Salas y Abraham Reyes. Por ser buenos compañeros de trabajo y por su amistad.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*Dedicatorias*

*A mis padres, Raúl Porta y Yofanda Briseño por su paciencia y cariño.*  
*A mis hermanos Adriana y Jesús por todo su apoyo.*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

---

## CONTENIDO

|   |    |
|---|----|
| Resumen   | 1  |
| Introducción                                      | 2  |
| Antecedentes                                      | 3  |
| Principios de luminiscencia                       | 19 |
| Química Computacional                             | 26 |
| Objetivos   | 41 |
| Parte Experimental                                | 42 |
| Resultados y Discusión                            | 49 |
| Conclusiones                                      | 65 |
| Anexo 1: Espectros                                | 67 |
| Anexo 2: Fotografías<br>de Reactivos y Productos. | 81 |
| Bibliografía                                      | 83 |

# RESUMEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**RESUMEN**

Debido a la naturaleza de los numerosos grupos terminales en una molécula hiper-ramificada de poliglicidol, en el presente trabajo se explora su funcionalización con moléculas emisoras de luz.

Se sintetizaron e identificaron por espectroscopia infrarroja, IR, resonancia magnética nuclear, RMN, de protón ( $^1\text{H}$ ) y de carbono ( $^{13}\text{C}$ ), cromatografía de permeación en gel, GPC, calorimetría diferencial de barrido, DSC, y análisis termogravimétrico, TGA, cuatro nuevos derivados de poliglicidol hiper-ramificado con los sustituyentes 7-hidroxicumarina, carbazol, 4-hidroxi-4'-nitroazobenceno y el macrociclo N, N'- Bis- (hexametil-ftaloil)- 1-amino- 4, 5, 8- tricarboxinaftalen- 1, 8-lactama- 4, 5-imida, cromóforos.

Así mismo, se hizo el estudio teórico de una reacción modelo entre Et-OTs y los distintos sustituyentes con nivel de teoría B3LYP/6-31G\*. De donde se observa que la funcionalización parece estar controlada por impedimentos estéricos ya que el nucleófilo mas impedido estéricamente (carbazol) muestra la conversión mas pequeña, mientras que el menos impedido estéricamente (4-hidroxi-4'-nitroazobenceno) muestra la mayor conversión.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# INTRODUCCIÓN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



---

## Introducción

La introducción de ramificaciones a materiales poliméricos se ha convertido en un tema de interés y actividad en años recientes.<sup>1</sup> Este interés se debe al deseo de posterior manipulación y /o descubrimiento de nuevas propiedades físicas o mecánicas para materiales tanto nuevos como existentes. Los ejemplos mas representativos de este tipo de polímeros hiper- ramificados son las macromoléculas dendriméricas<sup>2</sup>, que se caracterizan por tener un gran numero de puntos de ramificación que dan como resultado formas en tres dimensiones tanto en solución como en estado sólido.<sup>3</sup>

Como parte de las moléculas altamente ramificadas, las macromoléculas dendriméricas se pueden clasificar en dos diferentes familias; dendrímeros que se preparan en un proceso gradual, en varios pasos y tienen una estructura ramificada prácticamente perfecta,<sup>4</sup> y macromoléculas hiper- ramificadas preparadas en un solo paso a partir de monómeros ABn que llevan a estructuras irregulares y polidispersas.<sup>5</sup>

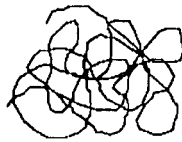
En el Instituto de Investigaciones en Materiales su estudio es de interés por las posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos por las propiedades de EL (electro luminiscencia), y NLO (óptica no lineal). Las moléculas dendriméricas tienen baja viscosidad, son mas solubles y de mayor claridad óptica debido a su estructura tridimensional amorfa. Todas estas propiedades son deseables para la fabricación de películas optoelectrónicas de alta calidad. Además, utilizando la reactividad de grupos terminales se pueden agregar más funcionalidades con propiedades ópticas.

# ANTECEDENTES

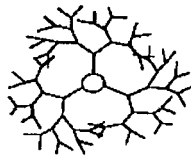
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**ANTECEDENTES*****Dendrimeros y polimeros hiper ramificados.*****Generalidades**

La ciencia de polimeros tradicionalmente se ha enfocado en polimeros lineales que actualmente se usan con frecuencia (poliestireno, PET, PVC, etc.). A finales de los años 70 se desarrolló una nueva clase de macromoléculas que promete ser útil en varios campos. Este tipo de macromoléculas se obtiene a través de muchos pasos de síntesis y purificación. Se puede comparar su forma a la de un árbol con varias ramificaciones. De manera que son llamados "dendrimeros", que proviene del griego "dendros: árbol". Presentan forma, tamaño y peso molecular bien definido que les da una ramificación regular en el espacio. Poseen propiedades únicas que difieren de aquellas propias de las macromoléculas lineales debidas a su forma globular no enredada y múltiples grupos terminales. Las nuevas propiedades de estas macromoléculas ha abierto áreas de aplicación.



Polímero Lineal  
Convencional



Polímero  
dendrimerico.

Otro tipo de macromoléculas desarrolladas en este tiempo son los polimeros hiper-ramificados. Toman algunas propiedades tanto de dendrimeros como de polimeros lineales. Han llamado mucho la atención actualmente, porque pueden ser sintetizados en un solo paso de polimerización directa de monómeros del tipo  $AB_n$ , donde  $n \geq 2$ , lo que nos permite ahorrar tiempo y dinero. Este tipo de macromoléculas presenta una ramificación menos regular y muestran polidispersidad.<sup>6</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

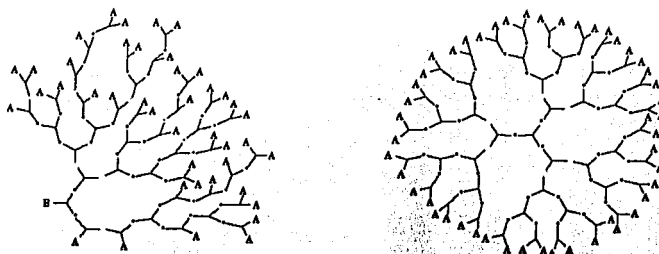


Figura 1. Estructura de un polímero hiper-ramificado y un dendrímero

Las rutas sintéticas para obtener estas macromoléculas pueden explicar algunas de sus diferencias estructurales y en propiedades.

### Dendrímeros<sup>7</sup>

La síntesis de dendrímeros es un campo de la química de polímeros definido por monómeros regulares con alto grado de ramificación que llevan a una estructura monodispersa, semejante a un árbol o a una estructura generacional. Sintetizar polímeros monodispersos demanda un alto nivel de control sintético que se logra por medio de reacciones por pasos, construyendo el dendrímero capa por capa, o una generación, a la vez.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Cada dendrúmero consiste de una molécula central (core) con una unidad dendrítica unida al sitio funcional. La molécula central es conocida como "generación 0". Cada unidad repetitiva que emane de las ramificaciones será la siguiente generación, "generación 1", "generación 2" y así sucesivamente hasta llegar a la generación terminal.

Existen dos métodos definidos para sintetizar dendrúmeros, el divergente y el convergente. 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 multiplicando esas funcionalidades a cada paso. Mientras que en el convergente, el dendrúmero se sintetiza comenzando desde la periferia y terminando en el núcleo. Es decir, se preparan precursores dendríticos para acoplarlos posteriormente dando productos monodispersos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

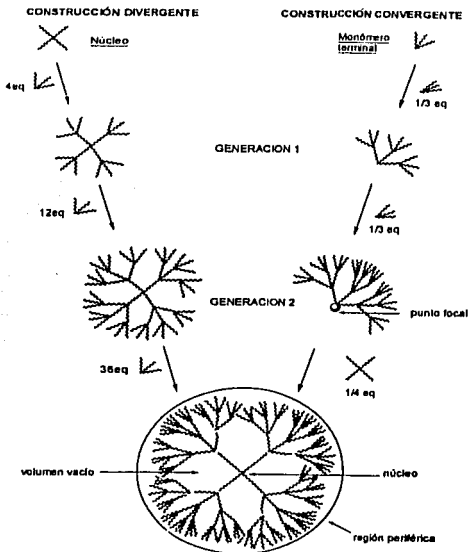


Figura 2. Representación de los protocolos convergente y divergente para la síntesis de dendrímeros.

En cualquier método la síntesis involucra procesos graduales, uniendo una generación a la última, purificando, luego cambiando grupos funcionales para proseguir con la siguiente etapa de reacción.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Este cambio de grupo funcional es necesario para prevenir polimerización desenfrenada. Este tipo de polimerización llevaría a una molécula hiper-ramificada no monodispersa, es decir a un polímero hiper-ramificado.

En el método divergente, los grupos de la periferia inicialmente son inertes o están protegidos, deben ser convertidos en especies reactivas para la siguiente etapa de la reacción. En el método convergente ocurre lo contrario, ya que las especies reactivas deben estar en el punto focal de la unidad dendrítica.

En la síntesis divergente el crecimiento está restringido a cierto límite de generaciones y conforme aumenta el peso molecular, el gran número de funcionalidades en la periferia aumenta la probabilidad de que ocurran imperfecciones en pasos subsecuentes. Por lo que se emplean excesos importantes de reactivos con los que se pretende forzar a que la reacción sea completa. Esto conlleva el problema de la remoción de dichos excedentes para evitar el crecimiento de nuevos centros.<sup>8</sup>

Debido a efectos estéricos, hacer reaccionar unidades repetitivas dendríticas lleva a moléculas con formas esféricas o globulares hasta que la aglomeración previene que se complete la reacción en una generación específica y destruye la monodispersidad de la molécula. El número de posibles generaciones se puede aumentar usando unidades espaciadoras más largas en las ramificaciones de la molécula del núcleo. La monodispersidad y la expansión esférica en el espacio de los dendrímeros lleva a una variedad de propiedades interesantes.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Polímeros hiper-ramificados.**<sup>9</sup>

A diferencia de la síntesis de polímeros dendrímericos, la síntesis de polímeros hiper-ramificados puede ser en un solo paso mediante la polimerización de un monómero tipo AB<sub>n</sub>, donde n ≥ 2, lo que conlleva pérdida de monodispersidad y poco control sobre la estructura.

Este tipo de polímeros tiene una estructura altamente ramificada, mas no perfecta. Estructuralmente se pueden distinguir tres tipos de unidades, las lineales, las terminales y las dendrímericas, que se distinguen por el número de grupos funcionales que no reaccionan por unidad monomérica.

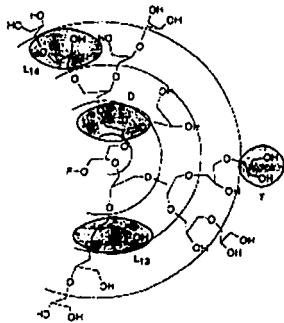


Figura 3. Estructura esquemática de poliacetal hiper-ramificado. Ejemplos de unidades terminales, dendrímericas y lineales.

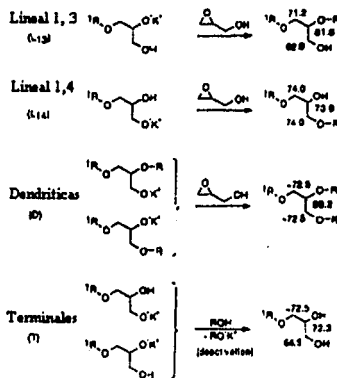


Figura 4. Formación de las distintas unidades estructurales y desplazamiento RMN de 13C (en ppm)



De acuerdo a Fréchet y Hawker<sup>10</sup>, el grado de ramificación (DB) describe que tan regular es la arquitectura de un polímero hiper-ramificado y queda descrito por:

$$DB = \frac{D+T}{D+T+L} \quad (1)$$

Donde D: unidad dendrítica; T: unidad terminal y L: unidad lineal.

Las unidades dendríticas y terminales contribuyen a una ramificación completa y perfecta del polímero mientras que las unidades lineales disminuyen el grado de ramificación. En todos los casos DB esta entre 0 y 1. Si se negaran los grupos terminales en un polímero lineal de alto peso molecular su DB sería 0, mientras que para un dendrímero perfecto DB sería 1. El grado de ramificación puede ser determinado si se puede calcular la cantidad relativa de las diferentes unidades L, T, y D.

En 1997 Frey<sup>11</sup> observó que cuando la reactividad de los grupos funcionales de un monómero AB<sub>2</sub> es la misma estadísticamente el DB en la polimerización es 0.5.

Los polímeros hiper-ramificados presentan isomerismo, cosa que 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. Así mismo 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  $AB_2$  realizados por Flory en 1952<sup>12</sup>, no fueron corroborados dadas las técnicas de separación y caracterización usadas en el momento. No fue sino hasta 1987 que el investigador Young H. Kim<sup>13</sup> reportó la primer síntesis y caracterización de polímeros hiper-ramificados. A pesar de que la determinación del peso molecular no fue reproducible, este reporte marcó la pauta para la síntesis planeada y dirigida de polímeros hiper-ramificados.

Las estrategias mas comunes para la síntesis de polímeros hiper-ramificados a partir de monómeros del tipo  $AB_n$  son: polimerización por condensación, polimerización por auto condensación vinílica y polimerización por apertura de anillo.

Los primeros en reportar el método de policondensación fueron Kim y Webster en 1988. Este tipo de polimerizaciones se puede llevar a cabo en solución por adición lenta del monómero  $AB_n$ , este tipo de polimerización afecta fuertemente el grado de ramificación y la distribución de pesos moleculares.

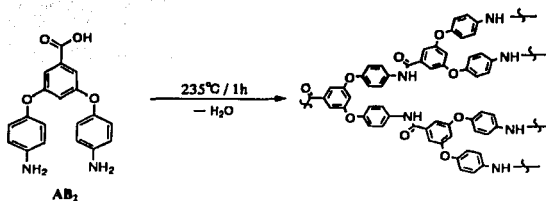


Fig. 5. Ejemplo de policondensación; Yang, G., et. al., *Macromolecules*, 31, 5963, 1998.

El segundo método fue desarrollado más recientemente (1995) por Fréchet y colaboradores. Se basa en un monómero vinílico que posee dentro de él un grupo iniciador. Debido a que el grupo vinílico se consume durante la reacción y al mismo tiempo la polimerización muestra características típicas de una poli-condensación se denominó polimerización por auto-condensación vinílica (SCVP).

Se le denomina así por que se lleva a cabo mediante acoplamiento entre diferentes cadenas crecientes, observándose los pasos de una polimerización vinílica clásica.

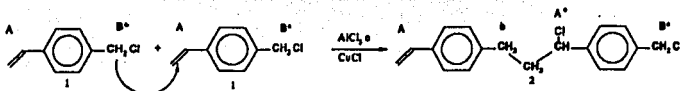
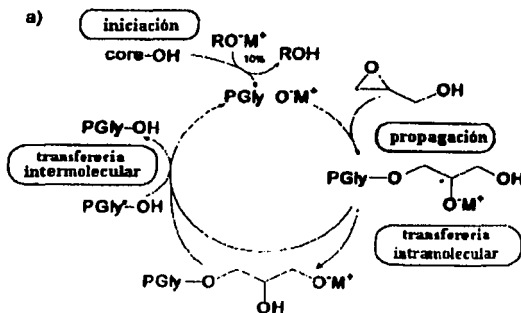


Fig. 6. Ejemplo de polimerización por auto condensación vinílica, (SCVP). *Macromolecules*, 30, 7025,1997.

El tercer método más utilizado es la polimerización por apertura de anillo de monómeros cíclicos potencialmente del tipo  $AB_2$ , desarrollado por Susuki y colaboradores en 1992. Inicialmente se denominó polimerización multi-ramificada MBP, pero años más tarde Sunder y Frey (1999) la renombraron como polimerización multi-ramifica por apertura de anillo (ROMBP) debido a que la apertura de anillo es la fuerza motriz de este tipo de reacciones. Este método se ha explorado poco hasta ahora, pero promete ser una buena alternativa en la síntesis controlada de polímeros hiper-ramificados.

*Glicidol*

El glicidol es un hidroxí-epóxido comercial y altamente reactivo, representa a los monómeros potenciales tipo  $AB_2$  que puede propagarse por el mecanismo de crecimiento de cadena (vía polimerización de epóxido) formando poliéteres hiper-ramificados con numerosos grupos terminales OH, poliglicícoles, y al mismo tiempo este monómero puede iniciar la polimerización por algún grupo hidroxilo libre, que lleva a oligomerización sin control mediante pasos de auto condensación. Como se muestra teóricamente, el carácter iniciador del glicidol puede ser alcanzado mediante técnicas de adición lenta del monómero, que son muy usadas en polimerizaciones de epóxidos. Con esta técnica se logra tener una concentración muy baja del monómero en la mezcla de reacción. Esto evita la oligomerización, que puede resultar en ciclaciones indeseadas. En estas condiciones el mecanismo propuesto se muestra a continuación.



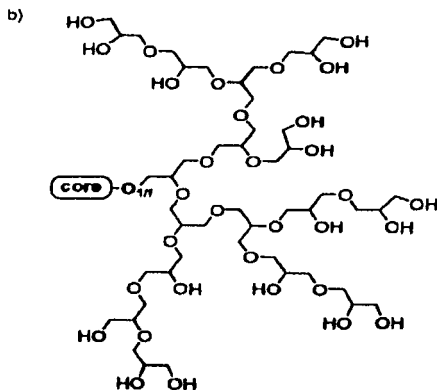


Figura 7. a,b). Polimerización por apertura de anillo de glicidol catalizada por bas e y estructura del poliglicidol formado. *Adv. Mater.* 2000, 12, No. 3, 237.

#### ***Polimerización de oxiranos.***<sup>14</sup>

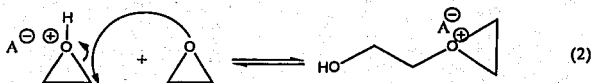
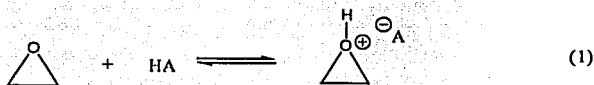
La polimerización de oxiranos o epóxidos puede ocurrir por uno de tres mecanismos: catiónico, aniónico y de coordinación. La susceptibilidad de oxiranos a iniciación aniónica se puede comprender por el hecho de que son compuestos cíclicos tensionados. Ya que los anillos son de tres átomos, los electrones del oxígeno se encuentran más localizados y son vulnerables a ataques.

#### ***Polimerización catiónica.***

Varios ácidos tanto de Lewis como próticos son capaces de iniciar una polimerización catiónica de epóxidos. Entre ellos algunas sales de metales como:  $ZnCl_2$ ,  $SbCl_5$ ,  $SnCl_4$ , etc. Estas polimerizaciones se pueden llevar a cabo en masa sin solvente y más si son en pequeña escala. El mecanismo de estas reacciones puede ser complejo y dependerá del

iniciador utilizado. De hecho sería un error generalizar todas las reacciones con estos ácidos de Lewis como catiónicas. Por ejemplo el  $\text{FeCl}_3$  inicia polimerizaciones de epóxidos por mecanismo catiónico pero generalmente las reacciones proceden vía coordinación.

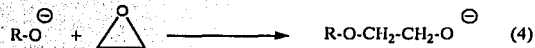
El paso de iniciación depende de la formación del ion oxonio.(1) La propagación es resultado de la apertura de anillo, sustitución nucleofílica, se lleva a cabo con inversión de la configuración en el átomo de carbono que sufre ataque nucleofílico.(2) Los sustituyentes alquilo en el óxido de etileno mejoran el proceso de polimerización catiónica. El crecimiento de la cadena se puede terminar por reacción con agua.(3) Es importante mencionar que en este tipo de polimerizaciones, el paso de apertura de anillo implica el ataque directo al ion oxonio en el carbono que tiene el enlace mas lábil con el oxígeno.



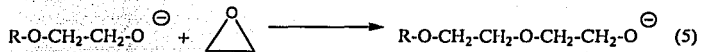
***Polimerización aniónica.***

Polimerizaciones de óxido de etileno se observaron desde fines del siglo XIX. El mecanismo para ellas es bien conocido. Se ha observado que la conversión aumenta linealmente con el tiempo y el peso molecular aumenta con a su vez con la conversión.

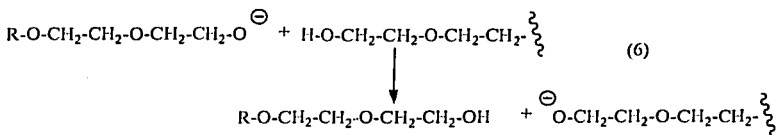
El paso inicial en general es con bases, cuando se usan bases como hidróxidos de sodio o potasio se obtienen polímeros con bajo peso molecular. Este paso es un desplazamiento tipo  $SN_2$  formando un ion alcóxido.



La propagación puede llevarse a cabo por desplazamiento nucleofílico formando un nuevo ion alcóxido. (5)



Y la terminación generalmente es por transferencia de otra molécula del grupo hidroxilo. (6) Esto conlleva a que los grupos terminales de las cadenas permanezcan activos a posteriores adiciones de monómero, pudiendo alcanzar mayores pesos moleculares.



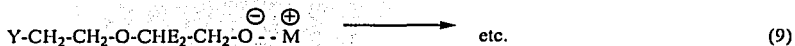
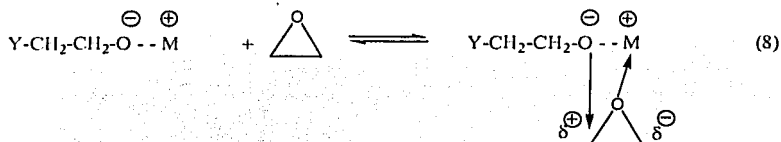
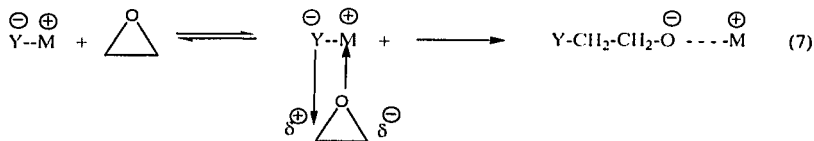
Una de las razones por las que no se alcanzan altos pesos moleculares es la baja reactividad del anillo de epóxido frente a la propagación aniónica. Otra razón es la tendencia que tienen estas especies a la transferencia de cadena a monómero, en particular en óxido de propileno.

#### *Polimerización por coordinación.*

Los catalizadores para este tipo de polimerizaciones son diversos. Pueden ser compuestos de metales alcalinotérreos (p.e. amida de calcio), catalizadores tipo Ziegler- Natta (alcóxidos de Al, Mg, Zn combinados con  $\text{FeCl}_3$ ). En el caso de polimerizaciones de óxido de etileno los mas comunes son con halogenuros de organoantimonio.

Las polimerizaciones de epóxidos vía mecanismo de coordinación aniónica en general dan mayores pesos moleculares. Sin embargo, el mecanismo de reacción aún no ha sido dilucidado completamente. Se cree que los monómeros se coordinan al centro electrofílico del catalizador. Seguido por la activación para un ataque del anión.





La polimerización de óxido de etileno es un ejemplo típico para describir la polimerización por apertura de anillo. En dichas polimerizaciones, el crecimiento de cadena se lleva a cabo mediante adiciones sucesivas de estructuras abiertas a la cadena polimérica.

### *Polimerización por apertura de anillo (ROP).<sup>15</sup>*

Las reacciones de polimerización por apertura de anillo difieren de la polimerización por condensación en que no se obtienen subproductos durante la polimerización. Se estudiaron formalmente a partir de los años 20. Generalmente las funcionalidades contenidas en la materia prima cíclica así como el tamaño del anillo influyen en la reacción de polimerización.

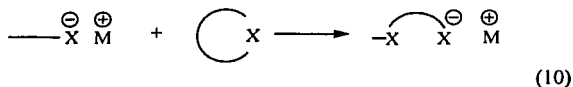
Algunos monómeros como los éteres, sulfuros y amidas forman típicamente anillos pequeños (3,4 o 5 miembros) de manera que la liberación de la energía de tensión de dichos

anillos puede ser la fuerza motriz para la polimerización. La apertura de anillo de un epóxido puede producir una entalpía de  $-104 \text{ KJ/mol}$  ( $-25 \text{ Kcal/mol}$ ).

Otros anillos que no generan tal exotermia pueden ser ligeramente mas grandes, de 7 y 8 miembros, polimerizando exitosamente como en el caso de lactonas, lactamas, acetales y carbonatos [p.e. apertura de anillo de caprolactama produce una entalpía de  $-165 \text{ KJ/mol}$  ( $-39.5 \text{ Kcal/mol}$ )]. Otros monómeros como disulfuros, siliconas o carbonatos oligoméricos dependen de un aumento de entropía como la fuerza motriz para la polimerización.

#### Polimerización por apertura de anillo aniónica.

Se puede observar en la polimerización por apertura de anillo aniónica que en cada paso de propagación se involucra un ataque nucleofílico del centro reactivo aniónico, localizado al final de la molécula creciente, en el monómero heterocíclico. Este ataque da como resultado la extensión de la cadena polimérica con regeneración del centro reactivo en la posición terminal.



X indica al heteroátomo (p.e.  $\text{X}=\text{O}$  ó  $\text{S}$ ) o grupo que incluya heteroátomos  $[\text{C}(\text{O})\text{O}]$ ;  $\text{M}^+$  denota metal monovalente o catión (p.e.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{R}_4\text{N}^+$ ,  $\text{R}_4\text{P}^+$ ).

Históricamente uno de los primeros reportes de polimerización por apertura de anillo aniónica data de los trabajos iniciales de Carothers, quien describió la polimerización de lactonas. Varios años después, 1940, Flory discutió la posibilidad de polimerizaciones vivientes aniónicas del óxido de etileno (oxirano).

# PRINCIPIOS DE LUMINISCENCIA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## PRINCIPIOS DE LUMINISCENCIA. <sup>(16)</sup>

La luminiscencia es una emisión de luz de una molécula excitada, fue observada desde 1565 por Monardes y ha sido utilizada como técnica analítica desde el siglo XVIII. La luminiscencia a cobrado fuerza en los últimos años debido al desarrollo de materiales con distintas propiedades de absorción y emisión. Además proporciona algunos de los métodos mas selectivos de análisis químico.

### *Tipos de luminiscencia.*

Los diferentes tipos de luminiscencia pueden ser clasificados de acuerdo al medio por el cual se suministra la energía a la molécula luminiscente.

Cuando dicha excitación se promueve con fotones de radiación electromagnética, luz, recibe el nombre de fotoluminiscencia. Si la liberación de energía electromagnética, es inmediata o desde el estado singulete se llama fluorescencia, la fosforescencia es una liberación retardada de energía del estado triplete, ambos fenómenos se conocen en general como fotoluminiscencia. En la mayoría de los casos, la fotoluminiscencia, tiene una longitud de onda más larga que la radiación utilizada para su excitación. Cuando se promueve eléctricamente o vía reacciones electroquímicas recibe el nombre de electroluminiscencia.

La medida de intensidad de fotoluminiscencia permite la determinación cuantitativa de una variedad importante de especies inorgánicas y orgánicas a nivel traza.

Al incidir luz sobre la materia, esta puede pasar sobre la materia no absorbiéndola o puede absorberse enteramente o en partes. En el ultimo caso la energía es transferida a la molécula en el proceso de absorción. En una molécula, los electrones pueden migrar desde un nivel de energía en su estado basal, a un nivel mas alto (un orbital desocupado) con esta energía del exterior.

En un proceso fotoquímico esta energía se suministra en forma de luz. La luz de cualquier longitud de onda tiene un valor de energía dado por  $E=h\nu$ , donde  $\nu$  es la frecuencia de la luz y  $h$  es la constante de Plank. Dado que los niveles de energía están cuantizados, la energía requerida para llevar un electrón de un nivel a otro posee un valor determinado.

La energía de las transiciones electrónicas se encuentra en la región visible del espectro electromagnético y en el ultra violeta lejano. Los puntos de absorción se expresan comúnmente en unidades de longitud de onda (nm). Si un compuesto absorbe en el visible, es colorido y posee el color complementario al que absorbe. Así un compuesto que absorbe en el violeta es amarillo.

Un pico de absorción en el UV o en el visible se debe a estas transiciones y normalmente la cantidad de energía necesaria para llevarlas a cabo depende en su mayoría de los orbitales involucrados y no del resto de la molécula. Así, un grupo funcional simple como  $C=C$  absorbe siempre en la misma longitud de onda. Un grupo que absorbe se conoce como cromóforo.

### *Tipos de transiciones*

En la mayoría de las moléculas, todos los electrones están apareados en el estado basal, donde cada miembro del par posee un espín opuesto al del otro electrón. Cuando uno de estos se promueve a un orbital de mayor energía, ambos electrones ya no comparten el mismo orbital, y el electrón promovido puede tener el mismo espín que antes o bien el opuesto.

Cuando en una molécula dos electrones desapareados tienen el mismo espín se conoce como estado triplete, y cuando poseen espines contrarios se conoce como estado singlete, de acuerdo a la regla de multiplicidad dada por  $2n+1$ , donde  $n$  es el espín del electrón y puede adoptar valores de  $+1/2$  y  $-1/2$ . En principio para cada estado excitado singlete existe un correspondiente estado triplete. En la mayoría de los casos, un estado triplete posee menor energía que su correspondiente estado singlete según la regla de Hund.

De los tipos de transiciones existentes, las transiciones singulete- triplete u triplete-singulete están prohibidas, mientras que las transiciones singulete- singulete y triplete-triplete están permitidas<sup>17</sup>, de acuerdo al diagrama de Jablonski (Fig. 1). Todas estas transiciones están acompañadas de excitaciones rotacionales y vibracionales.

### *Tipos de excitación*

Cuando un electrón en una molécula se promueve, generalmente va al orbital vacante disponible de menor energía, aunque puede promoverse a orbitales mas altos. Para las moléculas orgánicas existen cuatro tipos de excitaciones, que en orden decreciente de energía son:

1.  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  Alcanos que no tienen electrones n o  $\pi$ .
2.  $n \rightarrow \sigma^*$  Alcoholes, aminas, etc.
3.  $\pi \rightarrow \pi^*$  Alquenos, aldehídos, ésteres, etc.
4.  $n \rightarrow \pi^*$  Aldehídos, cetonas, ésteres, etc.

De los 4 tipos de excitación, las dos últimas son las más importantes en fotoquímica orgánica. Así, se necesita luz de mayor energía (UV lejano) para una excitación  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , mientras que basta luz UV ordinaria para una excitación  $n \rightarrow \pi^*$ . Existe un fenómeno interesante en compuestos conjugados: a mayor conjugación, más se desplaza la absorción a mayores longitudes de onda.

Existen dos formas principales de nombrar los estados excitados: indicando el orbital de partida y el nuevo orbital ocupado por ejemplo ( $\pi, \pi^*$ ), o bien nombrando al estado basal  $S_0$  y a los estados excitados  $S_1, S_2, T_1, T_2$  y  $T_3$  donde S significa singulete y T triplete, cuyas energías están dadas por el diagrama de Jablonski (Fig. 1).

Cuando una molécula se promueve fotoquímicamente a un estado excitado, no permanece así por mucho tiempo. La mayoría de las promociones son del estado  $S_0$  a  $S_1$ . Las

promociones de  $S_0$  al estado triplete están prohibidas y las promociones a  $S_2$  y singuletes más altos decaen rápidamente a  $S_1$ .

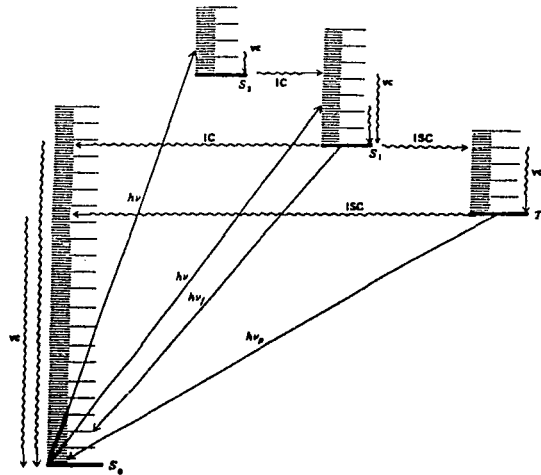
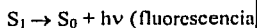
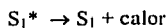
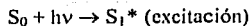


Figura 1. Diagrama de Jablonski. IC conversión interna, ISC conversión intersistema, vc cascada vibracional,  $h\nu$  fluorescencia,  $h\nu_f$  fosforescencia.

La energía que se pierde cuando una molécula  $S_2$  o  $S_3$  regresa a  $S_1$  se manifiesta en un incremento de colisiones entre las moléculas.

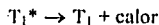
Cuando una molécula excitada con luz en el estado  $S_0$ , tiene lugar un desplazamiento de energía en forma de luz. Este proceso ocurre en  $10^{-9}$  s y recibe el nombre de fluorescencia o fotoluminiscencia, lo cual se explica mediante la siguiente secuencia:



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

\*Vibracionalmente excitado

De manera análoga, cuando una molécula en el estado  $T_1$  regresa al estado  $S_0$  desprendiendo calor o luz, el fenómeno recibe el nombre de fosforescencia y se lleva a cabo como sigue:



### **ELECTROLUMINISCENCIA**

La electroluminiscencia es la emisión de luz de un átomo excitado y los procesos de excitación son reacciones electroquímicas. De este modo, la energía eléctrica es transformada a luz.

#### **Materiales poliméricos empleados en dispositivos electroluminiscentes.**

Desde 1960 se conoce la electroluminiscencia en materiales poliméricos, sin embargo se comenzó a explotar hasta principios de 1980 después de la invención de la celda multicapa por Tang y Vanslyke.<sup>18</sup> En esta celda, la luminiscencia excede las 1000  $\text{Cd}^*/\text{m}^2$  al aplicar un potencial de 10 V obteniendo una eficiencia cuántica de 1% fotón/ electrón. Actualmente estos dispositivos exhiben luminiscencia por encima de las 100, 000  $\text{Cd}^*/\text{m}^2$  en algunos casos.<sup>19</sup>

Estos dispositivos operan por el mecanismo denominado inyección. En este mecanismo se transportan electrones (en forma de radicales aniones) y huecos (radicales cationes) a través de ciertos materiales, se inyectan en una capa emisora orgánica para recombinarse allí. Sin embargo, para que esto ocurra los materiales de los componentes deben poseer propiedades tanto de transporte como fluorescentes.

Para mejorar los valores de eficiencia de estas celdas, se han propuesto varias estructuras de celda. Una de las más comunes es la celda tipo doble capa, que consta de dos capas de materiales con diferentes propiedades de transporte, una transporta huecos mientras la otra transporta electrones.

\*Cd: Unidad del SI para la intensidad luminosa. Definida como 1/6 de la intensidad normal de un centímetro cuadrado de un cuerpo negro a la temperatura de solidificación del platino.



En este sistema se inyectan electrones y huecos de los electrodos a las capas orgánicas correspondientes. La combinación de los transportadores tiene lugar cerca de la interfase entre las dos capas orgánicas. Como la capa transportadora de huecos alberga electrones y la de electrones alberga huecos, los transportadores se confinan a la capa orgánica maximizando la eficiencia de combinación.

La celda tipo capa simple, también muy popular, consta de una sola capa orgánica. En ésta la capa emisora transporta tanto electrones como huecos, de manera que la combinación tiene lugar en la capa emisora de alta eficiencia.

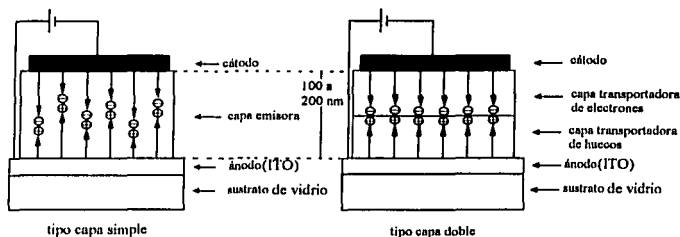


Figura II. Esquema de celdas. Tipos capa simple y doble capa.

Para un material emisor transportador de electrones, la capa transportadora de huecos debe insertarse entre la capa emisora y el ánodo. Existen varios materiales poliméricos que se utilizan como transportadores de huecos (Fig. III), donde el más conocido es el polivinilcarbazol PVK. Otros polímeros empleados son: poli (metil fenilsilano) (PMPS), polidisulfuro de carbono (poli CS<sub>2</sub>), poli (4-difenilamino estireno) (PVTPE), poli (N-(4-difenilamino)-metacrilato) (PTPAMA) y polifosfaceno entre otros.

Los polímeros conjugados por su parte se emplean como emisores transportadores de electrones dada su conductividad, y se usan en su estado no dopado para conservar sus propiedades fluorescentes; algunos de éstos se muestran en la Figura IV donde el primer polímero aplicado fue el poli (p-fenilenvinileno) (PPV).<sup>20</sup>

Otra opción son los polímeros moleculares dopados PMD, que son soluciones sólidas de materiales transportadores en polímeros, donde el transporte puede controlarse de acuerdo al potencial aplicado. Estos sistemas ofrecen ciertas ventajas para la fabricación de dispositivos del tipo capa simple. Uno de los primeros fue el PVK como polímero base, dopado con un derivado de oxadiazol como agente transportador de electrones.<sup>21</sup>

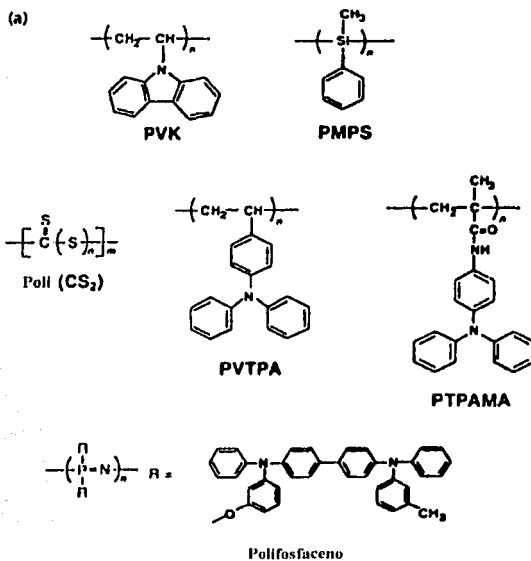


Figura III. Polímeros transportadores de huecos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# QUÍMICA COMPUTACIONAL

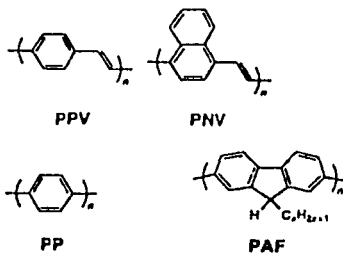


Figura IV. Polímeros emisores transportadores de electrones.

## QUÍMICA COMPUTACIONAL

La química computacional nos permite examinar y modelar la estructura de las moléculas en estudio desde el punto de vista cuantitativo (energía, geometría, y propiedades de una molécula). Principalmente se basa en las leyes fundamentales de la física, permitiendo calcular el comportamiento de un compuesto o una reacción sin necesidad de recurrir a varios experimentos. Una de las ventajas que presenta es su capacidad de calcular no solo moléculas estables sino también intermediarios reactivos y estados de transición. De otra forma este tipo de información no se obtiene de manera directa.

La química computacional se subdivide en mecánica molecular y métodos basados en la mecánica cuántica. Y ambos se usan ampliamente en la actualidad para el estudio de la estructura y reactividad de las moléculas. A continuación se describen sus características.

### *Mecánica Molecular*

La mecánica molecular usa como principio básico las leyes de la mecánica clásica (Ley de Hooke, Ley de Coulomb), considerando a los átomos como partículas puntuales (dotadas de masa y carga) e interaccionando unas con otras mediante enlaces que semejan resortes.

Ignora los movimientos electrónicos y permite calcular la energía de un sistema como función de las posiciones nucleares.<sup>22</sup>

Este tipo de métodos computacionales se encuentran disponibles en programas como Hyperchem y Alchemy.

Cada método es diferente y se caracteriza por su "campo de fuerza" que es el resultado de la definición del sistema. Para definir el sistema se toman en cuenta los siguientes componentes.

- El conjunto de ecuaciones que determinan como varía la energía potencial de una molécula con respecto a la posición de los átomos que la componen.
- El tipo de átomos en un contexto determinado, ya que el tipo átomo define características y comportamientos diferentes para un elemento dependiendo del ambiente que lo rodee. Por ejemplo un átomo de nitrógeno en el grupo funcional amina y en el grupo funcional nitro se comporta diferente.
- El conjunto de parámetros que relacionan las ecuaciones y los tipos de átomo con los datos experimentales. Estos parámetros se denominan constantes de fuerza, las cuales son valores de ángulos y longitudes de enlace necesarias para relacionar las características atómicas y los componentes de la energía en una ecuación.

Variaciones en los valores de ángulo y longitud de enlace "ideales" desestabilizan la estructura y aumenta su energía potencial. Este aumento de energía potencial se traduce en energía de tensión de la estructura.<sup>23</sup>

La expresión matemática para la energía total de tensión,  $V$  es:

$$V = \sum \frac{k_l}{2} (\lambda_i - \lambda_{i_0})^2 + \sum \frac{k_a}{2} (\theta_i - \theta_{i_0})^2 + \sum \frac{V_n}{2} (1 + \cos(nw - \gamma)) + \sum_{l=1}^N \sum_{j=l+1}^N (L_{lj} + Q) \quad (1)$$

|         |         |           |                                |
|---------|---------|-----------|--------------------------------|
| ENLACES | ANGULOS | TORSIONES | CONTRIBUCIONES<br>DE NO ENLACE |
|---------|---------|-----------|--------------------------------|

Donde  $LJ$  representa el potencial Lennard- Jones.

$$LJ = \left[ 4\epsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

Y  $Q$  las interacciones de tipo Coulómbico

$$Q = \frac{q_i - q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3)$$

De la expresión de energía total de tensión, los términos que describen el estiramiento de los **enlaces** y la deformación de los **ángulos** de enlace, requieren de energía considerable para modificar los valores de referencia, por eso se denominan grados de libertad “duros”. Es así, como las variaciones de la estructura y la energía se deben principalmente a modificaciones en los términos de torsión y no enlace.<sup>24</sup>

Para dar mayor exactitud al término de torsión es posible expresarlo como una expansión en serie.

$$v(\omega) = \frac{v_1}{2}(1 + \cos \omega) + \frac{v_2}{2}(1 + \cos 2\omega) + \frac{v_3}{2}(1 + \cos 3\omega) + \dots \quad (4)$$

Por ejemplo, en el campo de fuerza de MM2 el término de torsión tiene tres términos. Basándose en cálculos *ab initio*, estos términos se atribuyen: a la interacción entre dipolos de enlace debido al gradiente de electronegatividad; a efectos de hiperconjugación (en alcanos) y conjugación (en alquenos) que dan carácter de doble enlace y a las interacciones estéricas entre átomos de posiciones relativas 1,4, respectivamente.

El término de contribuciones de no enlace se encarga de considerar las interacciones a través del espacio; interacciones tanto electrostáticas como de Van der Waals.

La finalidad de un programa de cálculo es buscar la combinación de ángulos de enlace, distancias, ángulos de torsión e interacciones de no enlace que den como resultado una molécula con energía de tensión baja. A este procedimiento se le llama minimización de la energía de tensión, dado que la estructura más estable es la menos tensa.

El programa de mecánica molecular de más aceptación es el MM4 y fue desarrollado por el profesor N.L. Allinger, de la Universidad de Georgia. Esta versión es la última de la serie MM, en la que las características estructurales se calculan de manera más accesible y con mayor exactitud.

### *Mecánica Cuántica.*

Los métodos de estructura electrónica, emplean la mecánica cuántica para estudiar el comportamiento de núcleos y electrones que se consideran partículas puntuales con carga y masa fijas e invariables y se pueden dividir en los siguientes grupos principales:

#### *Semi empíricos y Ab initio: Hartree Fock y Post- Hartree Fock.*

La mecánica cuántica define la energía de una molécula usando la ecuación de Schrödinger como  $H\Psi=E\Psi$ . Cada método de evaluación de la energía es definido, dependiendo en como H, el Hamiltoniano, se expresa y como se representan los orbitales.

Por medio de la mecánica cuántica se pueden obtener la energía y otras propiedades relacionadas de un sistema si se resuelve la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la ecuación de Schrödinger, debido a la complejidad que adquiere, no se puede resolver exactamente para casi ninguna de las moléculas más triviales. Por esto se hacen simplificaciones y suposiciones para obtener un resultado aproximado en un amplio número de moléculas.

Los métodos **semi empíricos** utilizan parámetros derivados de datos experimentales para simplificar los cálculos computacionales y poder resolver la ecuación de Schrödinger. Éstos tratan explícitamente solo los electrones de valencia y consideran

los electrones de la capa interna como una constante. Lo que reduce ampliamente el sistema de estudio y se utilizan para moléculas entre 50 y 100 átomos. Los métodos mas conocidos son CNDO y MNDO, entre otros, incluidos en el paquete MOPAC.

Los métodos **Ab initio** representan los orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos y cada electrón en la molécula es tratado explícitamente. Proporcionan predicciones cuantitativas altamente exactas, pero esta limitado a un tamaño de molécula, según los recursos computacionales de los que se disponga, alrededor de 20 y 30 átomos. Los paquetes mas empleados son Gaussian y HONDO.

### **Métodos de campo autoconsistente (Hartree Fock).**

La definición de un sistema si se tienen N partículas es:

$$\hat{H}\varphi(x_1, x_2, \dots, x_N) = E\varphi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (5)$$

Para comenzar la simplificación de la ecuación de Schrödinger, el hamiltoniano se expresa en unidades atómicas de manera que  $n=1$ ,  $q_0=1$  y  $m_e=1$ , con lo cual se tiene:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla^2_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{-Z_A}{R_{A_j} - r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_i - r_j} \quad (6)$$

El primer término se relaciona a la energía cinética, el segundo a las atracciones electrostáticas entre los núcleos y los electrones y el tercero representa las repulsiones electrónicas.

Este ultimo término depende de las coordenadas de ambos electrones lo que imposibilita hallar la solución exacta. Sin embargo, se han desarrollado gran cantidad de estrategias para aproximar una solución. Y algunas de ellas son tan acertadas que reproducen con exactitud las propiedades de muchos sistemas.

Entre las aproximaciones de mayor aceptación tenemos al método Hartree- Fock o método de campo autoconsistente. El cual se basa en considerar que cada electrón se mueve en un campo eléctrico estático promedio debido al núcleo y los demás electrones.



Por esta razón al hamiltoniano se le suma y resta potenciales efectivos de repulsión,  $V_{ef}$ .

$$\hat{H} = \left[ \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla^2 i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{-Z_A}{R_A - r_i} \right] + V_{ef} + \left[ \left[ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_i - r_j} \right] - V_{ef} \right] \quad (7)$$

En esta ecuación el último término se denomina "interacción residual" la cual se ha observado y concluido, que debido a su magnitud es despreciable sobre la función de onda y la energía, si  $V_{ef}$  es el adecuado. El hamiltoniano queda como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla^2 i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{-Z_A}{R_A - r_i} + V_{ef} \quad (8)$$

donde  $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_i - r_j}$  ha sido reemplazado por  $V_{ef}$ .

Es así, como se reemplaza la repulsión electrónica real por un potencial efectivo de carácter central que depende solo de la distancia del núcleo y el electrón. Este nuevo operador recibe el nombre de operador de Fock (F).

En este punto vale la pena recordar que la mecánica cuántica especifica que la ubicación de los electrones no es determinista sino que consiste en una probabilidad de densidad. Así que  $V_{ef}$  tiene la ventaja de poder ser calculado de una manera mas accesible, a partir de las integrales coulombica, J, y de intercambio, K. La primera corresponde a la energía de repulsión clásica de las distribuciones de carga descritas por la densidad de probabilidad. La segunda es el resultado de construir funciones con propiedades de antisimetría ante el intercambio de electrones.

Es decir:

$$V_{ef} = J + K \quad (9)$$

Una vez definido el operador hamiltoniano para resolver el problema hay que definir la función de onda sobre la que se aplicará. Para esto se recurre a una función tipo determinante de Slater (10) con la que se busca expresar todas las posibles combinaciones de orbitales de los electrones en el sistema molecular.

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \varphi_3(x_1) & \varphi_4(x_1) & \varphi_5(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \varphi_3(x_2) & \varphi_4(x_2) & \varphi_5(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \varphi_3(x_N) & \varphi_4(x_N) & \varphi_5(x_N) \end{vmatrix} \quad (10)$$

Los orbitales  $\varphi_i$  deben satisfacer la condición de resolver la ecuación de Hartree – Fock:

$$F\varphi_i = \epsilon\varphi_i \quad (11)$$

Hay que recordar que el operador de Fock,  $F$ , contiene términos de energía cinética y atracción nuclear, además de los términos electrostáticos de repulsión coulombica entre los electrones y de intercambio. El involucrar el potencial coulombico y el de intercambio complica la solución debido a que contiene las distribuciones de carga de los  $N-1$  electrones restantes. Pues es necesario conocer las funciones orbitales  $\varphi_j$  de los otros electrones para obtener  $\varphi_i$ .

Por esto se recurre a un proceso iterativo que consiste en:

- Seleccionar un conjunto aproximado de funciones orbitales,  $\varphi_j^1$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$ .
- Calcular el efecto sobre un electrón, por ejemplo el  $i$ , debido a los demás electrones. Sustituyendo los  $\varphi_j^1$  en (8) y se resuelve (11). De esta forma se mejora la descripción del orbital  $i$ , pues ahora se cuenta con el  $V_{ef}$  producido por los demás electrones y el orbital  $\varphi_i^1$ , ahora denominado  $\varphi_i^2$ .

El proceso se repite para cada orbital  $i = 1, 2, \dots, N$  hasta que los orbitales de entrada y de salida sean idénticos. Cuando esto ocurre se dice que se tiene un conjunto autoconsistente de orbitales, que resuelven las ecuaciones de Hartree- Fock (11) y por consiguiente las energías orbitales  $\epsilon_i$ .

Los resultados obtenidos de energía total usando el método de Hartree- Fock son muy cercanos a los experimentales, sistemáticamente alrededor de 1% arriba de ellos. Sin embargo, en química cuántica, la mayoría de las veces las energías totales no son de primordial interés. Lo mas usado en estos casos es la diferencia de energía entre dos

estados u orbitales. Que en estos casos también son del orden del 1% de las energías totales de átomos y moléculas. Por esta razón fue necesario ir mas allá de la aproximación de Hartree- Fock. La diferencia entre el valor exacto de la energía total y el calculado por el método Hartree- Fock es llamada energía de correlación,  $E_{\text{corr}}$ . En este término se incluyen las interacciones instantáneas entre los electrones no tomadas en cuenta en el método de Hartree- Fock.<sup>25</sup>

La teoría de Hartree- Fock no da buenos resultados en la representación de correlación electrónica. Ya que el método de campo autoconsistente, SCF, asume que los electrones se mueven en un potencial electrostático promedio debido a otros electrones y que la posición instantánea de un electrón no se ve afectada por la presencia de un electrón vecino. Así que cualquier método que va mas allá de las consideraciones hechas en HF se denomina método de correlación electrónica o método post- Hartree- Fock.

#### ***Métodos Post- Hartree- Fock.***

Entre los principales métodos se encuentran:

Interacción de configuraciones

Teoría de las perturbaciones

Teoría funcional de la densidad

#### **Interacción de configuraciones**

Se usa para describir el estado electrónico de un sistema. Los métodos de interacción de configuraciones consideran que la función de onda exacta,  $\Psi$ , no puede ser expresada como un solo determinante. La idea principal de este método consiste en usar la función de onda Hartree- Fock como base y a partir de ella construir otros determinantes reemplazando uno o más orbitales ocupados dentro del determinante original, con orbitales virtuales.

A continuación se muestra como sería una sustitución simple; esto equivale a excitar un electrón a un orbital de mayor energía.

$$\left| \begin{array}{ccc} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \phi_k(x_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_i(x_N) & \phi_j(x_N) & \phi_k(x_N) \end{array} \right| \xrightarrow{\phi_i \mu \mu \phi_j} \left| \begin{array}{ccc} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \phi_k(x_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_\nu(x_N) & \phi_l(x_N) & \phi_i(x_N) \end{array} \right| \quad (12)$$

Estado basal

Estado excitado simple

De la misma forma se hace con dos orbitales ocupados por dos orbitales virtuales, tres orbitales ocupados por tres orbitales virtuales, etc. En general la función de onda de interacción de configuraciones se expresa...

$$\Psi = c_0\Psi_0 + c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots \quad (13)$$

Donde  $\Psi_0$  es la función de onda expresada como determinante de Hartree- Fock y  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$ , etc., son funciones de onda expresadas como determinante que representan configuraciones derivadas del reemplazo de uno o mas orbitales ocupados por orbitales virtuales. La energía se minimiza de manera que puedan obtenerse los coeficientes  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ , ..., etc.

La interacción de configuraciones completa (Full CI), construye la función de onda como una combinación lineal de todos los posibles estados excitados haciéndolo uno de los más completos dentro de las limitaciones impuestas por el conjunto base empleado. Así mismo este método solo es práctico para sistemas pequeños dado que se generan funciones adicionales.

Derivaciones de este método resultan de truncar la serie (13) en algún estado excitado que se busque en particular por ejemplo un solo estado excitado en el método CIS, excitaciones dobles en el método CID, simples y dobles en el método CISD, etc. El problema con estos métodos es que no son consistentes en tamaño, es decir que la energía de N átomos o moléculas no interaccionantes no es igual a la energía de un

átomo multiplicado N veces. Para corregir estos errores se desarrolló el método de interacción de configuración cuadrática QCI.

#### TEORÍA DE PERTURBACIONES MOLLER- PLESSET (MPn).

Este método también toma en cuenta los efectos de correlación electrónica y es útil cuando el problema a resolver asemeja a un problema que se resuelve exactamente. Matemáticamente esto significa que la solución de orden cero de un problema,  $H_0\psi_0 = E_0\psi_0$  es conocida y se desea resolver un nuevo problema  $H\psi = E\psi$  donde H es solo un poco diferente de  $H_0$  y entonces se expresa el verdadero operador hamiltoniano como la suma del hamiltoniano de orden cero y una perturbación,  $\lambda\hat{H}'$ :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}' \quad (14)$$

$\lambda$  es un parámetro arbitrario para la realización del proceso.

Al considerar que  $\hat{H}'$  es una pequeña perturbación, la función de onda perturbada,  $\psi$ , y la energía, E, se pueden expresar como una serie de potencias. Tradicionalmente esto se hace en términos del parámetro.

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \lambda^3\psi^{(3)} + \lambda^4\psi^{(4)} + \dots \quad (15)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \lambda^4 E^{(4)} + \dots \quad (16)$$

Que sustituyendo en la ecuación de Schrödinger se tiene que:

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \dots) \quad (17)$$

Donde  $E^{(1)}$  representa la corrección de primer orden a la energía,  $E^{(2)}$  es la corrección de segundo orden, etc.

Agrupando términos de acuerdo con las potencias de  $\psi$  resulta:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0\psi^{(0)} + \lambda(\hat{H}_0\psi^{(1)} + \hat{H}'\psi^{(0)}) + \lambda^2(\hat{H}_0\psi^{(2)} + \hat{H}'\psi^{(1)}) + \dots = \\ E_0\psi^{(0)} + \lambda(E_0\psi^{(1)} + E_1\psi^{(0)}) + \lambda^2(E_0\psi^{(2)} + E_1\psi^{(1)} + E_2\psi^{(0)}) + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Suponiendo que  $\psi$  y  $E$  son funciones continuas de la variable  $\lambda$ , para que se cumpla para todos los valores de  $\lambda$ , los coeficientes de cada exponente de  $\lambda$  en ambos lados de la ecuación deben ser iguales.<sup>26</sup> Para los primeros tres términos de la serie se tienen las siguientes ecuaciones.

$$\hat{H}_0\psi^{(0)} = E_0\psi^{(0)} \quad (19)$$

$$\hat{H}_0\psi^{(1)} + \hat{H}'\psi^{(0)} = E_0\psi^{(1)} + E_1\psi^{(0)} \quad (20)$$

$$\hat{H}_0\psi^{(2)} + \hat{H}'\psi^{(1)} = E_0\psi^{(2)} + E_1\psi^{(1)} + E_2\psi^{(0)} \quad (21)$$

Algebraicamente se ha demostrado que a partir de las ecuaciones anteriores (19)-(21) las correcciones de primero y segundo orden para la energía son:

$$E^{(0)} = \int \psi^{(0)} H_0 \psi^{(0)} d\tau \quad (22)$$

$$E^{(1)} = \int \psi^{(0)} H' \psi^{(0)} d\tau \quad (23)$$

$$E^{(2)} = \int \psi^{(0)} H' \psi^{(1)} d\tau \quad (24)$$

Al sumar  $E^0$  y  $E^1$ , se obtiene la energía de Hartree- Fock  $E^{\text{HF}}$ , ya que  $\hat{H}_0 + \hat{H}'$  es el hamiltoniano completo.

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \int \psi^{(0)} \hat{H}_0 \psi^{(0)} d\tau + \int \psi^{(0)} \hat{H}' \psi^{(0)} d\tau = E^{(0)} = \int \psi^{(0)} (H_0 + H') \psi^{(0)} d\tau = E^{(0)'} \quad (25)$$

Calculando al menos la energía de corrección de segundo orden,  $E^{(2)}$ , se obtienen mejores valores de la energía de Hartree- Fock.

La perturbación  $\hat{H}'$  es la diferencia entre el verdadero hamiltoniano y el de Hartree- Fock, que se puede obtener mediante la ecuación.

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_i - r_j} - \sum_{j=1}^N (J_j + K_j) \quad (26)$$

Conociendo la forma de  $\hat{H}'$  es posible resolver las integrales (23) - (24) y encontrar las diferentes energías  $E^{(n)}$  que permiten mejorar el resultado obtenido por el método Hartree- Fock. Esta teoría tiene la ventaja de ser independiente del tamaño aun usando expresiones truncadas. Sin embargo, como no es variacional puede dar energías menores a las verdaderas.

Estos cálculos son más rápidos, pero solo se obtienen buenos resultados con geometrías cercanas al equilibrio, por esto primero se debe optimizar la geometría por un método mas sencillo. Este método tampoco es bueno para calcular estados electrónicos excitados dando pie a que los métodos de interacción de configuración no se hagan obsoletos.<sup>27</sup>

Los cálculos MP2, expansión truncada en  $E^{(2)}$ , por su eficiencia computacional y buenos resultados en cálculos de propiedades moleculares es uno de los métodos mas populares para incorporar correlación electrónica en cálculos de mecánica cuántica.

### Teoría Funcional de la Densidad (DFT).

Los métodos de la teoría funcional de la densidad se derivan de la mecánica cuántica de los años 20. La aproximación de la teoría funcional de la densidad se basa en una estrategia de modelación de la correlación electrónica por medio de funcionales (una función de funciones) para densidad electrónica.

Estos métodos deben sus orígenes al teorema de Hohenberg-Kohn, que demuestra la existencia de un solo funcional que determina la energía del estado basal y la densidad exactamente.

Los métodos DFT dividen la energía en varios términos:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (27)$$

Donde : T- energía cinética; V- energía potencial de la atracción núcleo-electrón y pares de núcleos, J- energía de repulsión electrón-electrón y XC es el término de intercambio-correlación que incluye las interacciones electrón-electrón restantes.

Todos los términos a excepción de la repulsión núcleo-núcleo son función de la densidad electrónica  $\rho$ .

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (28)$$

$E^T + E^V + E^J$  corresponde a la energía clásica de distribución de carga  $r$ . El término  $E^{XC}$  se refiere a los términos restantes de energía:

- La energía de intercambio resultante de la antisimetría de la función de onda de mecánica cuántica.

- La correlación dinámica en los movimientos de los electrones individuales.

$E^{XC}$  esta determinado completamente por la densidad electrónica.



Este último término  $E^{XC}$  permite introducir y tomar en cuenta la energía de correlación electrónica y mejorar los resultados obtenidos por Hartree-Fock.

Los electrones se perturban unos a otros, en especial, electrones con el mismo espín se evitan y nunca se encuentran en el mismo punto en el espacio. La dependencia del movimiento es conocida como correlación de Fermi y surge del principio de exclusión de Pauli.

$E^X$  se debe a la auto-repulsión de los electrones, llamada energía de intercambio.  $E^C$  surge de los movimientos de electrones con diferente espín. El primer término mencionado es de mayor magnitud que el segundo.

Los diferentes métodos DFT se distinguen en la forma en que se calcula  $E^{xc}$ . Ya que desde que en 1965 Hohenberg y Kohn<sup>28</sup> probaron que cada una de las contribuciones a la energía se puede expresar como un funcional de la densidad electrónica total,  $\rho$ , se han desarrollado diferentes funcionales de la energía y correlación. Los primeros funcionales consideraban una densidad electrónica homogénea, como el funcional de correlación de Vosco-Wilk-Nusair<sup>29</sup> (VWN), que sobreestima la energía de correlación y el funcional de intercambio de Dirac<sup>30</sup> que solo removía parcialmente las falsas auto repulsiones.

Posteriormente se desarrollaron funcionales que tomaban en cuenta el gradiente de la densidad electrónica que se acercaban más a la realidad de un sistema atómico. Entre estos se encuentra el funcional cinético de Weizsacker<sup>31</sup> y el de intercambio de Sham-Kleinman<sup>32</sup>, los cuales resultaron mejores a los existentes, pero presentaban nuevos inconvenientes en ciertos cálculos por lo que no fueron muy difundidos.

En la actualidad los funcionales de mayor aceptación basados en DFT son el funcional de intercambio de Becke<sup>33</sup> (29) y el de correlación de Lee-Yang-Parr<sup>34</sup> usados en conjunto en forma de funcional híbrido de correlación-intercambio,  $E^{XC}$  (30), para llevar a cabo los cálculos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$E_{\text{H88}}^{\text{v}} = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{3/2} \int \rho^{1/3}(r) dr - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{1 + 6\gamma \text{sen} h^{-1} x} dr \quad (29)$$

$$E_{\text{R3LYP}}^{\text{v}} = E_{\text{LDA}}^{\text{v}} + c_0 (E_{\text{HF}}^{\text{v}} - E_{\text{LDA}}^{\text{v}}) + c_x \Delta E_{\text{H88}}^{\text{v}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{c}} + c_c (E_{\text{LYP}}^{\text{c}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{c}}) \quad (30)$$

Donde  $E_{\text{LDA}}^{\text{v}}$  es igual al primer término de (29),  $E_{\text{HF}}^{\text{v}}$  representa el funcional de intercambio de Hartree- Fock,  $E_{\text{LYP}}^{\text{c}}$  y  $E_{\text{VWN3}}^{\text{c}}$  son funcionales de correlación de Lee-Yang-Paar y de Vosko-Wilk-Nusair respectivamente y  $E_{\text{H88}}^{\text{v}}$  es el funcional de intercambio de Becke. Los parámetros  $c_0$ ,  $c_x$  y  $c_c$  fueron determinados por Becke de manera experimental midiendo potenciales de ionización, afinidades protónicas entre otras propiedades y tienen los valores 0.20, 0.72 y 0.81 respectivamente.

En general los métodos DFT han ganado popularidad debido a que se alcanza una exactitud superior en los cálculos en comparación con el método Hartree- Fock, con solo un ligero incremento en el costo computacional (mucho menor que en MP2 para sistemas grandes y medios).

# OBJETIVOS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## OBJETIVOS

El propósito principal del proyecto es aplicar cuatro rutas de funcionalización a la molécula de poliglicidol hiper-ramificado utilizando dos fragmentos moleculares emisores de luz(carbazol y cumarina) y otros dos sustituyentes  $\pi$  conjugados (nitrozobenceno y macrocilco lactama- imida).

Así mismo se identificarán los productos obtenidos mediante técnicas de espectroscopia infrarroja, IR, ultravioleta-visible, UV-Vis, resonancia magnética nuclear, RMN, de protón ( $^1\text{H}$ ) y de carbono ( $^{13}\text{C}$ ), cromatografía de permeación en gel, GPC, calorimetría diferencial de barrido, DSC, y análisis termogravimétrico, TGA.

Como parte complementaria se analizarán los resultados obtenidos experimentalmente mediante un estudio teórico de estas reacciones.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# PARTE EXPERIMENTAL

TESIS COM  
FALLA DE ORIGEN

**PARTE EXPERIMENTAL.**

Todos los reactivos fueron adquiridos en Aldrich y se usaron directamente de empaque.

*Síntesis de Poliglicidol.*

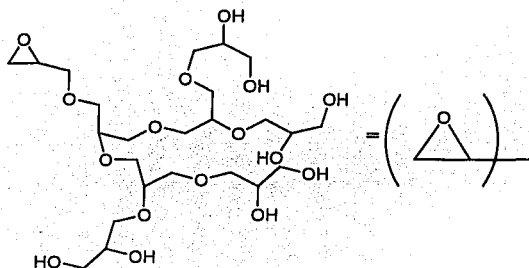
En un matraz de 100 ml equipado con refrigerante en posición de reflujo y agitación magnética se colocan 20 mL de dioxano y se calienta a ebullición posteriormente se agregan 0.76g( $6.80 \times 10^{-3}$  mol) de diazabicyclo octano, se deja homogeneizar. Se agrega 1 gota / 20segundos de una mezcla de 5ml ( $7.27 \times 10^{-2}$ mol) de glicidol y 5ml de dioxano. Se deja reaccionar 24 horas. Se evapora el dioxano y se disuelve el producto en metanol. Se neutraliza la mezcla de reacción con HCl. Se filtra y se evapora el metanol en un matraz de 100 ml previamente pesado, finalmente se deja secar en la bomba de vacío y se pesa.

Cantidad obtenida: 6.89g =  $6.63 \times 10^{-2}$  mol de poliglicidol

Rendimiento: 91.17%

color: ámbar

Mw (peso molecular peso promedio): 548



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Tosilación de Poliglicidol.**

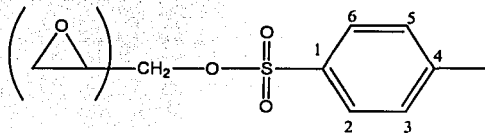
En un matraz bola de 100 ml equipado con trampa de humedad ( $MgSO_4$ ) y agitación magnética se coloca 6.89g ( $6.63 \times 10^{-2}$  mol) de poliglicidol y 20 ml de piridina, se deja disolver. Se coloca el matraz en baño de hielo y se agregan 18.96g ( $9.94 \times 10^{-2}$  mol) de cloruro de para-toluensulfonilo de forma lenta, aproximadamente 10-15min. Se deja reaccionar 24 hrs. Una vez transcurrido este tiempo se vacía la mezcla de reacción en un vaso de precipitados de 500 mL que contenga 150 ml de ácido clorhídrico diluido ( $\approx 23\%$ vol) y se deja reposar 2 horas. Posteriormente se decanta el líquido, se disuelve el producto en cloroformo y se lava con agua ( $3 \times 50$  ml) en un embudo de separación. La fase orgánica ( $CHCl_3$ ) se coloca en un vaso de precipitados con agitación y se seca con  $MgSO_4$ .

La disolución libre de humedad se filtra y se evapora el cloroformo en un matraz de 250 ml previamente pesado, finalmente se deja secar en la bomba de vacío y se pesa.

Cantidad obtenida: 12.48g =  $5.47 \times 10^{-2}$  mol de poliglicidol tosilado.

Rendimiento: 82.6%                      color: miel                      Mw: 1007

PG-OTs



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Reacción de Poliglicidol tosilado con carbazol.**

En un matraz bola de 100 ml, equipado con refrigerante en posición de reflujo y agitación magnética se coloca 1.00gr (4.38mmol) de poliglicidol tosilado (Pg-OTs), se disuelve con 10 ml de acetona y se agregan 0.41g (2.48mmol) de carbazol. En un vaso de precipitados de 50 ml se pesan 0.59 g de hidróxido de potasio y se disuelven con 0.5 ml de agua, esta solución se adiciona al matraz de reacción y se inicia el calentamiento a 60°C durante 48 horas. Transcurrido el tiempo se adiciona la mezcla de reacción a un vaso de precipitados de 250 ml con 100 ml de agua y 0.9 ml de ácido clorhídrico previamente preparado. Se deja reposar una hora, se cambia la solución ácida por agua y se deja reposar otra hora. Una vez hecho esto se decanta el agua y se disuelve el precipitado en 75 ml de cloroformo. Se hacen tres lavados con 100 ml de agua en un embudo de separación de 500 ml. Se separa y seca con MgSO<sub>4</sub> en un vaso de precipitados de 250 ml durante cuatro horas y se filtra.

La solución se trasvasa a un matraz de 250 ml previamente pesado y se evapora el disolvente. Se deja secar en bomba de vacío y se pesa.

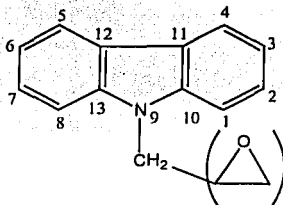
Cantidad obtenida: 0.50g = 2.25×10<sup>-3</sup> mol

Rendimiento 91%

color: café claro

Mw: 966

PG- carbazol.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



*Reacción de Poliglicidol tosilado con 7-OH- cumarina.*

En un matraz bola de 250 ml equipado con refrigerante en posición de reflujo y agitación magnética se colocan 14.14g ( $6.20 \times 10^{-2}$  mol) de poliglicidol tosilado y 50 ml de n-metil pirrolidona, se deja homogeneizar, posteriormente se agregan 10.05g ( $6.20 \times 10^{-2}$  mol) de 7-hidroxycumarina, se agita hasta conseguir una solución homogénea y finalmente se adicionan 10.00g ( $7.20 \times 10^{-2}$  mol) de carbonato de potasio. Se inicia el calentamiento a 60°C. Transcurridas 24 hrs de reacción se vacía la mezcla de reacción en un vaso de precipitados de 1L contenga 250 ml de ácido clorhídrico diluido ( $\approx 10\%$ vol), se checa que el pH sea neutro o ligeramente ácido y se deja media hora. Se decanta el H<sub>2</sub>O, se agregan 600 mL de H<sub>2</sub>O y se deja reposar otra hora.

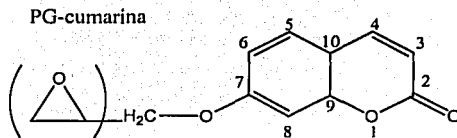
Se decanta el agua y se disuelve el precipitado en cloroformo. Se agrega MgSO<sub>4</sub> y se deja agitando 4 horas. Se filtra y se evapora el cloroformo en un matraz de 250 ml previamente pesado, finalmente se deja secar en la bomba de vacío y se pesa.

Cantidad obtenida: 9.67g =  $4.44 \times 10^{-2}$  mol

Rendimiento: 72%

color: ámbar

Mw: 1151



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*Reacción de poliglicidol tosilado con 4-nitro, 4'-hidroxi-azobenceno.*

En un matraz bola de 100 ml, equipado con refrigerante en posición de reflujo y agitación magnética se colocan 0.63gr (2.70 mmol) de poliglicidol tosilado (Pg-OTs), se disuelve con 20 ml de n-metilpirrolidona, se agregan 0.68g (2.70 mmol) de 4-nitro, 4'-hidroxi-azobenceno y 0.45 g (3.22 mmol) de carbonato de potasio. Se inicia el calentamiento a 60°C y se deja durante 7 días. Transcurrido el tiempo de reacción se prepara una mezcla de 0.75 ml de ácido clorhídrico y 50 ml de agua en un vaso de precipitados de 250 ml. Se adiciona la mezcla de reacción cuidadosamente para no formar aglomerados. Se deja reposar una hora, se filtra en filtro de vidrio sin vacío y se hacen tres lavados con 150 ml de agua helada. Se deja secar al vacío y se pesa.

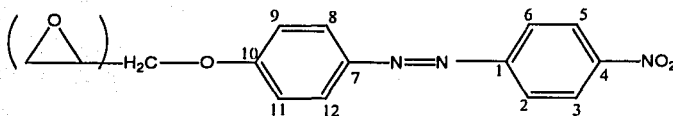
Cantidad obtenida:  $0.76\text{g} = 2.56 \times 10^{-3}\text{ mol}$

Rendimiento 71%

color: café oscuro

Mw: 3059

PG-azo



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Reacción de poliglicidol con macrociclo (2,2), N2.**

En un tubo de polimerización se colocan 0.20g de Macrociclo (2,2) N2 ( $3.1 \times 10^{-4}$  mol), polvo color naranja y 0.30 g de poliglicidol PG, ( $4.05 \times 10^{-3}$  mol) líquido viscoso color miel; bajo condiciones de polimerización en fusión 250°C; en atmósfera de nitrógeno N<sub>2</sub> ↑ ; durante 3h.

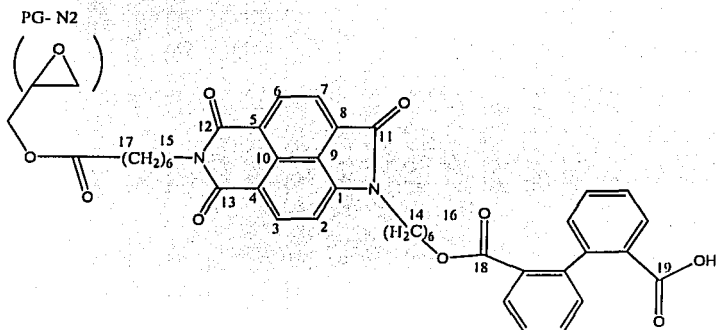
Transcurrido el tiempo la muestra tiene consistencia chiclosa y el color es café oscuro. Se deja alcanzar temperatura ambiente y se procede a extraer con cloroformo a ebullición. Se decanta el extracto a un vial previamente pesado, se deja evaporar el disolvente y se deja secar al vacío.

Cantidad obtenida: 0.18g =  $2.55 \times 10^{-4}$  mol

Rendimiento 82%

color: amarillo

Mw: 2559



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*Caracterización física y espectroscópica.*

- Los puntos de fusión de todos los compuestos sintetizados se determinaron en un aparato Osyma.
- Los espectros de FT-IR se registraron a partir de muestras en estado sólido utilizando una pastilla de KBr, usando un espectrómetro Nicolet 510p.
- Los espectros de RMN ( $^1\text{H}$ ) se determinaron en solución de DMSO- $d_6$  o  $\text{CDCl}_3$  utilizando TMS como patrón de referencia, usando un espectrómetro Varian a 300MHz.
- Los espectros de RMN ( $^{13}\text{C}$ ) se obtuvieron en solución de DMSO- $d_6$  o  $\text{CDCl}_3$  también respecto a TMS a 75.5MHz.
- Los pesos moleculares se determinaron inyectando la muestra a través de un cromatógrafo de permeación de gases GPC. Usando un instrumento Waters 169M GPC a 30°C en tetrahydrofurano, THF, columna KF604, flujo de 0.3ml·min $^{-1}$  y estándares de poliestireno, que son con los que contaba el laboratorio, cabe mencionar que estos valores deben ser tomados con reserva ya que el poliestireno no tiene las mismas características que los polímeros hiper-ramificados.
- Los termogramas DSC y TGA fueron determinados a una velocidad de calentamiento de 10°C min $^{-1}$  en atmósfera de nitrógeno con un aparato Du Pont 2100.
- Los espectros UV-Visible se determinaron en un espectrómetro UNICAM UV300, celda de cuarzo, en el rango del espectro electromagnético de 190 a 600nm. Utilizando como disolventes de referencia metanol y cloroformo.

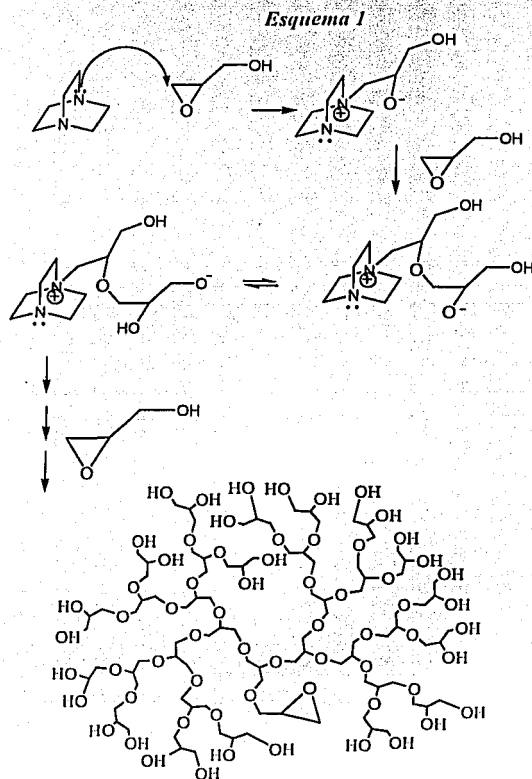
Para la determinación de conversión % se utilizaron los espectros RMN de protón de todos los productos

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El Poliglicidol se obtuvo mediante la polimerización de glicidol en dioxano utilizando DABCO(diazabicyclo-octano) como iniciador. Es una polimerización aniónica con apertura de anillo que se inicia con el ataque del par electrónico del nitrógeno al metileno del grupo epoxi dando lugar al alcóxido anión que ataca a la siguiente molécula de glicidol,



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La estructura hiper-ramificada se forma gracias a un rápido intercambio protónico entre anión alcóxido y los grupos OH en la periferia de la molécula dendrímica. Como recientemente se mostró, la energía de activación de transferencia del protón es solo 1.5 – 2.0 kcal/ mol y debe llevarse a cabo muy rápidamente aun a temperatura ambiente<sup>35</sup>.

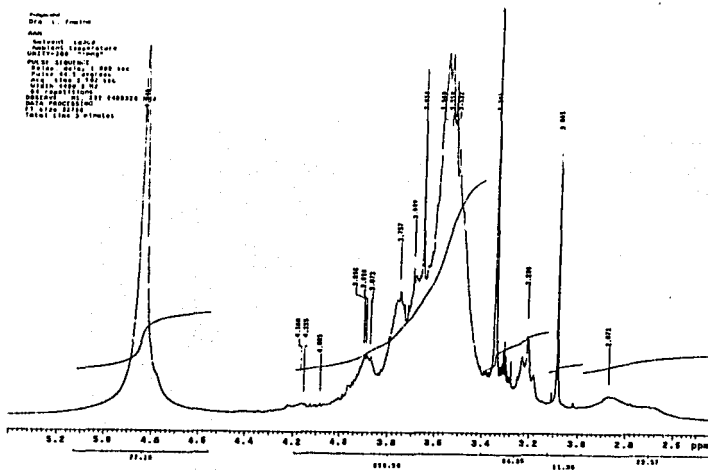
**Tabla 1**  
Resultados experimentales.

| Clave      | p.f.(°C) | Rend.(%) | color       | DSC(°C) | TGA(°C) | GPC(Mw) |
|------------|----------|----------|-------------|---------|---------|---------|
| PG         | n. det*  | 91       | ámbar       | n. det. | n. det. | 548     |
| PG-OTs     | n. det.  | 82       | miel        | n. det. | n. det. | 1007    |
| PGcarbazol | 59-61    | 91       | café claro  | 60      | 118     | 966     |
| PGcumarina | 66-68    | 72       | ámbar       | 125     | 262     | 1151    |
| PGAzo      | n.det    | 71       | café oscuro | 47      | 72      | 3059    |
| PGN2       | 237-238  | 82       | amarillo    | 223     | 169     | 2559    |

\*n. det.: no determinado. Sin embargo en las referencias se reportan a temperaturas por abajo de 0°C.

La Tabla 1 muestra el peso molecular del políglicidol. Como se puede apreciar el peso molecular de políglicidol determinado por medio de GPC con estándares de poliestireno es bastante bajo correspondiendo a unas 7 unidades de glicidol, por lo que se podría determinar que se alcanza la tercera generación de políglicidol, que calculada como  $C_{21}H_{42}O_{14}$  es de 519 g/mol. Sin embargo, el radio hidrodinámico de polímeros hiper-ramificados es bastante mas bajo en comparación con radios hidrodinámicos de polímeros lineales con semejante peso molecular. Como consecuencia el uso de estándares lineales subestima mucho el peso molecular de un polímero hiper-ramificado. El espectro  $^1H$  RMN

de poliglicidol tiene un singulete 4.85, y dos multipletes 3.80-3.20 y 2.90-2.60 ppm que corresponden a grupos OH terminales y grupos metinos y metilenos respectivamente.



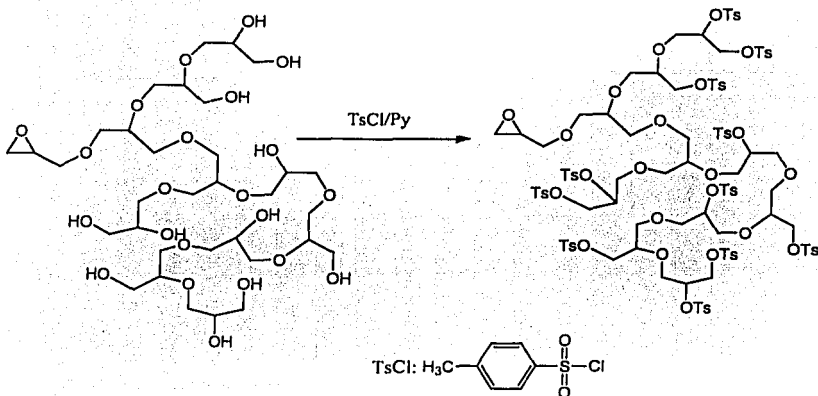
Para convertir los grupos OH terminales a buenos grupos salientes en reacción de sustitución nucleofílica alifática se hizo tosilación de poliglicidol dando lugar a poliglicidol tosilado (PG-OTs) (Esquema 2). El proceso de tosilación se lleva a cabo con facilidad con cloruro de tosilato en piridina a temperatura ambiente y es similar a reacción de tosilación de cualquier alcohol alifático. En diferencia de una reacción con un alcohol de bajo peso molecular las reacciones con sustratos poliméricos difícilmente llegan a 100 % de conversión debido a impedimentos estéricos. La conversión de grupos OH se puede medir utilizando espectroscopia de  $^1\text{H-RMN}$ , como mas adelante se explicará.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



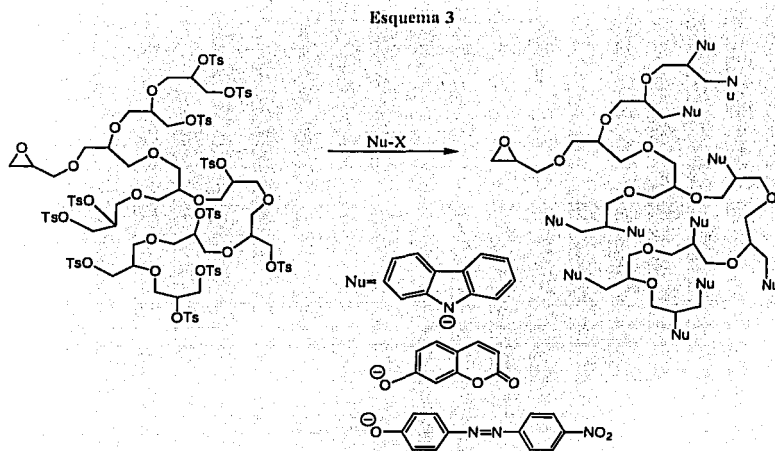
En los espectros de PG-OTs se observa disminución de las señales de OH y aparición de tres grupos de señales mas, un singulete de CH<sub>3</sub> en 2.45 ppm. y dos multipletes que pertenecen a protones aromáticos de grupo tosilo en el rango de 7.20-8.00 ppm. De acuerdo a la espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN la conversión de grupos OH se calcula haciendo una relación entre la integral de los grupos OH del glicidol y la integral de los grupos OH remanentes en el espectro del poliglicidol tosilado determinando así que la conversión fue de 80%. La tosilación cambia drásticamente las propiedades físicas del poliglicidol. El poliglicidol no es soluble en disolventes orgánicos no polares mientras que si es soluble en agua y metanol. El producto tosilado no es soluble en agua y metanol sino en cloroformo y otros disolventes no polares.

Esquema 2



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

PG-OTs fue la materia prima para introducir los cromóforos en la molécula dendrímica por medio de la reacción de sustitución nucleofílica. Tres tipos de cromóforos fueron investigados; carbazol, 7-hidroxicumarina y 4-hidroxi-4'-nitrozobenceno (esquema 3).



En el caso de los dos últimos nucleófilos la reacción fue efectuada en NMP (n-metilpirolidona) en presencia de  $K_2CO_3$  como aceptor del protón. Para el carbazol, la acidez del grupo N-H es mucho menor en comparación con el grupo OH y se necesita una base mas fuerte como NaOH para generar el carbanión. Pero como el NaOH reacciona con NMP dando lugar al 4-amino- (N-metil)-butanoato de sodio, se cambió la NMP por acetona como medio de reacción.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Datos obtenidos del espectro de PG-OTs:

$$\int(4.10 \text{ ppm}, CH) = 15 \text{ mm}; \int(3.5 \text{ ppm}, CH_2) = 32 \text{ mm}$$

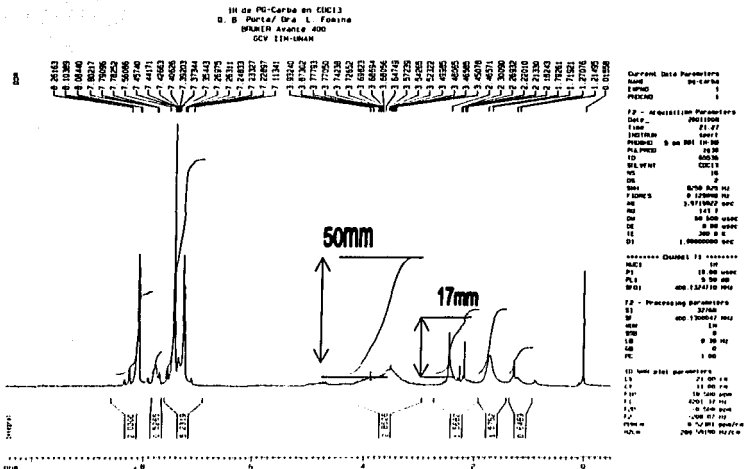
$$\int(2.5 \text{ ppm}, CH_3) = 30 \text{ mm}$$

Posteriormente se determina la relación existente entre las señales de metilos respecto a metilenos y metinos.

$$\frac{\int CH_3}{\int CH_2 + \int CH} = \frac{30 \text{ mm}}{32 \text{ mm} + 15 \text{ mm}} = \frac{30 \text{ mm}}{47 \text{ mm}} = 0.64$$

0.64 es la cantidad que tenemos de poliglicidol tosulado, usado como materia prima para las siguientes reacciones, por esto se determina como el 100%.

Con este dato, se procede a determinar la cantidad de poliglicidol tosulado sin reaccionar de la reacción con carbazol.



Espectro de RMN H<sup>1</sup> de Pg- carbazol.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

De este espectro se obtienen los siguientes datos:

$$\frac{\int CH,}{\int (CH_2 + CH)} = \frac{17mm}{50mm} = 0.34$$

Ahora, si  $0.64 \rightarrow 100\%$

entonces  $0.34 \rightarrow x$ ; por lo que  $x = 53.125 \approx 53\%$  de Pg - OTs sin reaccionar.

Haciendo la diferencia entre el Pg-OTs al inicio(100%) y al termino de la reacción (53%) se determina el grado de sustitución en el polímero hiper-ramificado con carbazol que es de 47%.

- La reacción entre 7-hidroxycumarina y PG-OTs da lugar a PG-cumarina. En este caso la conversión de grupos tosilo llega a 72 % como se puede calcular a partir de los espectros de  $^1H$ -RMN utilizando las señales del grupo tosilo restantes y de los protones de la cumarina.

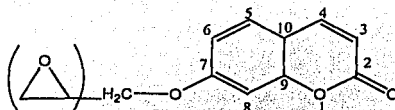


Figura 2. Poliglicidol injertado con cumarina. PG-cumarina

- La reacción mas completa tiene lugar en el caso de la reacción de PG-OTs con 4-hidroxi-4'-nitroazobenceno. En este caso la conversión de grupos Ts llega hasta 86 % como se puede determinar de los espectros de H-RMN utilizando las señales de grupos tosilo y azobenceno. Los espectros RMN pueden ser consultados en el Anexo 1.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

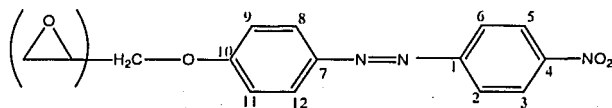
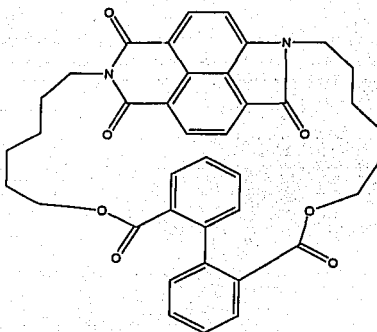


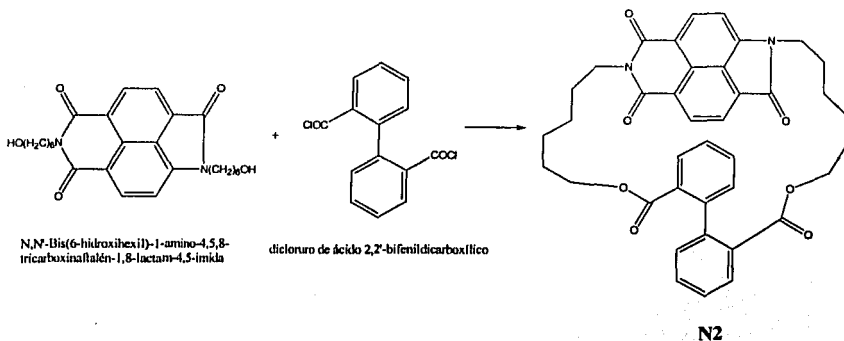
Figura 3. Poliglicidol injertado con 4-hidroxi-4'-nitroazobenceno. PG-azo

- Como parte de una nueva estrategia de modificación de PG se intentó la polimerización de injerto de un macrociclo que contiene el cromóforo de lactamaimida.



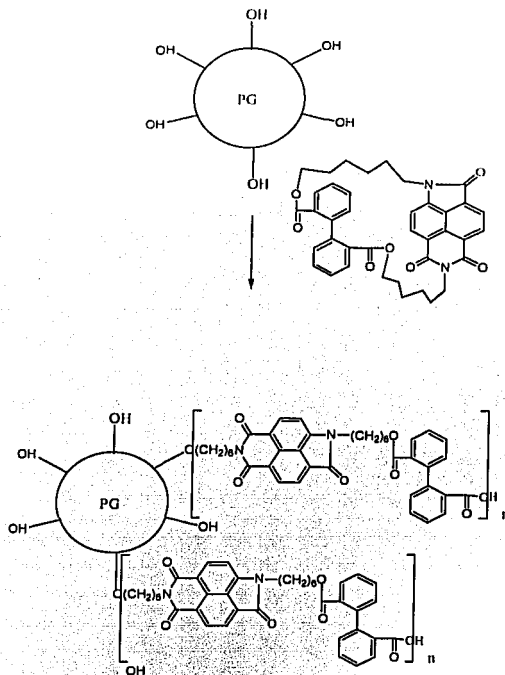
N2

La reacción de modificación representa la polimerización con apertura del anillo iniciada por grupos OH de poliglicidol. El ciclo correspondiente se prepara a partir de dicloruro de ácido 2,2'-dicarboxibifenilico y lactamaimida correspondiente.



La polimerización de injerto con apertura de anillo empieza con el ataque del par de electrones del oxígeno del grupo OH al grupo carbonilo del macrociclo formando el intermediario tetraédrico. Después de la disociación del intermediario tetraédrico y la transferencia del protón, el ciclo se repite dando lugar al PG modificado con cadenas laterales que contienen cromóforos de lactamamida. La reacción se lleva a cabo calentando el poliglicidol y el macrociclo a 250° C durante 3 horas bajo el flujo de nitrógeno.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



**Figura 4.** Poliglicidol injertado con N2. PG-N2

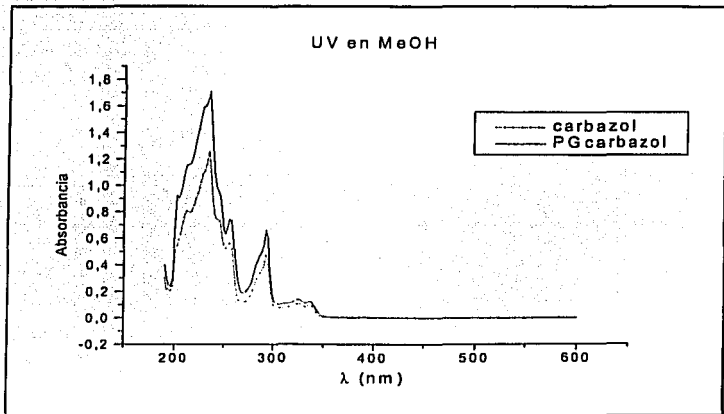
Como se puede observar en la figura 4, los grupos terminales de poliglicidol mediante una polimerización con apertura de anillo forman ramificaciones que contienen grupos de lactamaimida. Sin embargo, debido a la complejidad del espectro de RMN del macrociclo inicial no es posible hacer la misma relación que se hizo en los otros casos para determinar la conversión.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

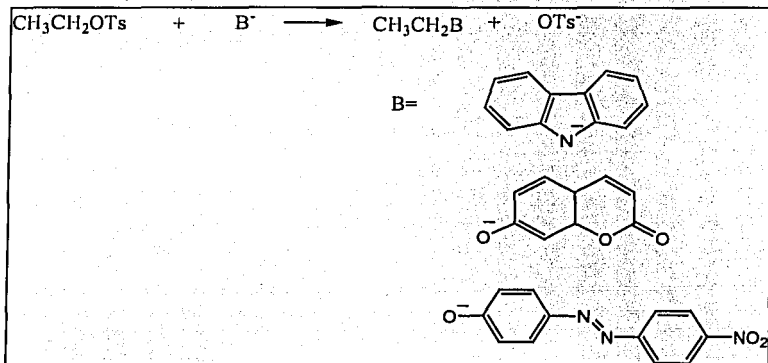


Los espectros de UV-visible se tomaron con el propósito de observar la posible agregación de grupos terminales cromóforos. Ya que la conjugación entre dos o mas cromóforos tiende a provocar desplazamientos de los máximos de los picos a longitudes de onda más largas.

Regularmente la agregación es característica en disolventes acuosos, donde los polímeros que se obtuvieron no son solubles. Hemos estudiado las soluciones en metanol, el disolvente mas polar que solubiliza los polímeros sintetizados, y en cloroformo. Como se puede observar de los espectros UV, no existe agregación alguna entre moléculas de cromóforos en los polímeros hiper-ramificados sintetizados (los espectros UV de cromóforos monoméricos y los de polímeros hiper-ramificados modificados son idénticos). En todos los casos la absorción mas importante se da entre 200-400nm del espectro electromagnético, es decir en la región del ultravioleta.

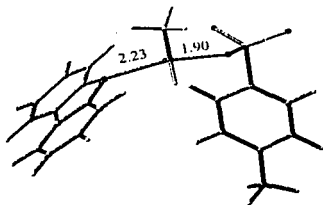


Para entender el origen de la diferencia en conversión de los grupos tosilato, en el caso de los tres diferentes nucleófilos en los que se pudo determinar la conversión, se utilizaron técnicas de modelado molecular, descritas mas adelante. Como reacción modelo fue seleccionada la reacción entre los aniones correspondientes y tosilato de etilo.

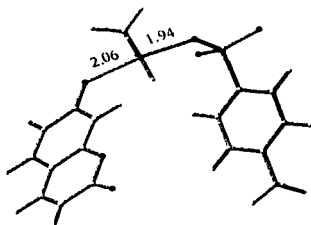


Para efectuar todos los cálculos se utilizó el paquete Jaguar 5.0. La geometría de todos los intermediarios fue optimizada utilizando el funcional de densidad híbrido (B3LYP) con la base 6-31G (d), este tipo de método se describe en las páginas 38-40. Se tomó en cuenta la influencia del disolvente utilizando el modelo de solvatación continua de Poisson – Boltzmann. Los estados de transición fueron localizados utilizando el método QST-2 implementado en Jaguar donde la estimación inicial para estado de transición se genera haciendo el promedio de las coordenadas de materias primas y de productos. Para todos los estados de transición fueron calculadas las frecuencias para asegurarse que existe una sola frecuencia imaginaria que corresponde a la coordenada de reacción.

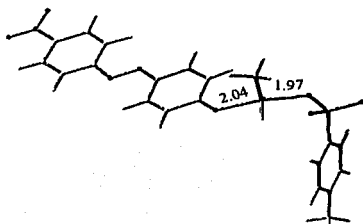
Geometrías optimizadas de los estados de transición modelo.



TR-carbazol



TR-cumarina



TR-azo

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2

Resultados del estudio teórico a nivel de teoría B3LYP/6-31G\*.

| Reacción               | Conversión <sup>a)</sup><br>% | $\Delta G$ kcal/mol | G* Kcal/mol | $\Delta G_{solv}$<br>kcal/mol | G* <sub>solv</sub><br>Kcal/mol |
|------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------|-------------------------------|--------------------------------|
| EtOTs +<br>carbazoilo- | 47                            | -29,2               | 14,4        | -36,6                         | 33,5                           |
| EtOTs<br>+cumarinil-   | 72                            | -9,0                | 19,2        | -19,6                         | 32,3                           |
| EtTs+Azo-              | 86                            | 3,8                 | 26,6        | -17,1                         | 33,6                           |

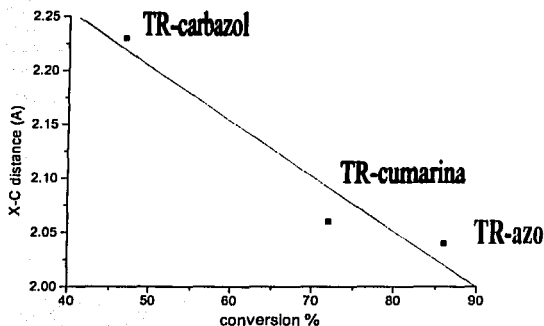
a) corresponde a la conversión de grupos tosilo en la reacción de polimerización determinados experimentalmente por RMN.

La Tabla 2 muestra las energías libres de las reacciones y sus energías libres de activación en el estado gaseoso y tomando en cuenta el disolvente. Como se puede apreciar de los datos de energías libres de activación en fase gaseosa el anión mas reactivo (nucleofílico) es el anión de carbazol mientras que el menos nucleofílico es el azo que coincide además con su basicidad relativa. Las energías libres de las reacciones son mas negativas para el anión de carbazol y menos negativas para el anión azo. Los datos en fase gas demuestran que la reacción de tosilo de etilo es favorable tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico cosa que se contra pone a los datos experimentales.

Cuando la solvatación se toma en cuenta la situación cambia. Por un lado, la solvatación favorece a todas las reacciones termodinámicamente, conservando el orden de reactividad. Por otro lado las energías de activación de las reacciones modelos son mas altas y muy similares para las tres. Después de tomar en cuenta la participación de disolvente todas las reacciones resultan tener las energías de activación similares mientras que la reacción mas favorable termodinámicamente sigue siendo la reacción con el anión de carbazol.

Como se puede observar de los datos de modelado molecular la variación en conversión de grupos tosilo no tiene que ver con factores electrónicos. Desde nuestro punto de vista las diferencias se deben a factores estéricos. La **gráfica 1** muestra la correlación de distancias X-C en tres diferentes estados de transición y las conversiones de grupos tosilo en PG-OTs.

Como se puede observar la conversión disminuye con el aumento del distancia X-C que refleja impedimentos estéricos en el estado de transición. El más impedido es el anión de carbazol y el menos impedido es el anión azo. El efecto es notorio aun para tosilato de etilo y es mucho más importante para el polímero hiper-ramificado.



**Gráfica 1.** Correlación de distancias X-C calculadas en Amstrongs en tres diferentes estados de transición y las conversiones de grupos Ts en PG-OTs determinadas por RMN.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# CONCLUSIONES

### Conclusiones

Se ha demostrado que el poliglicidol hiper-ramificado (PG) se puede funcionalizar después de tosilarlo mediante una reacción de sustitución nucleofílica.

El Poliglicidol tosilado (PG- OTs) con una conversión de grupos OH del 80% se ha hecho reaccionar con carbazol, 7-hidroxicumarina y 4- hidroxí-4'-nitroazobenceno en n-metil pirrolidona, en presencia de  $K_2CO_3$  para obtener poliglicidol hiper-ramificado funcionalizado con estos cromóforos. Además se intentó la polimerización de injerto de un macrociclo que contiene el cromóforo de lactamaimida.

Apoyándonos en los espectros de RMN de protón, se encontró que la conversión de los grupos tosilo fue de 47, 72 y 82% para carbazol, 7-hidroxicumarina y 4- hidroxí-4'-nitroazobenceno, respectivamente.

En base a los resultados de los cálculos teóricos de distancia interatómica en el estado de transición de la reacción modelo (páginas 61 y 62), la funcionalización parece estar controlada por impedimentos estéricos en el sitio reactivo. El sitio reactivo involucra al azufre del grupo saliente (tosilo), al carbono que sufre la sustitución nucleofílica y al heteroátomo del sustituyente entrante (oxígeno o nitrógeno).

Esto se corrobora con los datos de conversión expuestos en la Tabla 2. Ya que el nucleófilo más impedido estéricamente (refiriéndonos a la zona del nitrógeno del carbazol) muestra la conversión más baja, mientras que el nucleófilo menos impedido estéricamente (oxígeno del 4-hidroxi-4'-nitroazobenceno) muestra la conversión más alta.

Se estudió teóricamente una reacción modelo de Et-OTs con carbazol, 7-hidroxicumarina y 4-hidroxi-4'-nitroazobenceno con un nivel de teoría B3LYP/6-31G\*.

A partir de este estudio se observa que se toma en cuenta la solvatación todas las reacciones muestran  $\Delta G$  negativo aumentando de carbazol a 4-hidroxi-4'-nitroazobenceno.

Debido a que la conversión de los grupos tosilo disminuye de 4-hidroxi-4'-nitroazobenceno a carbazol, la funcionalización no es una reacción controlada termodinámicamente.

**Tabla 2**

Resultados del estudio teórico a nivel de teoría B3LYP/6-31G\*.

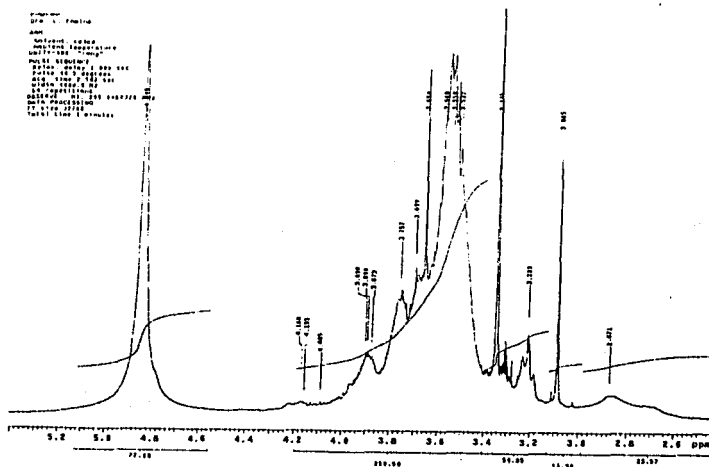
| Reacción               | Conversión <sup>a)</sup><br>% | $\Delta G$ kcal/mol | G* Kcal/mol | $\Delta G_{\text{solv}}$<br>kcal/mol | G* <sub>solv</sub><br>Kcal/mol |
|------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| EtOTs +<br>carbazoilo- | 47                            | -29,2               | 14,4        | -36,6                                | 33,5                           |
| EtOTs<br>+cumarinil-   | 72                            | -9,0                | 19,2        | -19,6                                | 32,3                           |
| EtTs+Azo-              | 86                            | 3,8                 | 26,6        | -17,1                                | 33,6                           |

a) corresponde a la conversión de grupos tosilo en la reacción de polimerización determinados experimentalmente por RMN.

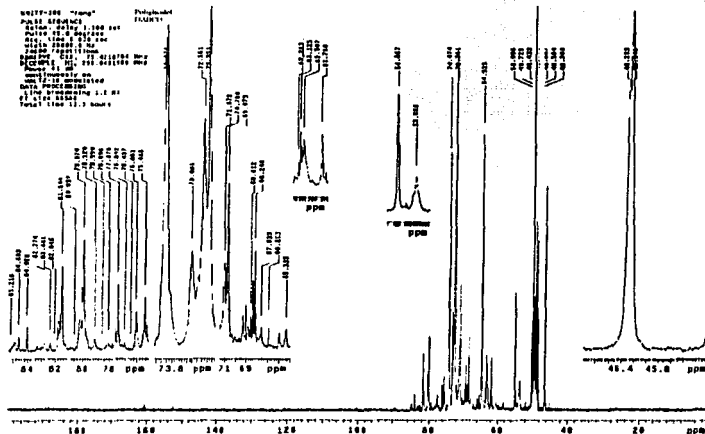


# ANEXOS

## Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

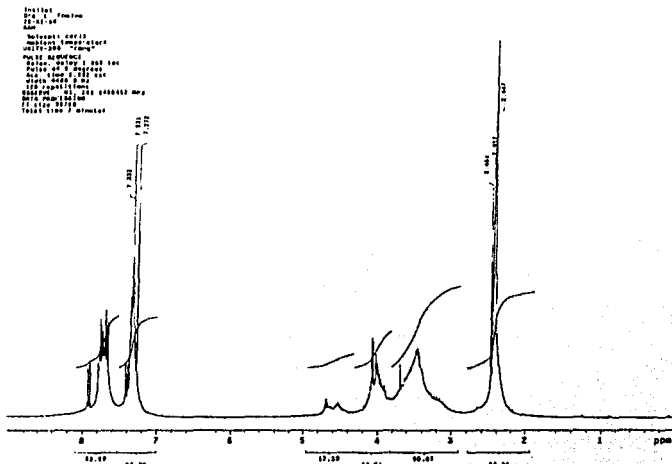


<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm)=4.85 (s, OH), 3.80-3.20 (m, CH, CH<sub>2</sub>), 2.90-2.60 (m, CH, CH<sub>2</sub>, anillo oxirano).

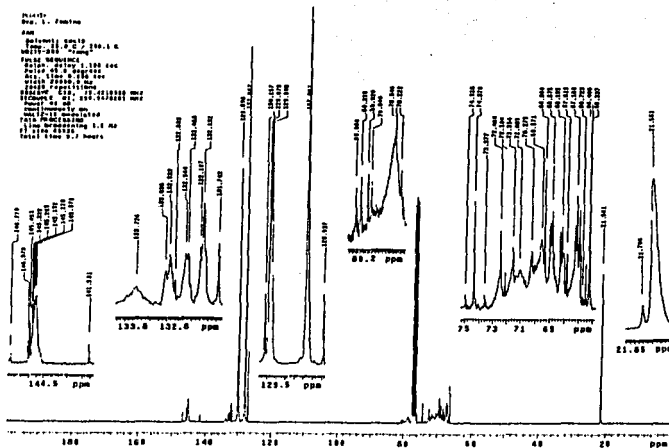


<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm)=81.5, 79.9, 74.1, 73.0, 72.5, 72.4, 71.1, 70.8, 64.5, 62.9 (CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OR, CHOR, CHOH).

TESIS CON  
 FALTA DE PAGEN

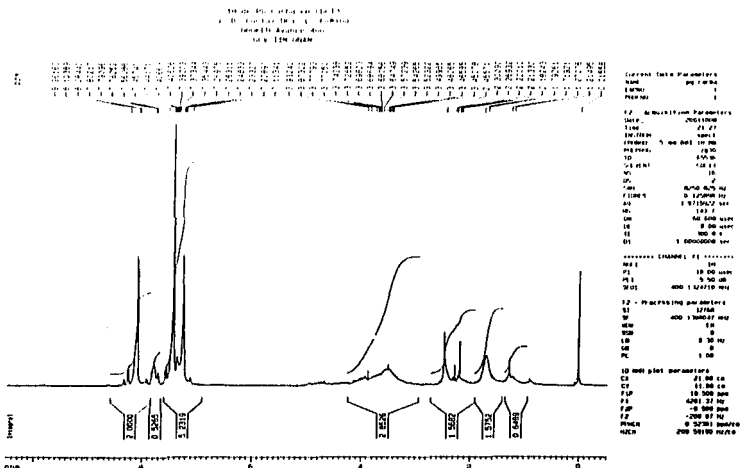


$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=8.00\text{-}7.20$  (m, 4H, arom), 4.80-4.40 (m, OH, poliglicidol), 3.80-3.20 (m, CH,  $\text{CH}_2$ , poliglicidol), 2.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  Ts).

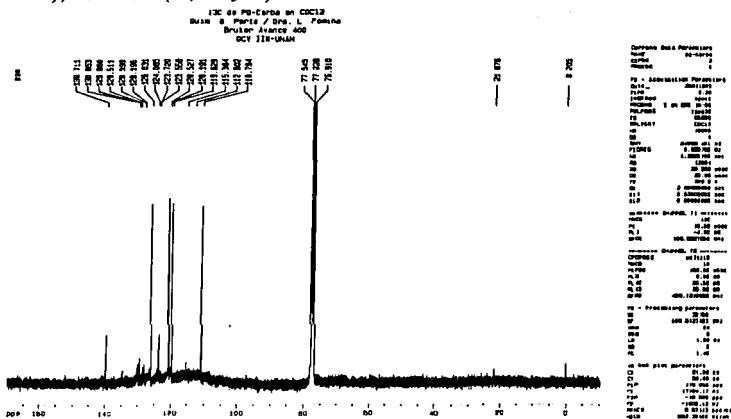


$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=146.8$  ( $\text{C}^1$  arom Ts), 141.59 ( $\text{C}^1$  arom Ts), 129.9, 127.90 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$  arom Ts), 80.6, 79.8, 74.9, 74.3, 72.5, 71.5, 71.1, 70.3, 68.9, 66.2 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OR}$ , CHOR, CHOH poliglicidol), 21.6 ( $\text{CH}_3$  Ts).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

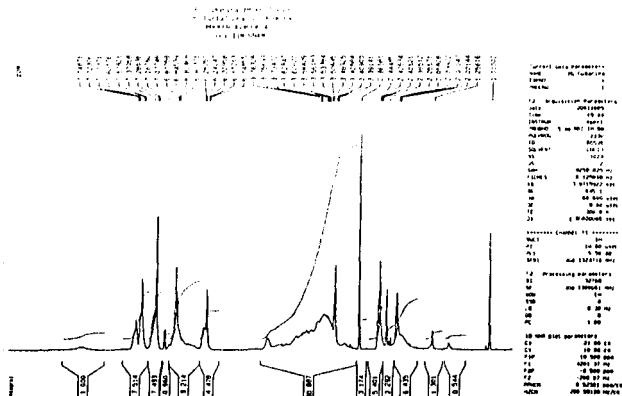


<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm)=8.11-8.08 (m, 2H, H<sup>1</sup>), 8.00-7.23 (m, arom., Ts), 7.43- 7.36 (m, 2H, H<sup>1</sup>), 7.26-7.11 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 4.90-4.40 (m, OH PG), 4.20-3.10 (m, CH, CH<sub>2</sub> poliglicidol), 2.50- 2.30 (m, CH<sub>3</sub> Ts).



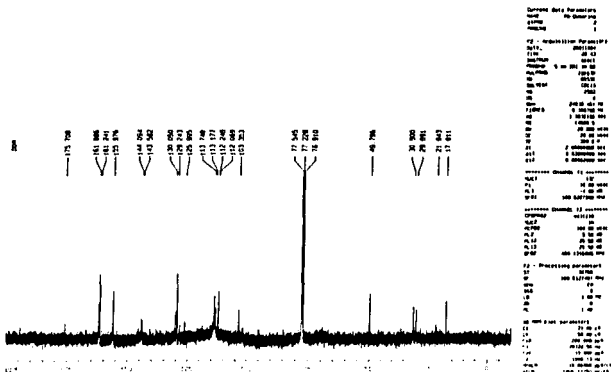
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm)=139.7 (C<sup>10</sup>), 129.9, 128.2 (C<sup>2</sup>, C<sup>1</sup>, arom Ts), 126.0, 120.5 (C<sup>4</sup>, C<sup>2</sup>), 123.7, 119.6 (C<sup>11</sup>, C<sup>3</sup>), 110.8 (C<sup>1</sup>), 81.5, 79.9, 74.1, 73.0, 72.5, 72.4, 71.1, 70.8, 64.5, 62.9 (CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OR, CHOR, CHO poliglicidol), 21.8 (CH<sub>3</sub> Ts).

TESIS CON  
 FALLA DE CALIFICACION



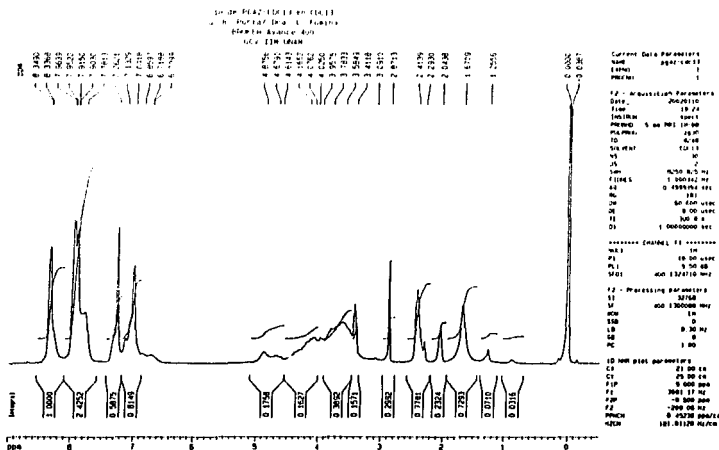
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm)= 8.94 (s, 1H, 7-OH), 8.00-7.20 (m, 4H<sup>a</sup>, arom., Ts), 7.75-7.72 (m, 1H, H<sup>d</sup>), 7.60-7.58 (m, 1H, H<sup>b</sup>), 6.88-6.85 (m, 1H, H<sup>e</sup>), 6.82-6.80 (m, 1H, H<sup>c</sup>), 6.17-6.14 (m, 1H, H<sup>f</sup>), 4.90-4.70 (m, OH glicidol), 4.40-3.20 (m, CH, CH<sub>2</sub> poliglicidol), 2.45 (s, CH<sub>3</sub> Ts).

PG-Cumarina 13C en CDCl3  
 0.8 Purificación L. Jansz  
 MUSEE LANGE MO  
 SCF 12H-0406

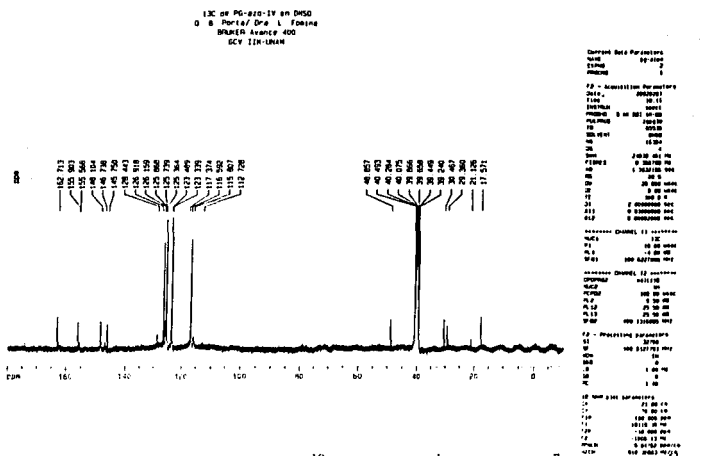


<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm)= 161.9 (C<sup>2</sup>), 161.2 (C<sup>7</sup>), 155.9 (C<sup>9</sup>), 144.1 (C<sup>4</sup>), 130.0, 128.0 (C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup> arom Ts), 129.2(C<sup>5</sup>), 113.8 (C<sup>6</sup>), 112.3 (C<sup>10</sup>), 112.1 (C<sup>3</sup>), 103.4 (C<sup>8</sup>), 81.5, 79.9, 74.1, 73.0, 72.5, 72.4, 71.1, 70.8, 64.5, 62.9 (CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OR, CHOR, CHO poliglicidol), 21.8 (CH<sub>3</sub> Ts).

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

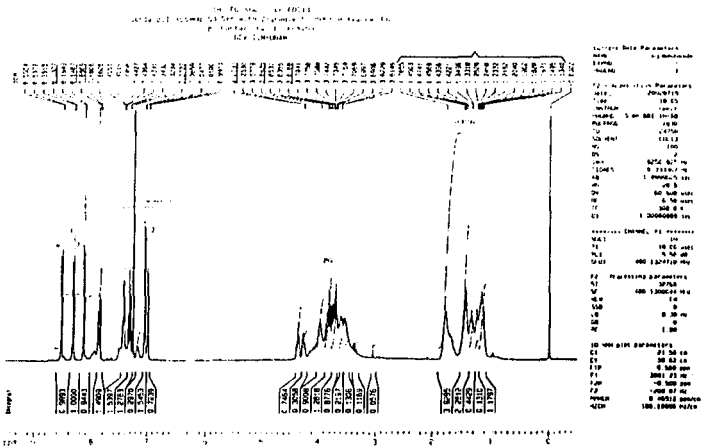


<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm)=8.35-8.34 (m, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup>), 7.96-7.78 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup>, H<sup>8</sup>, H<sup>12</sup>), 8.00-7.00(m, arom Ts), 7.13-6.85 (m, 2H, H<sup>9</sup>, H<sup>11</sup>), 5.00-4.87 (m, OH poliglicidol), 4.50-3.41 (m, CH, CH<sub>2</sub> poliglicidol), 2.41 (s, CH<sub>3</sub> Ts).

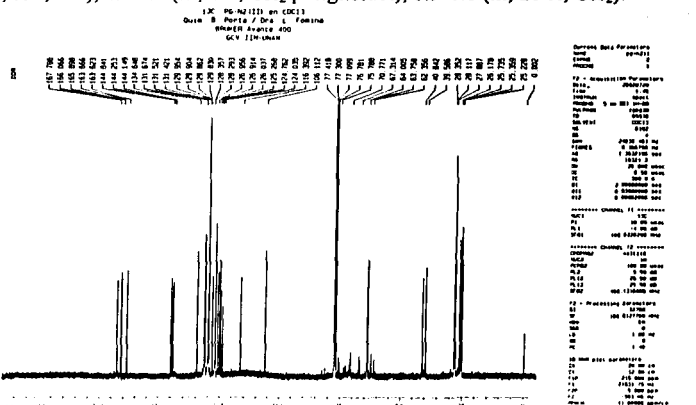


<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ(ppm)=162.70 (C<sup>10</sup>), 155.89 (C<sup>1</sup>), 148.09 (C<sup>7</sup>), 146.7 (C<sup>1</sup> arom Ts), 145.74 (C<sup>4</sup>), 128.43, 125.86, (C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>-arom Ts), 126.15 (C<sup>8</sup>, C<sup>12</sup>), 125.35 (C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>), 123.33 (C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>), 116.58 (C<sup>9</sup>, C<sup>11</sup>), 21.11 (CH<sub>3</sub> Ts).

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm)=8.55-8.53 (m, 1H, H<sup>6</sup>), 8.35-8.33 (m, 1H, H<sup>3</sup>), 7.88-7.86 (m, 1H, H<sup>7</sup>), 7.32-7.27 (m, 1H, H<sup>2</sup>), 7.88-7.00 (m, arom.), 4.40-4.26 (m, 1H, OH), 4.20-3.80 (m, 4H, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>), 4.2-3.2 (m, CH, CH<sub>2</sub> poliglicidol), 1.9-1.0 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>).



<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=167.8 (C<sup>11</sup>), 166.0, 165.9 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup>), 163.7, 163.6 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>), 144.8 (C<sup>1</sup>), 144.2, 144.1 (arom.), 134.7, 130.3, 125.3 (C<sup>3</sup>, C<sup>6</sup>, C<sup>7</sup>), 131.7, 131.5, 131.4 (arom.), 129.8 (C<sup>15</sup>), 126.0 (C<sup>8</sup>), 124.5, 124.0 (C<sup>4</sup>, C<sup>5</sup>), 116.4 (C<sup>9</sup>), 106.1 (C<sup>2</sup>), 81.5, 79.9, 74.1, 73.0, 72.5, 72.4, 71.1, 70.8, 64.5, 62.9 (CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OR, CHOR, CHOH poliglicidol), 64.0, 63.8 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup>), 29.7, 28.4, 28.1, 27.9, 26.6, 26.2, 25.7, 25.4, 25.2 (CH<sub>2</sub> alif.).

## Espectros IR

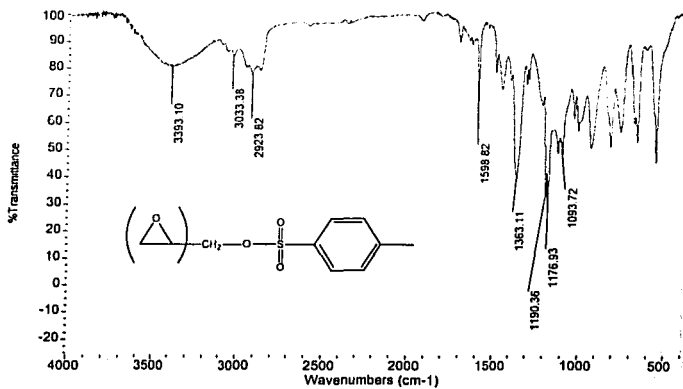
Dada la cantidad y variedad de grupos en el polímero hiper-ramificado, resulta difícil asignar todas las señales registradas. La zona de huellas digitales puede ser un punto de apoyo en determinar si los productos son diferentes a los reactivos.

Haciendo un análisis de los espectros de materias primas y productos podemos observar en estos últimos las señales características de vibración de grupos -OH del poliglicidol en  $3400\text{cm}^{-1}$ , -NH del carbazol en  $3420\text{cm}^{-1}$ , -C-H aromáticos en  $3050$  y  $1600\text{cm}^{-1}$ , -C-H alifático en  $2930$  y  $1450\text{cm}^{-1}$ , -(C=O)-O- de la cumarina  $1730\text{cm}^{-1}$ , del azo compuesto las señales de -NO<sub>2</sub> en  $1597$  y  $1342\text{cm}^{-1}$  y algo encimadas la se-N=N- en  $1630\text{cm}^{-1}$ , del macro ciclo en  $1719$  y  $1702\text{cm}^{-1}$  (lactama) y  $1665\text{cm}^{-1}$  (imida) señales del grupo -(C=O)-N- que pueden estar eclipsando las señales de la vibración en  $\approx 1735\text{cm}^{-1}$  esperada para el grupo -(C=O)-O-R.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

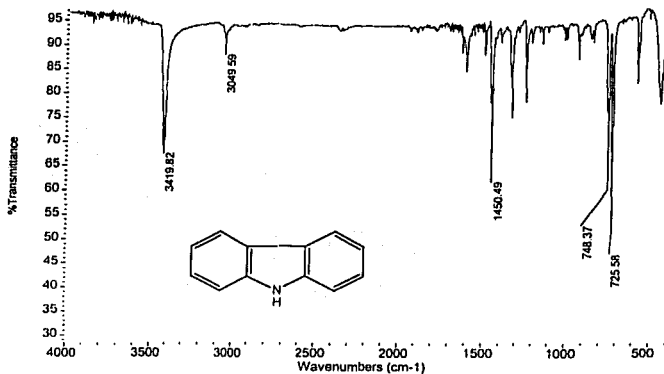


## Poliglicidol Tosilado



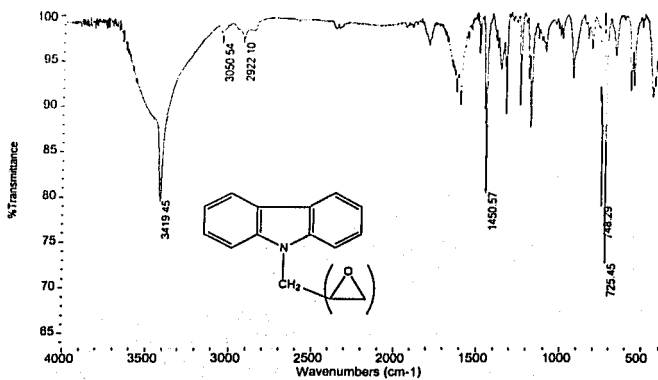
| Grupo                  | Vibración (cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|-------------------------------|
| -OH                    | 3393                          |
| -CH (sp <sup>3</sup> ) | 3033                          |
| -CH (sp <sup>2</sup> ) | 2924                          |
| -O-SO <sub>2</sub> -   | 1363, 1190, 1177              |
| R-O-R                  | 1094                          |

## Carbazol



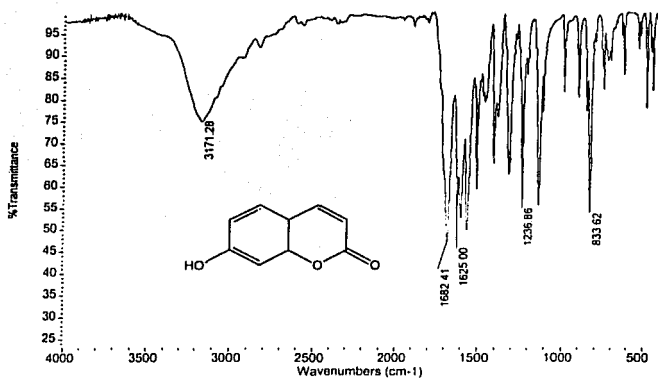
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## PG-carbazol

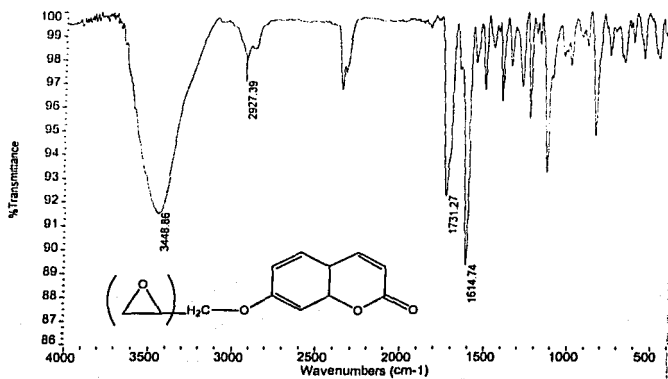


| Grupo                  | Vibración (cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|-------------------------------|
| -OH                    | Banda amplia 3400             |
| -NH                    | Banda aguda 3400              |
| -CH (sp <sup>2</sup> ) | 3050                          |
| -CH (sp <sup>3</sup> ) | 2922                          |

## Cumarina

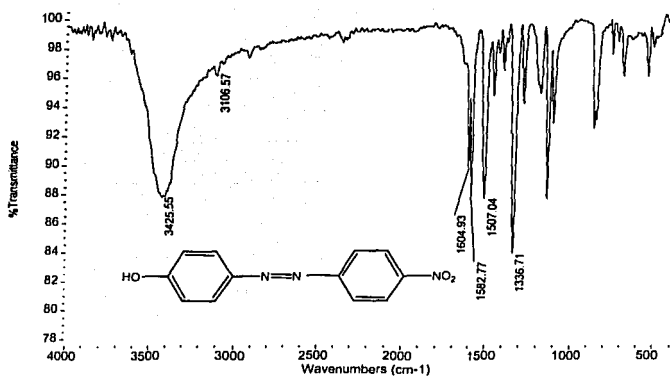


## PG- cumarina



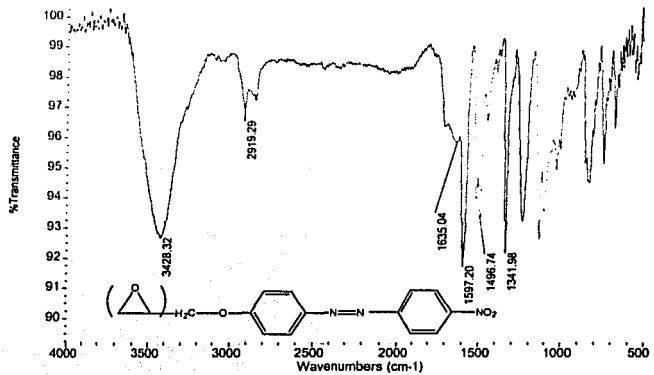
| Grupo                   | Vibración (cm <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------|-------------------------------|
| -OH                     | Banda amplia                  |
|                         | 3449                          |
| -CH (sp <sup>3</sup> )  | 3050                          |
| -CH (sp <sup>2</sup> )  | 2927                          |
| lactona α, β insaturada | 1731                          |
| Cetona-enólica          | 1615                          |

## Azo-OH



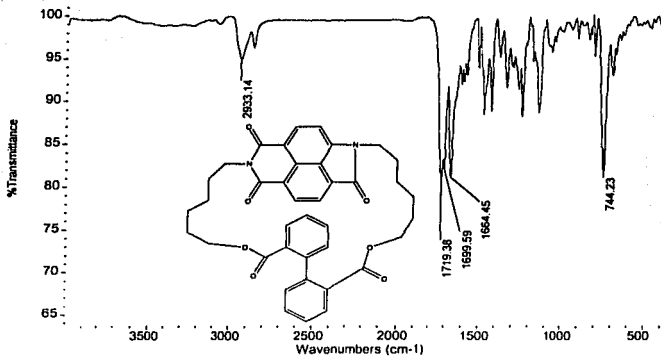
TESIS CON  
FALLA DE ...

PG- Azo



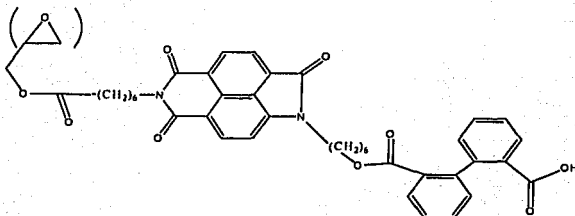
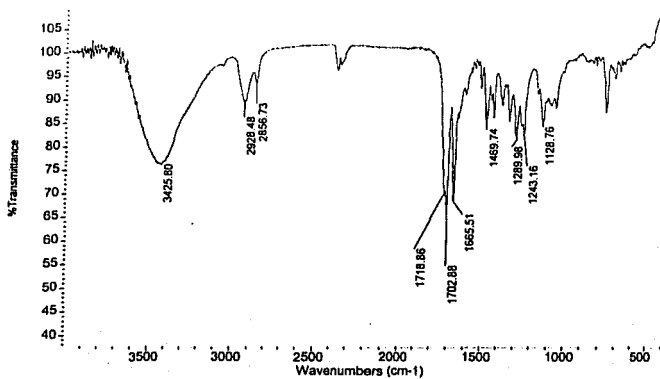
| Grupo                  | Vibración (cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|-------------------------------|
| -OH                    | Banda amplia 3428             |
| -CH (sp <sup>3</sup> ) | 2922                          |
| -N=N-                  | 1635                          |
| -NO <sub>2</sub>       | 1597, 1342                    |

Macrocielo



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

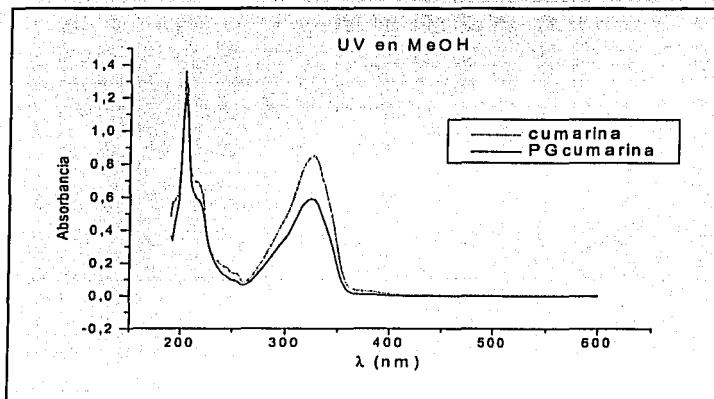
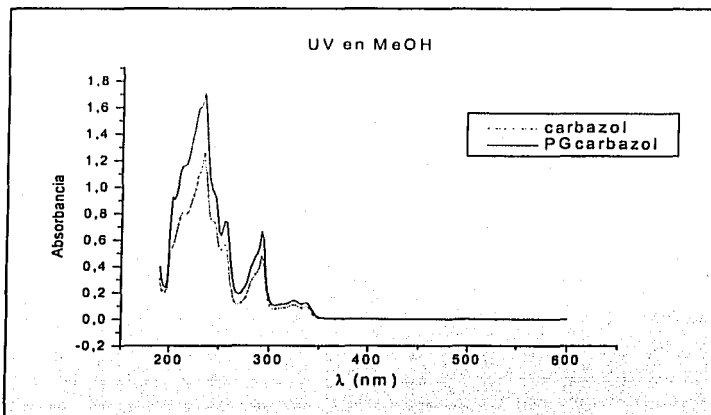
PG-Macrociclo



| Grupo                  | Vibración (cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|-------------------------------|
| -OH                    | Banda amplia 3426             |
| -CH (sp <sup>3</sup> ) | 2928                          |
| -N-(C=O)-              | 1719, 1665                    |
| -(C=O)-OH              | 1703                          |

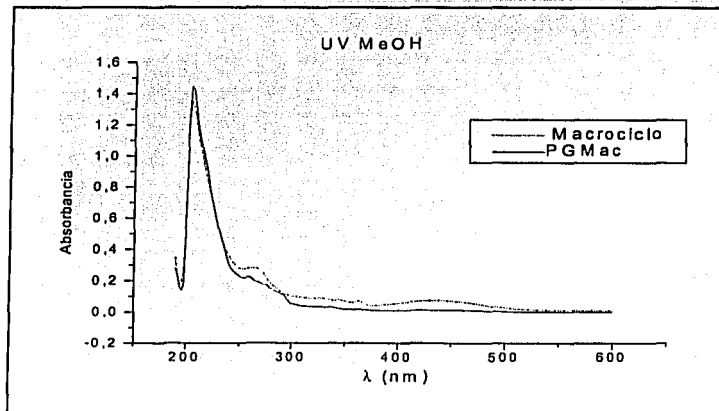
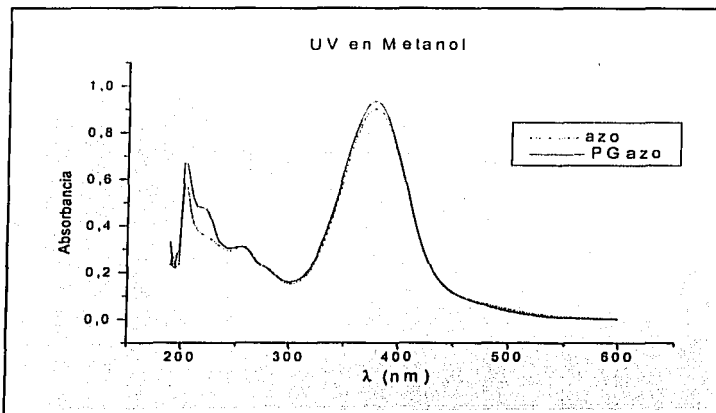
TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

## Espectros UV-visible de reactivos y productos.



TESIS CON  
FALLA DE SERVICIO

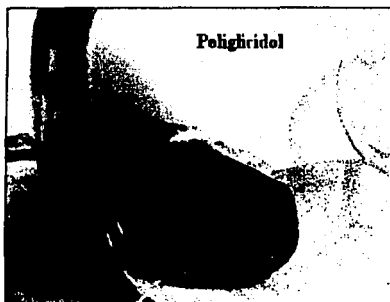
NO SE PUEDE  
SERVICIO



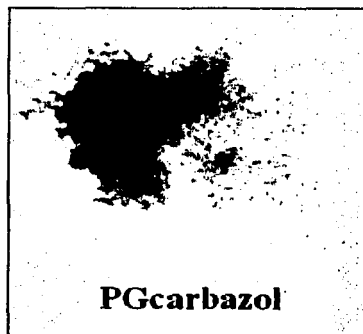
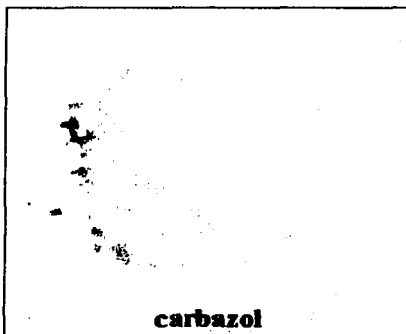
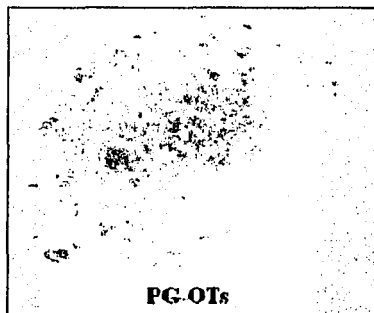
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**ANEXO 2: Fotografías de reactivos y productos.**

**Reactivos**

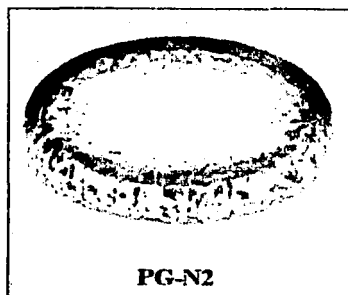
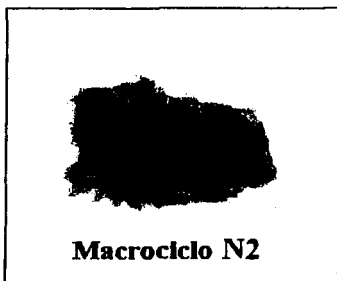
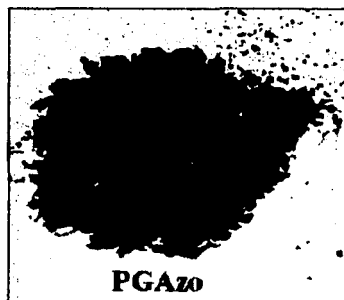
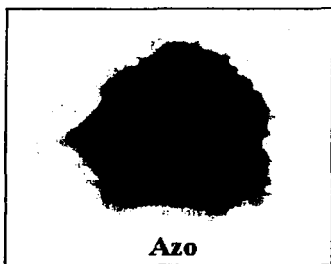
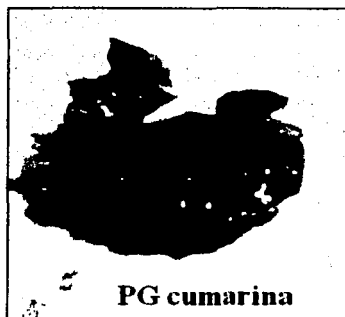
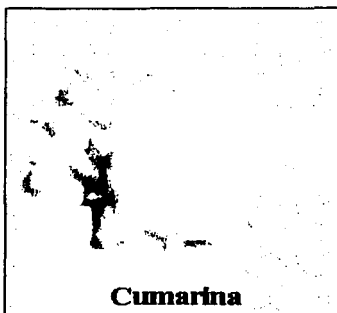


**Productos**



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN





TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# BIBLIOGRAFÍA

## Bibliografia

1. Fréchet, J. M. J. *Science*, 1994, 263, 1710.
2. Tomalia, D. A.; Durst, H. D. *Top. Curr. Chem.* 1993, 165,193; Newkome, G. R., *Advances in Dendritic Macromolecules*; JAI: Greenwich, CT, 1993; Vol. 1, p 1.
3. Hawker, C. J.; et. al.; *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6123..
4. Tomalia, D. A.; et. al.; *Polym. J.* 1985, 17, 117.
5. Kim; Webster; *Macromolecules* 1992, 25, 5561.
6. Fomine, S., Fomina, L. and Guadarrama, P., *Adv. in Macromolecules* 1, 2000, 57.
7. Vótle, F., *Synthesis*, 1978, 155.
8. Tomalia, D.A., Backer, H., J. Dewald; *Macromolecules*, 1986, 19, 2466.
9. Sunder, A., Hanselmann, R., Frey, H., *Macromolecules*, 1999, 32,4240.
10. Fréchet, J. Hawker, C., *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1991, 113, 4583.
11. Frey, H., *Acta Polimerica*, 1977, 48, 30.
12. Flory, P., *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2718.
13. Kim, Youg, H; *U.S. Pat.* 4857630.
14. Ravve, A., *Principles of polymer chemistry.*, Plenum Press N.Y., 1995; 168-177.
15. Brunelle, D., *Ring opening polymerization: Mechanisms, Catalysis, Structure, Utility*, Hanser Publishers, USA;1993; 2-11, 88-122.
16. March, J., *Advanced Organic Chemistry*; 4th ed., Wiley & Sons, USA; 1992; 231-240.
17. Koziar; Cowan, *Acc. Chem. Res.*; 1978; 11, 334-341.
18. Tang, C.W., et. al., *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 913.
19. Fuji, T., et. al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*; 1991, 4,135.

- 
20. Burroughes, J.H., et. al., *Nature*; 1990, 347, 539.
  21. Mori, Y., Endo, H., Hayashi, Y., *Oyo Buturi*, 1992, 61, 1044.
  22. Foresman, J., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; 2nd. Ed., 1996, 253-275.
  23. Carey, F., *Organic Chemistry*, McGraw Hill, USA, 1996, 91-92.
  24. Leach, A. R., *Molecular Modelling: Principles and Applications*; Longman; England, 1996, 131-149.
  25. Cruz, D., Chamizo, J.A., Garritz, A. *Estructura Atómica: un enfoque químico*. Addison-Wesley, USA, 1991, 597-598.
  26. Hanna, M. *Mecánica Molecular para Químicos*. Fondo Educativo Interamericano. México, 1985, 72-78.
  27. Levine, I.N. *Quantum Chemistry*, 4ed., Prentice Hall, USA, 1991, 563-568.
  28. Honenberg, P., Kohn, W. *Phys. Rev. B.*, 1964, 136, 864.
  29. Vosko, S. J., Wilk, L., Nusair, M., *Can. J. Phys.*, 1980, 58, 1200.
  30. Dirac, P.A.M. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1930, 26, 376.
  31. Weiszaker, C.F. *Von. Physic.* 1935, 96, 431.
  32. Sham, L. J. et. al. *Conference on Computational Methods in Band Theory*, NY, 1971.
  33. Becke, A., *Phys. Rev.* 1988, 38, 3098.
  34. Lee, C., Yang, W., Paar R.G., *Phys. Rev. B.*, 1988, 37, 785.
  35. Vazquez, B., Fomina, L., *Macromolecules Theory and Simulations*, 2001, 10, 762-768.