

378
08



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN,
POLIMERIZACIÓN Y MODELADO
MOLECULAR DEL NUEVO MONÓMERO
TIPO AB₂
"2,5-DIACETOXI-4'-CARBOXI-BIFENILO"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

P R E S E N T A :

I. Q. VERÓNICA SALAS PÉREZ

ASESOR: Dr. Serguei Fomine



MEXICO, D.F.

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

OF. PCEIM/344/03

ING. VERONICA SALAS PEREZ
P R E S E N T E

De acuerdo a su solicitud, para presentar su examen de grado de Maestro correspondiente al Programa de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, en el que defenderá su tesis titulada "Síntesis, caracterización, polimerización y modelado molecular del nuevo monómero tipo **AB₂2,5-Diacetoxi-4-carboxi-bifenilo**", le informo que el Comité Académico en su sesión del 28 de mayo del presente año, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dra. Guillermina Burillo Amezcua	Instituto de Ciencias Nucleares
Vocal	Dr. Joaquín Palacios Alquisira	Facultad de Química
Secretario	Dr. Serguei Fomine	Instituto de Investigaciones en Materiales
Suplente	Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro	Instituto de Ciencias Nucleares
Suplente	Dra. Patricia Guadarrama Acosta	Instituto de Investigaciones en Materiales

Agradeceré a usted entregar en esta coordinación los votos aprobatorios con la firma de cada jurado, en las formas anexas, y ponerse de acuerdo con su jurado para definir la fecha del examen y hacéme lo saber.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial.

Atentamente
 Cd. Universitaria, D.F., a 28 de mayo de 2003.



DR. RICARDO VERA GRAIANO
COORDINADOR

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

c.c.p.-Integrantes del Jurado

B

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México
Nuevamente por permitirme ser un miembro mas de esta grandiosa comunidad.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales
Por las facilidades prestadas para la realización del presente trabajo.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales
Por darnos la oportunidad de crecer académicamente.

Al CONACYT
Por la beca otorgada (registro 163985) para la realización de la maestría.

Al Dr. Serguel Fomine
Por su apoyo en la dirección y realización de este trabajo.

A cada uno de los miembros del jurado por la aportación de sus conocimientos para que este trabajo sea mejor.

A la Dra. Lioudmila Fomina
Por la asistencia técnica en el desarrollo experimental y por sus consejos.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde
Por su asistencia técnica en la realización de los espectros de RMN.

A la Q. Carmen Vázquez Ramos
Por su asistencia técnica en la evaluación de las propiedades térmicas.

Al Q. Miguel Angel Canseco Martínez
Por sus comentarios para la realización de los espectros de IR.

Al Dr. Ricardo Vera Graziano
Por compartir sus conocimientos y estar siempre dispuesto a ayudar a los alumnos.

A la Lic. Lilia García Vázquez
Por facilitarnos el camino administrativo en la realización de la tesis y por su valiosa amistad.

DEDICATORIAS

A Dios por estar siempre conmigo.

A mi Mamá: Gracias por darme siempre tu apoyo, consejos y tu amor.

A mi Padre: Por tu apoyo para la realización de mis estudios.

A mis hermanos: Por su cariño.

Gaby: Te agradezco que estés presente en todo momento.

A mis compañeros y amigos: Karina A., Paty, Marcela, Karina M., Teresa, Brenda, Enrique, Antonio, Abraham. Gracias por esos momentos tan agradables.

A ti querido amigo: Por ayudarme a salir adelante e invertir tiempo en mi trabajo.

D

ÍNDICE	
OBJETIVOS	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO	
1.1 Antecedentes. Perspectiva histórica	5
1.2 Dendrímeros	
1.3 Polímeros hiperramificados	7
1.3.1 Polimerización de monómeros tipo AB_x	7
1.3.2 Grado de ramificación (DB)	8
1.3.3 Propiedades generales	9
1.4 Poliésteres	11
1.4.1 Copolimerización	16
CAPÍTULO 2.	
2.1 Modelado molecular	18
2.1.1 Mecánica molecular	18
2.1.2 Mecánica cuántica	19
2.2 Método de Hartree-Fock (HF)	20
2.3 Modelos de correlación electrónica	22
2.4 Métodos de interacción de configuración	22
2.5 Teoría de funciones de la densidad	23
2.6 Elección de base	24
RUTA DE SÍNTESIS (Mecanismos)	26
CAPÍTULO 3	
3.1 Desarrollo experimental	34
3.1.1 Caracterización de compuestos	34
3.2 Síntesis del monómero 2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo (AB₂)	34
3.2.1 Formación del ión nitrosonio. Obtención de la sal de diazonio	35
3.2.2 Reacción de Meerwein. 4'-carboxifenil-benzoquinona	35
3.2.3 Obtención de 2,5-diacetoxi 4'-carboxi-bifenilo (III)	36

E

3.3 Síntesis del monómero ácido 3-acetoxibenzoico (AB)	36
3.4 Síntesis de polímeros	37
3.5 Obtención de copolímeros	37
3.6 Metodología. Estudio teórico	39
CAPÍTULO 4.	
4.1 Resultados y Discusión de resultados	40
4.1.1 Síntesis de monómeros	39
4.1.2 Síntesis de polímeros	43
4.1.3 Síntesis de copolímeros	47
4.2 Pesos moleculares	52
4.3 Análisis térmico	52
4.4 Resultados: Estudio teórico	54
CONCLUSIONES	61
REFERENCIAS	63
ESPECTROS DE RMN	66
ANEXO I. Formación de sales de diazonio	74
ANEXO II. Arilquinonas y Reacción de Meerwein	75

F

OBJETIVOS

- Síntesis de un monómero tipo AB_2 (2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo) usando como ruta de síntesis la formación de sales de arildiazonio y la reacción de Meerwein.
- Polimerización del monómero tipo AB_2 mediante transesterificación para la obtención de un polímero hiperramificado.
- Síntesis de un monómero tipo AB para la posterior copolimerización con el monómero tipo AB_2 .
- Estudio teórico utilizando el programa computacional Jaguar V 4.2. y Gaussian98, para el cálculo de los desplazamientos químicos, estados de transición y energías involucradas en la reacción de formación del polímero hiperramificado así como de los copolímeros correspondientes.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años las investigaciones científicas han puesto especial interés en el desarrollo de nuevas macromoléculas con arquitecturas altamente ramificadas, con el fin de obtener propiedades que puedan mejorar aquellas que poseen las lineales (alta viscosidad, baja solubilidad, entre otras). Estas investigaciones han impulsado los descubrimientos de nuevas macromoléculas dendríticas, las cuales se clasifican en dendrímeros y polímeros hiperramificados.

Los dendrímeros tienen una estructura bien definida, son monodispersos y los grupos terminales están localizados en la superficie de la molécula esférica. Estas estructuras están formadas por un centro o núcleo, por las capas interiores también llamadas generaciones y por el exterior o superficie constituido de diversas funcionalidades unidas a la generación más externa de la molécula. Estas estructuras de tres partes bien definidas son obtenidas con procedimientos que involucran múltiples pasos de síntesis, lo cual eleva el tiempo de producción y los costos. Sin embargo, debido a esta estructura, los dendrímeros presentan propiedades muy útiles, como son, baja viscosidad intrínseca, alta solubilidad y un gran número de grupos terminales en la periferia, aún en moléculas con alto peso molecular.

La obtención de dendrímeros puede efectuarse mediante la síntesis divergente o mediante la síntesis convergente. La síntesis divergente se refiere a la forma en la cual el dendrímero es inducido para crecer desde el centro hacia la periferia. En cada ciclo repetitivo, algunos grupos reactivos de la periferia del dendrímero reaccionan con otras unidades monoméricas, para dar lugar a una nueva capa o generación del dendrímero. Por su parte, en la síntesis convergente, el dendrímero se forma desde la periferia hacia el núcleo central mediante la unión de dendrones funcionalizados. La ventaja del crecimiento convergente sobre el divergente, es que solo se requieren dos reacciones simultáneas para la adición de cualquier generación.

Los polímeros hiperramificados son primos cercanos de los dendrímeros. Comparten la estructura altamente ramificada y la multiplicidad de los grupos terminales, además de que algunas propiedades y estructuras son similares a las de dendrímeros perfectos, pero son mucho más fáciles de sintetizar. Estos se obtienen de forma rápida y fácil mediante una polimerización en un solo paso, sin embargo, la reacción competitiva que permite la formación de cadenas lineales y ramificadas ocurre con la consecuencia de obtener una estructura imperfecta y no hay control sobre las diferentes etapas o generaciones.

En general, la arquitectura de los polímeros hiperramificados tiene la característica de poseer una topología amorfa, por lo que su alto grado de ramificación impide el enmarañamiento entre cadenas. Ahora bien su forma globular da como resultado una menor viscosidad en el polímero fundido, cuando se compara con sus análogos lineales de la misma masa molar.

En principio además de la policondensación, varios métodos de polimerización tales como la polimerización por adición y la polimerización por apertura de anillos puede ser utilizada para las síntesis de polímeros hiperramificados.

En la policondensación con crecimiento por pasos de monómeros tipo AB_n , el crecimiento del polímero se lleva a cabo a medida que se van consumiendo los grupos funcionales B y se van uniendo a un nuevo monómero AB_n .

Polimerización vinílica por autocondensación de monómeros tipo AB^* (centro iniciador unido a un doble enlace). En este tipo de reacción, al activarse el iniciador reacciona con el doble enlace para formar un enlace covalente y un nuevo sitio activo en el segundo carbón del doble enlace. Estos sitios activos se incrementan proporcionalmente a la reacción de propagación, mientras que los dos grupos funcionales se consumen durante la autocondensación de los monómeros.

En la polimerización multiramificada por apertura de anillos, las unidades ramificadas se generan mediante la reacción de apertura de anillos mientras que los monómeros AB iniciales no contienen puntos de ramificación. La polimerización se inicia por la adición de iniciadores que generan sitios activos, lo cual permite el control del peso molecular.

Una gran cantidad de dendrímeros y polímeros hiperramificados está disponible en el mercado y continúan en aumento, lo cual motiva la investigación de potenciales aplicaciones. Las formas comerciales existentes incluyen micelas, auto ensamblado, capas y cristales líquidos, dendrímeros electroactivos e instrumentos electroluminiscentes, sensores, transportadores de catalizador, sondas moleculares, medio de transporte para medicinas, polímeros conductores y conductores iónicos, instrumentos moleculares fotoquímicos (de transferencia de energía, transferencia de electrones y óptica no lineal), catálisis, bioquímicos y farmoquímicos, otros materiales funcionales y de desempeño, por mencionar algunos.

Tomando en consideración las importantes propiedades que poseen los polímeros hiperramificados, en el presente trabajo se realiza la síntesis de polímeros de este tipo a partir de un monómero tipo AB_2 (2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo, monómero II), así como copolimerizaciones en diferentes proporciones con un monómero tipo AB. Se utilizan diversos mecanismos para la síntesis del monómero II, entre las que encontramos a la reacción de Meerwein, que es una reacción de adición de radicales libres, en ella se generan radicales arilo a partir de sus sales de diazonio los cuales se adicionan a olefinas.

Para la caracterización de los polímeros obtenidos, así como dar seguimiento a las reacciones se utilizaron diversas técnicas, tales como espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN). Además de realizar el análisis termogravimétrico (TGA) y determinar algunas constantes físicas (puntos de fusión) de cada monómero obtenido.

Posteriormente se llevó a cabo un estudio teórico con ayuda de la química computacional la cual 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

INTRODUCCIÓN

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 podría obtener de manera directa. El programa computacional empleado fue el JAGUAR V. 4.2, con ayuda del programa Gaussian 98.

CAPÍTULO I

1.1 ANTECEDENTES. Perspectiva histórica

El progreso hacia la construcción deliberada de macromoléculas conteniendo arquitecturas ramificadas puede considerarse que ha sucedido en tres etapas. El primer período comprende de finales de 1860's a principios de 1940's, en este tiempo se sintetizaron estructuras ramificadas cuya insolubilidad no permitía ser analizadas, lo cual fue responsable del poco avance logrado en ese campo. El control de la síntesis, las separaciones mecánicas y caracterizaciones físicas fueron primitivas para la caracterización de las nuevas estructuras químicas mediante estándares generales.

De 1940's hacia finales de 1970's es considerado el segundo período, en el cual las estructuras ramificadas fueron consideradas primeramente desde un punto de vista teórico con intentos a través de polimerizaciones en un solo paso o con monómeros conteniendo diferentes grupos funcionales. Los materiales ramificados mas simples son llamados polímeros estrella en los cuales algunas cadenas lineales de los polímeros están unidas a un solo punto de ramificación (núcleo).⁽¹⁾

Hacia finales de los 1970's y principios de 1980's se llevaron a cabo progresos exitosos en la formación de macromoléculas basadas en métodos iterativos los cuales fueron la piedra angular de la química dendrítica y esto definió el inicio de la tercera etapa. En este período con el aumento en la complejidad de las macromoléculas, se puso especial interés en mejorar las técnicas de separación física y purificación de compuestos, así como en el uso de diversas técnicas espectroscópicas para la caracterización.⁽²⁾

Es bien sabido que la forma de las moléculas orgánicas es uno de los factores mas importantes que determina sus propiedades. Durante los últimos 15 años, los científicos, especialmente los químicos poliméricos, han introducido una nueva filosofía de macromoléculas dendríticas y han preparado moléculas globulares y esféricas además de las moléculas lineales ya conocidas. Las macromoléculas dendríticas están clasificadas en dendrímeros y polímeros hiperramificados, los cuales están compuestos por unidades ramificadas sucesivas. Los dendrímeros tienen una forma y tamaño bien controlado, usualmente son preparados por reacciones de múltiples pasos con procedimientos laboriosos de separación y purificación aunque el realizar la reacción en diversos pasos disminuye la posibilidad de que se lleven a cabo reacciones laterales o secundarias.

1.2 DENDRÍMEROS

Desde los primeros reportes de Vögtle en 1978 sobre esta clase de moléculas,⁽³⁾ se han reportado diferentes clases de macromoléculas dendríticas.⁽⁴⁾ La diversidad en las unidades repetitivas es amplia, iniciando con hidrocarburos puros hasta compuestos de coordinación.^(5,6)

Inicialmente la síntesis de macromoléculas dendríticas era llevada a cabo mediante el método divergente, tal como lo reporta Tomalia⁽⁷⁾ para la reacción entre el meta-acrilato de metilo y amonio, así mismo llevó a cabo la preparación de poli(amido aminas) con grupos carboxílicos terminales.⁽⁸⁾ Newkome ha reportado el crecimiento de manera

divergente de una poli(éter-amida) con terminaciones de ácido carboxílico^(9a) además de una estructura con núcleo hidrocarbonado y terminaciones de ácido, el cual ha sido llamado trivialmente ácido micelanoico.^(9b) Pero este método presenta características que impiden el buen control de la arquitectura a medida que el número de generaciones aumenta. Esto se presenta debido a que para la síntesis, se requiere de un exceso de reactivos que previene las reacciones laterales o secundarias, pero da lugar a un rápido incremento en el número de grupos terminales reactivos, los cuales no garantizan que las reacciones con ellos se lleven a cabo al 100% y ocurren imperfecciones o fallas en la secuencia de las siguientes generaciones.

Hawker y Fréchet emplearon por primera vez el "método convergente" para la preparación de poliéteres dendríticos.⁽¹⁰⁾ Este método involucra por primera vez el uso de dos diferentes monómeros. Reportaron que este tipo de síntesis da como resultado un mayor control en la arquitectura debido a la disminución de reacciones de acoplamiento en cada paso de crecimiento de una generación. A su vez se ha estudiado la variación de la temperatura de transición vítrea respecto al peso molecular así como la composición de las cadenas terminales tanto en poliéteres dendríticos como en poliésteres.⁽¹¹⁾

Posteriormente ellos mismos describieron la síntesis de dendrímeros mediante un método convergente de doble etapa,⁽¹²⁾ el cual consiste en la preparación de macromoléculas dendríticas monodispersas con gran número de grupos funcionales distribuidos en la periferia, que al ser desprotegidos pueden ser usados como núcleos para unir fragmentos dendríticos previamente formados a través de su punto focal (centro reactivo) (figura 1). Este método reduce el número de etapas tanto de síntesis como de purificación en los dendrímeros finales.⁽¹³⁾

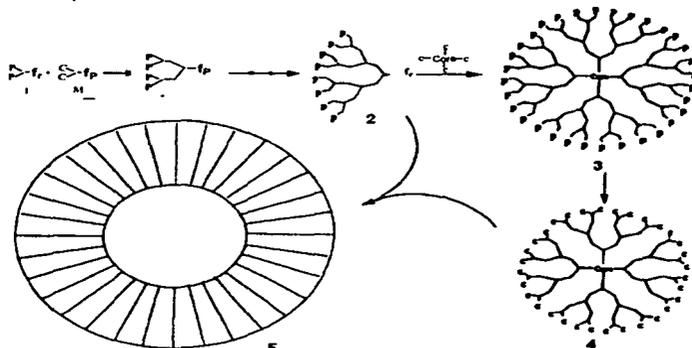


Figura 1. Método convergente de doble etapa.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

De los procedimientos anteriores se obtienen polímeros dendríticos regulares cuya estructura única, forma y alta funcionalidad terminal los pone a la vanguardia de numerosas aplicaciones.

Si bien los dendrímeros son macromoléculas consideradas arquitectónicamente perfectas, los polímeros hiperramificados que también son de gran interés industrial debido a la facilidad para su síntesis nunca alcanzaron el grado de control arquitectónico o tendrán la monodispersidad que ofrece la síntesis por pasos de dendrímeros.

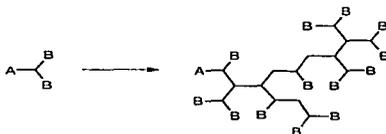
1.3 POLÍMEROS HIPERRAMIFICADOS

1.3.1 Polimerización de monómeros tipo AB_x

Las primeras reacciones de policondensación que dieron como resultado polímeros altamente hiperramificados con ramificaciones en casi cada unidad repetitiva, no habían sido consideradas hasta hace unas décadas. Desde 1941, F. I Flory llevó a cabo trabajos estadísticos.⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ En estos trabajos consideró que, durante la polimerización, los grupos funcionales se unen de tal forma que la probabilidad de que algún grupo en particular reaccione, es una probabilidad independiente, lo cual deriva en distribuciones de tamaños moleculares en polímeros altamente ramificados en dos y tres dimensiones.

En la época de los 1950's el interés por las nuevas arquitecturas altamente ramificadas se acrecentó debido a otro trabajo teórico más hecho por Flory⁽¹⁷⁾ en el cual se llevó a cabo una polimerización con monómeros de tipo AB_x con un grupo reactivo A y al menos x grupos reactivos B de otro tipo ($x \geq 2$). De esta forma se pueden obtener polímeros altamente ramificados con un grupo A sin reaccionar y un número $(x-1)n+1$ de grupos funcionales B también sin reaccionar en la superficie del polímero, donde n es el grado de polimerización. Esto ofrece interesantes posibilidades para la preparación de polímeros únicos con diversas características y combinaciones de estructuras y distribuciones de pesos moleculares. En tales sistemas, el crecimiento ocurre a través de reacciones que involucran dos diferentes funcionalidades, sin requerir activación separada o pasos de desprotección.⁽¹⁸⁾

Estructuras como la que se muestra en la figura 2 pueden ser formadas con el fin de obtener polímeros hiperramificados de alto peso molecular. En la etapa de terminación entre los grupos A y B de la misma molécula puede dar fin a la polimerización por la formación de ciclos.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 2. Arquitectura de polímeros hiperramificados obtenidos de monómeros tipo AB₂.

Estas reacciones de policondensación de tipo AB_2 generalmente daban lugar a la formación de estructuras altamente irregulares^(17,19) y por lo tanto con alta polidispersidad. Se han realizado intentos para la preparación de polímeros hiperramificados con menor polidispersidad. Algunos de ellos involucran la adición lenta de los monómeros durante la polimerización,⁽²⁰⁻²²⁾ o bien polimerizaciones efectuadas en presencia de núcleos moleculares.^(23 a 26)

1.3.2 Grado de ramificación (DB)

Mientras que los dendrímeros están compuestos de unidades dendríticas y terminales, los polímeros hiperramificados están compuestos generalmente de tres tipos de unidades repetitivas clasificadas como dendríticas, lineales y terminales (figura 3), dependiendo estas últimas del número de grupos funcionales B que no reaccionaron. La proporción de cada unidad puede ser determinada por resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹H-RMN).

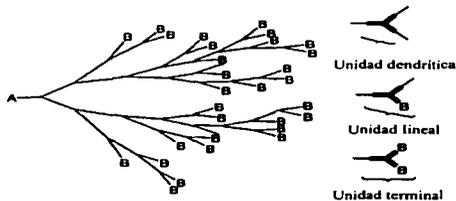


Figura 3. Unidades repetitivas de un polímero dendrítico e hiperramificado.

El grado de ramificación (DB) es una herramienta útil para describir la estructura de estos polímeros. Este puede usarse para comparar la estructura de polímeros hiperramificados con los correspondientes dendrímeros.

En 1991, Fréchet⁽¹⁸⁾ describió el grado de ramificación (DB) como un factor para explicar la estructura de los polímeros hiperramificados, tal como se describe en la siguiente ecuación⁽²⁷⁾

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

donde D es el número de unidades dendríticas, T es el número de unidades terminales y L es el número de unidades lineales. Frey realizó una modificación a la ecuación anterior basándose en la dirección de crecimiento de la molécula.

IMPRESO CON
 FALLA DE ORIGEN

$$DB = \frac{2D}{2D+L} = \frac{D+T+L}{D+T+L-N} \dots\dots(2)$$

N es el número de moléculas.

Las ecuaciones (1) y (2) dan casi el mismo DB para polímeros hiperramificados de alto peso molecular donde N en la ecuación (2) puede ser despreciado. Frey puntualizó que estadísticamente el DB es de 0.5 en el caso de polimerización con monómeros AB_2 . La gran mayoría de los reportados en la literatura tienen un DB cercano a 0.5.

Se ha encontrado que polímeros con un grado de ramificación (DB) arriba de 0.6 pueden mostrar comportamiento mas parecido a los dendrímeros, que a las de sus análogos lineales.⁽²⁸⁾ Aunque se han preparado polímeros hiperramificados con un DB alto (0.9) mediante diferentes técnicas de polimerización por pasos, no pueden considerarse como dendrímeros verdaderos. Por otra parte, el parámetro DB por si solo no puede considerarse como criterio absoluto de identidad dendrítica.

En los polímeros hiperramificados, el grado de ramificación puede ser determinado por un método espectroscópico o bien por el análisis cuantitativo de los productos después de la degradación.⁽²⁹⁾

1.3.3 Propiedades generales

Se conoce bien que la viscosidad en solución de macromoléculas dendríticas es menor que la de polímeros lineales.⁽³⁰⁾ Esta baja viscosidad implica que las moléculas dendríticas se enmarañan menos debido a su forma esférica. La relación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular lo podemos observar en la figura 4, en ella vemos que la curva para dendrímeros tiene forma de campana debido a estructura globular regular. La pendiente de la curva que representa los polímeros hiperramificados es menor que para los polímeros lineales aunque la viscosidad intrínseca aumenta cuando el peso molecular de los polímeros hiperramificados se incrementa.

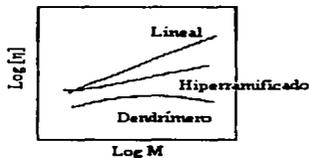


Figura 4. Gráfica que muestra la relación entre Log M y log [η] de macromoléculas.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

La mayoría de los polímeros hiperramificados reportados en la literatura son amorfos aún cuando sus análogos lineales son polímeros cristalinos, algunos de ellos son las poli(éster-cetonas)⁽³¹⁾ y poli(fenilén-sulfuros)⁽³²⁾ hiperramificados.

Polímeros hiperramificados preparados a partir de monómeros AB, pueden contener grupos funcionales B que no reaccionan, el número de estos grupos es teóricamente igual al número de unidades repetitivas. Por lo tanto, la naturaleza de los grupos funcionales (B) afecta significativamente las propiedades de los polímeros hiperramificados, mientras que la influencia de estos grupos terminales en polímeros lineales, disminuye a medida que se incrementa el peso molecular. Además, al cambiar la molécula funcional B permite un mayor control de las propiedades, tales como temperatura de transición vítrea y solubilidad en varios disolventes. La introducción de estructuras dendríticas incrementa significativamente la solubilidad en solventes orgánicos.

Aunque varios métodos para reducir los pasos de síntesis de dendrímeros han sido reportados anteriormente, el punto más importante del esquema de síntesis requiere de la preparación de dendrímeros limitando su intervalo de aplicaciones. Desde el punto de vista tecnológico, los polímeros hiperramificados son excelentes candidatos para aplicaciones industriales en comparación con los dendrímeros debido a que la polimerización en un solo paso es adecuada para la producción en masa. La encapsulación de moléculas de pintura ha sido investigado para algunos polímeros hiperramificados⁽³⁰⁻³³⁾ al igual que se han reportado algunas mezclas de polímeros lineales con poliésteres hiperramificados.^(34,35)

Se ha reportado que los polímeros hiperramificados muestran propiedades similares a las de dendrímeros, tales como baja viscosidad, buena solubilidad, propiedades térmicas y reactividades químicas. Por lo tanto, los polímeros hiperramificados pueden ser una alternativa a bajo costo de los dendrímeros bajo ciertas condiciones.

La investigación en polímeros hiperramificados se ha extendido ampliamente, entre ellos podemos contar con poliésteres,^(12,34,35,36) poliuretanos,⁽³⁷⁾ poliamidas,^(9,38) policarboasilanos,⁽³⁹⁾ y otros.⁽²⁹⁾ Sin embargo la estructura de estos polímeros no es tan controlable como la de los dendrímeros y los grupos funcionales no están localizados en una posición ordenada. Esto es debido a la naturaleza estadística de los pasos de acoplamiento, impedimento estérico del crecimiento de cadenas y reactividad de grupos funcionales. Tanta es la importancia de las estructuras ramificadas que en la naturaleza podemos encontrar ramificaciones en algunos polisacáridos y proteínas por varias razones. Por ejemplo, mientras que la celulosa lineal es completamente insoluble, los polisacáridos ramificados, tales como el glicógeno, amilopectina, dextran, pectina, etc. son solubles en agua. Estos polisacáridos ramificados son importantes materiales naturales de almacenamiento de energía.⁽³³⁾ De ahí el creciente interés en la obtención de este tipo de estructuras.

Los primeros trabajos de Kim y Webster^(33,40,41) reportaron la preparación de polifenilénos hiperramificados con terminaciones completamente aromáticas vía modificación de un polímero hiperramificado de dibromoarilo. Este polímero resulta de la condensación del ácido 3,5-dibromofenil borónico con cantidades catalíticas de Pd(PPh₃)₄ bajo condiciones de reflujo en solución acuosa de carbonato (figura 5). Esta polimerización es una modificación de la reacción de Suzuki.⁽⁴²⁾

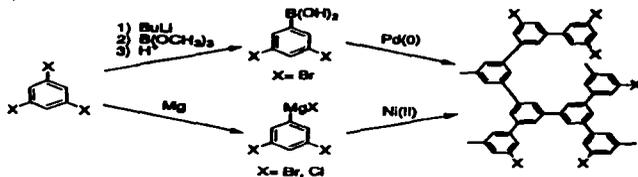


Figura 5. Síntesis de polifenilenos hiperramificados por Kim y Webster.

Kim⁽⁴³⁾ a su vez preparó poliamidas aromáticas hiperramificadas con grupos terminales de ácido carboxílico por medio de condensaciones de cloruro ácido de amina. Los polifenilenos hiperramificados, presentan excelente comportamiento en cuanto a solubilidad se refiere.

El efecto de los grupos terminales en la temperatura de transición vítrea de polifenilenos y de trifenilbencenos también ha sido reportado.⁽⁴⁴⁾

1.4 POLIÉSTERES

Las reacciones de poliesterificación, tanto catalizadas como no catalizadas, han sido ampliamente estudiadas. Flory propuso uno de los primeros mecanismos⁽⁴⁵⁾ para reacciones de este tipo. El propuso que la reactividad de grupos funcionales es independiente del tamaño molecular y la velocidad de la reacción es independiente de la viscosidad de la mezcla de reacción.⁽⁴⁶⁾

Tanto la policondensación térmica como en solución pueden ser aplicadas en la síntesis de estos materiales. Las polimerizaciones en estado fundido en presencia de catalizadores apropiados son usadas frecuentemente para la síntesis de todos los poliésteres. Aunque también se han reportado polimerizaciones en solución.⁽⁴⁷⁾ Se han sintetizado diversas clases de poliésteres hiperramificados, algunos de ellos incluyen como materia prima, ácidos dihidroxibenzoicos o hidroxisoftálicos. Los primeros poliésteres alifáticos reportados contenían grupos terminales hidroxi y carboxi.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

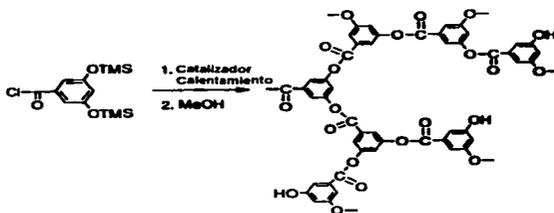


Figura 6. Poliéster hiperramificado (grupos TMS fueron hidrolizados para obtener grupos OHs)

Los grupos hidroxilo son en muchas ocasiones activados por acetilación o trimetilsililación con el propósito de usarlos como función A. La función B representa grupos carboxílicos acetilados, trimetilsililados o bien grupos no activados. Los poliésteres hiperramificados con terminaciones hidroxilo son aislados después de purificar la solución del producto crudo en metanol para hidrolizar el grupo trimetilsililo (figura 6). Estos polímeros hiperramificados son solubles en solventes orgánicos comunes tales como acetona, THF y DMF, y son térmicamente estables hasta 400 °C. La temperatura de transición vítrea para estos polímeros es de 197 °C. La modificación química de los grupos hidroxilo afecta los valores de T_g de estos poliésteres. Por ejemplo la T_g disminuye dramáticamente a 6 °C cuando estos grupos son protegidos por el éster del ácido monobencil adípico.⁽⁴⁸⁾

La acetilación de grupos OH en lugar de trimetilsililación da otros monómeros tipo AB₂ para la preparación de poliésteres hiperramificados (figura 7).

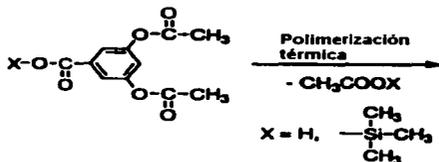


Figura 7. Acetilación de grupos OH para la obtención de poliésteres hiperramificados aromáticos

TERCER CON
 FALLA DE ORIGEN

Poliésteres altamente ramificados fueron preparados de monoácidos alifáticos dihidroxilos por policondensación en un solo paso así como por auto-condensación térmica de cloruro de 3,5-bis(trimetilsiloxi) benzoilo.⁽¹⁸⁾

En 1995 Hult⁽²³⁾ reportó la polimerización en estado fundido de ácido 2,2-bis(hidroximetil) propiónico como monómero AB₂ en presencia de un núcleo molecular (core), 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, tal como se muestra en la figura 8. La polimerización se llevó a cabo a 140 °C en presencia de ácido p-toluen sulfónico como catalizador. El peso molecular del polímero resultante depende de la proporción molar del monómero AB₂ y del núcleo molecular. Fueron alcanzados DB altos (0.83-0.96). Los poliésteres hiperramificados tienen T_g's cercanas a 40 °C y buena solubilidad térmica arriba de los 300 °C.

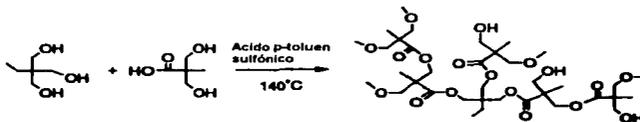


Figura 8. Polimerización en presencia de un núcleo molecular

La preparación de polímeros hiperramificados con grupos terminales de ácido carboxílico también ha sido investigada ampliamente. Tales materiales se encuentran en el orden de tamaño de micelas, y su similitud ha sido expresada refiriéndose a ellas como micelas unimoleculares.⁽⁴¹⁾

Turner y colaboradores^(30c) reportaron la síntesis, caracterización y algunas propiedades de poliésteres hiperramificados basados en la condensación en estado fundido de ácido 5-acetoxi isoftálico y ácido 5-(2-hidroxietoxi) isoftálico. Encontraron que la condensación térmica directa del ácido 5-hidróxi isoftálico no es posible debido a que este compuesto se descompone antes de fundirse. La introducción de cadenas alquílicas dentro de la cadena principal de monómeros causa una disminución en la temperatura de transición vítrea de los polímeros hiperramificados resultantes, lo cual permite una polimerización en estado fundido a baja temperatura. El grupo etoxi es fácilmente introducido por la reacción entre dimetil-5-hidroxiphtalato y óxido de etileno. La polimerización en estado fundido del ácido 5-(2-hidroxietoxi)isoftálico a 190 °C en presencia de una capa de catalizador orgánico se lleva a cabo eficientemente y forma poliésteres hiperramificados tanto alifáticos como aromáticos (figura 9).



Figura 9. Polimerización en estado fundido

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

El ácido 5-acetoxisobutírico es utilizado como monómero AB₂ para preparar poliésteres aromáticos. El producto preparado por polimerización en estado fundido de ácido 5-acetoxi-isobutírico a 250 °C fue insoluble en solventes orgánicos lo cual nos indica deshidratación intermolecular entre los grupos de ácido carboxílico que ocurre durante la polimerización en estado fundido. La hidrólisis del producto sin purificar da un poliéster hiperramificado que contiene grupos de ácido carboxílico como función B final., como se muestra en la figura 10. El DB determinado por ¹H RMN fue de aproximadamente 0.5, el cual es similar al caso de los poliésteres hiperramificados preparados con 3,5-bis(trimetilsiloxi) benzoato. Los poliésteres hiperramificados con terminaciones carboxil fueron fácilmente convertidos a sales de amonio o sodio y estas resultaron solubles en agua. La T_g del poliéster hiperramificado se redujo hasta 150 °C en comparación con todos los poliésteres aromáticos hiperramificados.^(30c)

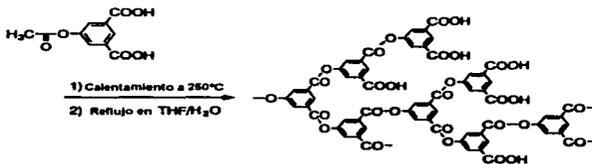


Figura 10. Poliéster hiperramificado con grupos terminales de ácido carboxílico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La polimerización en masa de monómero AB₂ fue llevada a cabo tanto en ausencia como en presencia de catalizadores tal como el hidrocloruro de trimetilamina, y la N,N-dimetilformamida. Se reportó que la pureza del monómero tiene un valor crítico para la polimerización en estado fundido. Una pequeña cantidad de impureza da un producto insoluble, aún si la temperatura de reacción es menor a 200°C.⁽⁴⁸⁾

Turner, Voit y Mourey llevaron a cabo la polimerización en masa del ácido 3,5-diacetoxi-benzoico a 250 °C el cual da una poliéster hiperramificado soluble. La relación entre viscosidad intrínseca y peso molecular del poliéster resultante sugirió una estructura altamente ramificada. El parámetro α en la ecuación de Mark-Houwink fue menor a 0.5. El trimetilsilil 3,5-diacetoxibenzoato da un producto soluble cuando se sintetiza vía polimerización en estado fundido a 280 °C aunque fueron separados productos insolubles o parcialmente solubles de la polimerización en estado fundido de ácido 3,5-diacetoxi-benzoico arriba de 250 °C.^(30b)

Poliésteres hiperramificados conteniendo grupos cumarina fueron preparados de monómeros AB₂ acetilados como se muestra en la figura 11. Los polímeros resultantes fueron solubles en cloroformo y tuvieron un M_n en el intervalo de 2000-50000. Se reportó que los poliésteres mostraron una emisión de luz azul en el intervalo de 450-492 cuando fueron excitados a una longitud de onda de 400 nm.⁽⁴⁹⁾

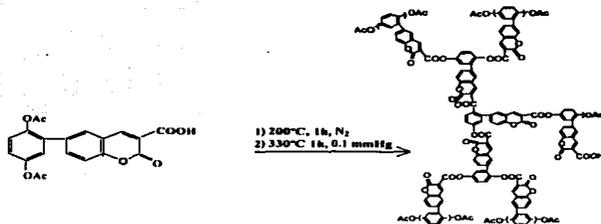


Figura 11. Poliésteres hiperramificados con grupos cumarina

La polimerización en estado fundido del ácido 5-(2-hidroxi)isofotálico dimetil éster en presencia de un núcleo molecular; trimetil 1,3,5-bencentricarboxilato, fue también reportada como un procedimiento para la síntesis controlada de poliésteres hiperramificados. Hawker reportó la policondensación del éster de ácido 4,4-(4-hidroxifenil) pentanoico y el DB de los productos de degradación (figura 12). Los polímeros resultantes tienen un grado de ramificación de 0.49, el cual es independiente de los grupos éster en los monómeros iniciales AB₂.⁽⁵⁰⁾

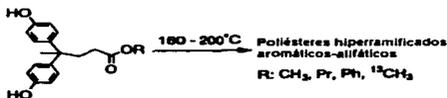


Figura 12.

Poliésteres aromáticos-alifáticos compuestos de segmentos rígidos, mesógenos y segmentos flexibles muestra frecuentemente fases cristalinas líquidas. Poliésteres hiperramificados que contienen largas cadenas alquílicas son preparados por policondensación de monómeros AB₂ en presencia de cloruro de tionilo y piridina⁽⁵¹⁾ (figura 13). Los poliésteres con grupos terminales ácido carboxílico forman fases nemáticas arriba de su temperatura de transición vítrea. Es interesante notar que la formación de mesofases no fue observada cuando los grupos ácido carboxílico son modificados químicamente para ésteres metílicos. También se observó una fase colestérica en poliésteres hiperramificados la cual contiene unidades bifenil como un mesógeno y cadena alquílica como un espaciador flexible después de la reacción de protección con un grupo funcional quiral.⁽⁵²⁾

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

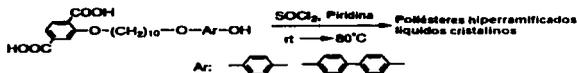


Figura 13.

Es interesante tomar en cuenta que estos polímeros altamente ramificados pueden ser muy útiles como agentes poliméricos de control reológico así como también en el área de materiales compuestos y recubrimientos.⁽⁵³⁾ Con el objeto de estudiar estas ideas, es necesario preparar un polímero hiperramificado, el cual no solo sea fuerte bajo condiciones de prueba ya sean térmicas o químicas, sino también pueda ser obtenido rápidamente y en grandes cantidades.

1.4.1 COPOLIMERIZACIÓN

Desafortunadamente ninguna de las polimerizaciones de un solo paso existentes en las que se utilizan monómeros de tipo AB_x permiten controlar el peso molecular de los polímeros obtenidos.⁽⁵⁴⁾

Desde el punto de vista comercial la ruta sintética para materiales hiperramificados sería mas interesante si se reduce la polidispersidad del polímero resultante. El reciente trabajo teórico hecho por Müller⁽²⁵⁾ y por Frey⁽⁵⁵⁾ ha mostrado que la copolimerización de un núcleo molecular de estructura B_n (representando una molécula polifuncional para policondensación del tipo AB_x) puede ser usado para disminuir la polidispersidad considerablemente.

Flory⁽¹⁷⁾ predijo que los monómeros AB_2 podían ser copolimerizados con monómeros AB para formar sistemas ramificados solubles. Él explicó que los copolímeros de monómeros bifuncionales del tipo A-B con monómeros trifuncionales A-R- B_{x-1} no pierden sus características de polímeros preparados del último monómero (A-R- B_{x-1}). El esquema presentado en la figura 2 indica que para el caso trifuncional este se altera insertando secuencias (tales como B), de unidades bifuncionales entre la unión de B con los grupos A de los monómeros x-funcionales. Esta secuencia puede variar en longitud al azar, y puede tener valores desde cero hasta mayores.

Se han realizado trabajos^(31c) en los cuales se ha observado formación sencilla del copolímero de un monómero de tipo AB_x con un monómero de tipo AB . Las condiciones de copolimerización y los resultados dependen de la carga del comonómero y la composición del copolímero. Por ejemplo, para la copolimerización del ácido 5-acetoxi-isoftálico (fig. 14) con el ácido 3-(4-acetoxifenil) propiónico, en una proporción de 75/25 es necesaria una temperatura de 250°C para una buena conversión. A esta composición la copolimerización se lleva a cabo principalmente en estado sólido con formación de anhídrido. Sin embargo, la polimerización en estado fundido se llevó a cabo a 230°C sin formación de anhídrido. Esto se logró al incrementar la cantidad de monómero AB (50%). Es importante un control preciso de la temperatura debido a que

si esta es baja se disminuye la velocidad de acidólisis, mientras que temperaturas altas permiten la formación de anhídrido.

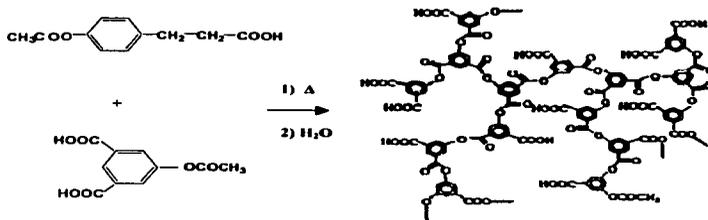


Figura 14.

En 1982, Kricheldorf reportó la copolimerización de monómeros AB y AB₂ para formar poliésteres altamente ramificados. Utilizó el cloruro 3,5-Bis(trimetilsiloxi) benzoilo para la síntesis de estos copolímeros.⁽⁵⁶⁾ Además se han obtenido copolímeros del ácido 3,5-dihidroxi benzoico y del ácido p-hidroxi benzoico, los cuales producen poliarilatos ramificados.⁽⁵⁷⁾

Fréchet y colaboradores^(58,59) han reportado la síntesis de una nueva clase de copolímeros de tipo AB y ABA en diferentes proporciones. Estos fueron obtenidos a través de una síntesis de ésteres vía Williamson, en la cual utilizaron polietilenglicol (PEG) u óxido de polietileno (PEO) y un bromuro de poliéter dendrítico.

Entre los diversos trabajos sobre copolimerización, también se han reportado trabajos teóricos para explicar el grado de ramificación. Cuando se ha llevado a cabo copolimerizaciones de monómeros tipo AB₂ con monómeros AB, se ha observado disminución en la polidispersidad, lo cual permite establecer correlaciones entre la estructura y propiedades de estos polímeros hiperramificados con respecto al tamaño de ramificación.⁽⁶⁵⁾

El ácido gálico triacetilado y el ácido 3,4,5-triacetoxibenzoico, pueden ser usados como monómeros AB₃ para preparar poliésteres hiperramificados y sus copolímeros. Algunos poliésteres tales como poliésteres líquidos cristalinos, poliésteres potencialmente biodegradables y poli (éster amidas) fueron preparados por policondensaciones en estado fundido de monómeros AB₃ y AB.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 2

2.1 MODELADO MOLECULAR⁽⁶⁰⁾

Las técnicas computacionales para el estudio de diversos sistemas de moléculas han avanzado de manera acelerada en los últimos años.

Estas técnicas permiten el estudio tanto de pequeñas moléculas hasta sistemas poliméricos complejos o fragmentos de ellos. De ellas la mecánica molecular y la teoría de estructura electrónica son las más utilizadas.

Tanto la mecánica molecular como los métodos de estructura electrónica permiten calcular un conjunto básico de propiedades. Mediante estas dos disciplinas es posible realizar:

- El estudio de la energía de un determinado arreglo de núcleos (conformación de una molécula).
- Encontrar la geometría óptima de un sistema molecular que brinde la energía más baja con el método de cálculo empleado.
- Algunas otras propiedades moleculares tales como pueden ser, las frecuencias vibracionales y el momento dipolar.

2.1.1 Mecánica molecular

Las simulaciones en la mecánica molecular se basan en la mecánica clásica, en la cual se consideran a los átomos como partículas puntuales que interactúan unas con otras mediante enlaces que semejan resortes.

Los distintos métodos de la mecánica molecular comparten el hecho general de basarse en las mismas leyes de la física clásica. Existen muchos métodos diferentes de mecánica molecular, cada uno de los cuales está caracterizado por su particular campo de fuerza. Un campo de fuerza tiene tres componentes esenciales que lo definen:

-Ecuaciones: Que definen como varía la energía potencial de una molécula de acuerdo a la geometría de sus átomos componentes. Estas comprenden diversas funciones en cuyos términos se involucran potenciales armónicos simples, deformación de los ángulos de enlace, además de términos que toman en cuenta interacciones entre átomos no enlazados directamente, etc.

-Tipos de átomos: A diferencia de los métodos de estructura electrónica, en los cuales los átomos se caracterizan por su número atómico y su carga, en mecánica molecular la situación es más complicada. Cada átomo en una molécula pertenece a un tipo que describe no sólo las características del átomo individualmente, sino también las de su entorno molecular. Estos tipos describen diferentes características y comportamiento para un elemento dado, lo cual dependerá de la carga que posea y los átomos a los cuales está enlazado etc.

- Conjuntos de parámetros: Para llevar a cabo el ajuste de las ecuaciones que representan la superficie de energía potencial de un determinado sistema molecular en función de sus

átomos componentes se utilizan conjuntos de parámetros ajustables, fundamentalmente constantes de fuerza, derivadas de la energía respecto a las coordenadas nucleares, datos atómicos y valores de equilibrio.

Los cálculos de mecánica molecular no tratan a los electrones en forma explícita en un sistema molecular; en lugar de ello, realizan cálculos computacionales basados en las interacciones entre los núcleos. Los efectos electrónicos se incluyen implícitamente en los campos de fuerza a través de la parametrización.

Las aproximaciones contenidas en la mecánica molecular hacen que este método sea sumamente rápido, sin embargo también tiene limitaciones como las que se describen a continuación;

-Los campos de fuerza particulares consiguen buenos resultados solo para una clase limitada de moléculas, es decir, no son de aplicación general a cualquier caso de interés.

-El hecho de que los electrones no se consideren explícitamente implica que no pueden tratarse problemas en los cuales los efectos electrónicos sean predominantes. Por ejemplo, la mecánica molecular no puede describir fenómenos de ruptura o formación de enlaces, ni propiedades moleculares que dependan de interacciones entre orbitales moleculares.

-Ya que es un método empírico de ninguna forma se pueden determinar los estados de transición de las reacciones.

Estas limitaciones no permiten estudiar procesos en los que los efectos electrónicos sean los que predominen.

2.1.2 Mecánica cuántica

Por otro lado los métodos de estructura electrónica se basan en la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas atómicos y moleculares. Estos métodos describen a la molécula en términos de interacciones entre el núcleo y los electrones. De acuerdo a la mecánica cuántica, la energía y otras propiedades relacionadas de un sistema pueden obtenerse mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger.

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1)$$

Cada método de evaluación de la energía es definido, dependiendo de como se expresa el hamiltoniano (H) y como se representan los orbitales.

Los métodos basados en la mecánica cuántica se pueden dividir en 2 grupos.

Los métodos ab initio se basan única y exclusivamente en las leyes de la mecánica cuántica y en los valores de algunas constantes físicas universales como; la velocidad de la luz, las masas y cargas de protones y electrones, así como la constante de Planck. Estos métodos representan los orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos y cada electrón en la molécula es tratado explícitamente. Estos métodos se limitan a un

tamaño de molécula (aproximadamente 300 átomos) debido al tiempo que se invierte en el cálculo, aun con las herramientas computacionales con las que ahora se cuenta.

Los métodos semi empíricos utilizan parámetros derivados de datos experimentales para simplificar los cálculos computacionales y poder resolver la ecuación de Schrödinger. Estos métodos tratan explícitamente sólo los electrones de valencia y considera a los electrones de la capa interna como una constante, lo que reduce ampliamente el sistema de estudio. Los métodos mas conocidos son CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) y MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap), entre otros, incluidos en el paquete MOPAC.

La idea central de los métodos semi empíricos es la aproximación llamada Traslape Diferencial Nulo (Zero Differential Overlap), la cual desprecia todos los productos de las funciones base que dependen de las coordenadas del mismo electrón, cuando se localizan en diferentes átomos.^(61,62) Lo que define a los diferentes métodos semi empíricos es exactamente cuántas integrales se desprecian y cómo se lleva a cabo la parametrización.

2.2 Método de Hartree-Fock (HF)

La idea principal de este método es considerar que cada electrón se mueve en un campo eléctrico estático promedio generado por la interacción entre el núcleo y los demás electrones.

La simplificación mas obvia de la ecuación de Schrödinger involucra separación de variables, esto es, que se reemplace la función de onda de varios electrones por el producto de la función de onda de un electrón. El reemplazo mas simple es llamado Hartree-Fock o determinante simple de función de onda, esta involucra un determinante de productos de funciones de un electrón, lo que se conoce como espin-orbital. Cada espin-orbital se describe como un producto de una parte del espacio ψ , el cual es una función de las coordenadas de un electrón simple y se conoce como orbital molecular.

Resolver la ecuación de Schrödinger implica encontrar las funciones ψ (orbitales moleculares para nuestro sistema) y valores de E . Para problemas de muchos cuerpos no hay solución correcta; por lo tanto, es necesario un medio que nos ayude a decidir si una función de onda es mejor que otra. Esto se puede realizar con el teorema variacional el cual establece que la energía calculada a partir de una aproximación de la función de onda verdadera siempre será mayor que la energía real. La función de onda mas adecuada se obtiene cuando la energía se encuentra en un mínimo en la que la primera derivada de la energía, será cero. La aproximación de Hartree-Fock da lugar a un par de ecuaciones diferenciales (ecuaciones de Hartree-Fock), cada una de las cuales involucra un solo electrón. El cambio en el espin-orbital para un electrón tiene influencia sobre el electrón que se encuentra en otro espin-orbital, debido al acoplamiento de los movimientos electrónicos.

Para llegar a las ecuaciones de Hartree-Fock se asume que cada electrón se mueve en un campo fijo que comprende a los núcleos y los demás electrones. Esto tiene implicaciones importantes debido a que cualquier solución que encontremos resolviendo la ecuación para un electrón, naturalmente afectará las soluciones para los demás electrones en el sistema. La estrategia general se conoce como campo autoconsistente SCF (self-consistent-field).

Consiste en obtener soluciones de entrada, las cuales se utilizan para calcular los operadores de intercambio y de Coulomb. Las ecuaciones Hartree-Fock se resuelven dando un segundo grupo de soluciones, que son utilizadas en la siguiente iteración. El método SCF gradualmente refina las soluciones electrónicas individuales que corresponden a energías cada vez menores, hasta que se alcanza el punto en que los resultados para todos los electrones permanecen sin cambio, entonces se dice que son autoconsistentes.

Para moléculas, la solución directa de las ecuaciones Hartree-Fock no es una propuesta práctica, por ello es necesario adoptar una forma alterna de tratar el problema. La estrategia más popular es escribir cada espín-orbital como la combinación lineal de orbitales de un solo electrón:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2)$$

Los orbitales de un electrón comúnmente se denominan funciones base (ϕ) y a menudo corresponden a los orbitales atómicos. C son los coeficientes de los orbitales moleculares.

De acuerdo al teorema variacional, requerimos encontrar el grupo de coeficientes que provean la menor energía, un esquema para calcularlos y derivar la función de onda. De acuerdo con esto, el mejor grupo de coeficientes es aquel para el cual la energía está en un mínimo.

El resultado de un cálculo Hartree-Fock es un grupo de K orbitales moleculares, donde K es el número de funciones base utilizadas en el cálculo. Los N electrones entonces son introducidos en estos orbitales de acuerdo con el principio de Aufbau; dos electrones por orbital, comenzando con los orbitales de menor energía. Los orbitales que quedan no contienen electrones, y se conocen como orbitales virtuales. Se pueden generar configuraciones electrónicas alternas al excitar los electrones para que salten de un orbital ocupado a uno virtual.

Todos los métodos de cálculo computacional involucran para los cálculos, ecuaciones que llegan a ser muy complicadas pero algunos autores^(6,3) han intentado simplificar la forma en la que estas son tratadas.

Roothaan y Hall hicieron algunas modificaciones de estas ecuaciones para expresarlas en forma matricial, lo cual permite resolver el problema utilizando métodos estándar de eigenvalores para matrices. En este método se toma un término denominado matriz de traslape (S), de esta forma, los orbitales moleculares no deben ser necesariamente ortonormales, entonces el traslape entre dos funciones base no es cero necesariamente.

Los métodos resultantes de la solución de las ecuaciones de Roothaan-Hall son llamados modelos ab-Initio o Hartree-Fock

2.3 Modelos de Correlación Electrónica⁽⁶¹⁾

Los modelos de Hartree-Fock tratan los movimientos de los electrones de manera independiente (no en conjunto), es decir, considera que los movimientos de electrones no es influenciada por la presencia de un electrón vecino, por lo que falla al no representar de forma adecuada la correlación electrónica. En la realidad, los movimientos electrónicos están correlacionados y tienden a evitarse unos a otros más de lo que la teoría Hartree-Fock sugiere, dando lugar a una menor energía. La energía de correlación es definida como la diferencia entre la energía de Hartree-Fock y la energía experimental. Debido a que las geometrías Hartree-Fock y las energías relativas para estructuras en equilibrio a menudo están de acuerdo con los experimentos, y debido a que muchas aplicaciones de modelado molecular se centran en especies en equilibrio, podría considerarse que los efectos de correlación no son importantes. Sin embargo, en algunos casos, el despreciar la correlación electrónica puede llevarnos a resultados claramente anormales. Cada vez se han encontrado evidencias de que la inclusión de la correlación electrónica está justificada, especialmente cuando se requiere información cuantitativa.

2.4 Métodos de Interacción de Configuración

En este tipo de métodos se utilizan estados excitados para describir de una manera mas completa el estado electrónico del sistema. Los métodos de interacción de configuraciones (CI) consideran que la función de onda exacta, ψ , no puede ser expresada como un solo determinante, tal como se asume en el método autoconsistente. La idea principal de este método es usar la función de onda de Hartree-Fock como base y a partir de ella, construir otros determinantes adicionales, reemplazando uno o mas orbitales ocupados dentro del determinante original, con orbitales virtuales.

En general, la función de onda CI puede ser escrita:

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots \quad (3)$$

Ψ_0 es la función de onda que se obtiene al resolver las ecuaciones Hartree-Fock. Ψ_1 , Ψ_2 , etc., son funciones de onda que representan configuraciones derivadas de reemplazar uno o más espines orbitales ocupados por un espín-orbital virtual. La energía del sistema se minimiza para poder determinar los coeficientes c_0 , c_1 , etc., utilizando una aproximación variacional lineal. Cada configuración está descrita en términos de orbitales moleculares, mismos que a su vez, están expresados como una combinación lineal de funciones base.

Entonces, un cálculo CI modela los estados excitados como combinaciones de sustituciones sencillas y puede aplicarse a sistemas grandes relativamente.

2.5 Teoría de funcionales de la densidad

En los últimos diez años, otro método de estructura electrónica, la teoría de los funcionales de la densidad DFT (Density Functional Theory)^(60, 62) ha ganado renombre como herramienta para la química computacional. Este modelo sigue el teorema de que el estado de mínima energía de un grupo de átomos bajo la influencia de un campo externo (coulómbico) es un funcional único (función de una función) de la densidad electrónica. Se hace necesaria la aclaración de que una función es un método para obtener un número a partir de un conjunto de variables (coordenadas), un funcional es un método para obtener un número a partir de una función, que a su vez depende de diversas variables. Es decir, un funcional es una función de función.

La base para estos métodos es el teorema de Hohenberg-Kohn, publicado en 1964, que demuestra la existencia de una relación uno a uno entre la densidad electrónica y la energía de un sistema, por lo cual los métodos DFT tienen el propósito de diseñar funcionales que hagan la conexión entre la densidad electrónica y la energía.

Para llevar a cabo un cálculo DFT es necesario escribir los diferentes términos que dependen de la densidad y entonces optimizar la energía respecto a la densidad, sujeto a las restricciones para el sistema.

$$E^{\text{DFT}} = E^{\text{nuclear}} + E^{\text{núcleo total}} + E^{\text{Coulomb}} + E^{\text{X}}(\rho) + E^{\text{C}}(\rho) \quad (4)$$

El primer término corresponde a las repulsiones coulómbicas del núcleo. El siguiente involucra tanto a la energía cinética como las atracciones coulómbicas entre el electrón y el núcleo y el tercero comprende repulsiones coulómbicas de electrones. Los últimos dos términos son funciones de la densidad de electrón, ρ .

Para el término de intercambio y correlación $E^{\text{XC}}(\rho)$ se deben hacer algunas aproximaciones. La forma más común de obtener esta contribución hace uso de la llamada aproximación de densidad local, que está basada en un modelo llamado 'gas uniforme de electrones'. En un gas uniforme de electrones, la densidad electrónica es constante en todo el espacio. La energía de intercambio y correlación se puede determinar para este modelo. La aproximación de densidad local asume que la densidad de carga varía lentamente a través de una molécula de tal forma que una región localizada de la molécula se comporta como un gas uniforme de electrones.

Como ya se mencionó, en un cálculo DFT, se optimiza la energía con respecto a la densidad, así que se tiene que representar $\rho(r)$. Comúnmente se utiliza la implementación de Kohn y Sham, en la cual la densidad está representada como si fuera una derivada de un determinante de Slater sencillo con orbitales ortonormales. El uso de estos orbitales de Kohn-Sham permite que la energía sea optimizada utilizando un grupo de ecuaciones de un electrón, pero que incluyen la correlación electrónica, lo cual es una de las ventajas

principales de la aproximación de los funcionales de la densidad. Las ecuaciones de Kohn-Sham son:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{nuclear}(r) + \int d\nu' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (5)$$

El funcional de intercambio y correlación $V_{xc}(r)$, es la derivada de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad. El término $V_{xc}(r)$ se puede obtener fácilmente a partir de las expresiones analíticas apropiadas para la aproximación local de la densidad.

Se han definido una variedad de funcionales de la densidad, los cuales se distinguen por la forma en que tratan los componentes de intercambio y correlación:

Los funcionales de intercambio local y correlación involucran solo los valores de las densidades de espín electrónicos Slater y $X\alpha$ son funcionales de intercambio local bien conocidos, y el tratamiento de densidad local de espín de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) es un funcional de correlación local ampliamente utilizado.

Los funcionales de gradiente corregido involucran tanto los valores de la densidad de espín electrónicos como sus gradientes. En la literatura a veces se conoce a estos funcionales como no-locales. Un funcional de gradiente corregido bastante popular es el propuesto por Becke en 1988; y un funcional con corrección por gradiente de correlación ampliamente utilizado es el funcional LYP de Lee, Yang y Parr. La combinación de los dos forman el método B-LYP. Existen también algunos funcionales híbridos, los cuales definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de términos de intercambio Hartree-Fock, local, y corregido por gradiente; este funcional de intercambio se combina con un funcional de correlación local o de gradiente corregido. El más conocido de estos funcionales híbridos es la formulación de Becke de tres parámetros. Los funcionales híbridos de tipo Becke han dado prueba de ser superiores a los funcionales tradicionales, los cuales al combinarse con el funcional de LYP da lugar al método B3 LYP.^(64a,b y c) Este parece ser el método más utilizado actualmente.

2.6 Elección de base

Una base es un conjunto de funciones matemáticas que describen a los orbitales dentro de la molécula. Dependiendo de la base que se emplea es la exactitud en el valor que se obtiene de energía. Entre mayor sea la base elegida, la aproximación es más precisa, ya que existen menos restricciones para la localización de los electrones en el espacio.

El método de Hartree-Fock hace uso de la base de función tipo gaussiana, la cual da una solución muy aproximada al átomo de hidrógeno. Este tipo de bases han sido usadas en gran medida. Existen diversos tipos de ellas, la más simple es la representación de un orbital atómico y se nombra base mínima (STO-3G representada por tres gaussianas cuyos valores pueden ser determinados por funciones exponenciales de tipo Slater). Existen dos fallas en estas funciones. El primero es que las funciones base son por sí mismas esféricas (funciones s), o cuando se representan en grupo, es decir todas juntas, estas describen una forma esférica (funciones p). Como consecuencia, las moléculas que incorporan solo átomos con ambiente esférico o cercano a ello pueden ser descritos de mejor forma que las moléculas que incorporan átomos con ambientes no esféricos. El siguiente defecto se explica del hecho que en las funciones base tenemos átomos centrados y esto no es absolutamente cierto, debido a que existen otras posiciones en estas funciones.

La primera limitación de la base mínima puede ser resuelta si fijamos dos grupos de funciones base de valencia (funciones interna y externa). Una expansión de grupos base de valencia representa orbitales atómicos de coraza interna y estos se representan por un grupo simple de funciones, y los orbitales atómicos de valencia por dos grupos de funciones. Entonces el hidrógeno se representa por una función tipo p y los grupos principales de elementos están provistos de dos grupos completos de funciones de valencia s y p.

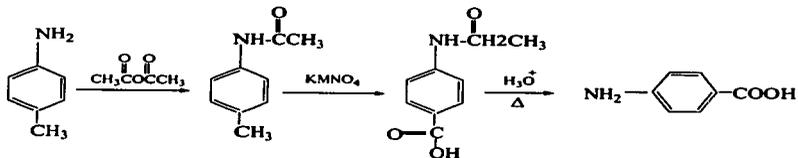
Entre las expansiones de grupos base de valencia encontramos las 3-21G y 6-31G. Cada orbital atómico de coraza interna en la base 3-21G se representa por una función simple, la cual es representada por tres gaussianas, mientras que las funciones base que representan los componentes internos y externos de los orbitales atómicos de valencia se escriben en términos de expansiones de una y dos gaussianas respectivamente. La base 6-31G con orbitales de coraza interna se escriben en términos de seis gaussianas y una expansión de orbitales de valencia con tres y un componente gaussiano.

El utilizar una base u otra nos permite hacer consideraciones en cambios de forma de los orbitales. Esto puede hacerse adicionando orbitales tipo d para átomos pesados y funciones tipo p en el caso del hidrógeno. (bases 6-31G*, 6-31G** y 6-311G*) Esto permite un desplazamiento de los electrones fuera de la posición nuclear. Estos grupos de bases son conocidas como polarized basis set y como se ha explicado permiten superar las limitaciones antes mencionadas de las bases mínimas.

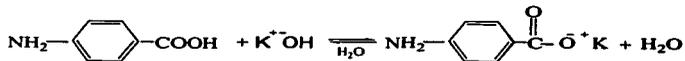
RUTA DE SÍNTESIS

Síntesis del monómero 2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo

Primera parte

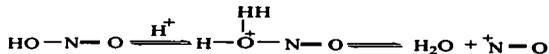


Ácido 4-amino benzoico



Segunda parte

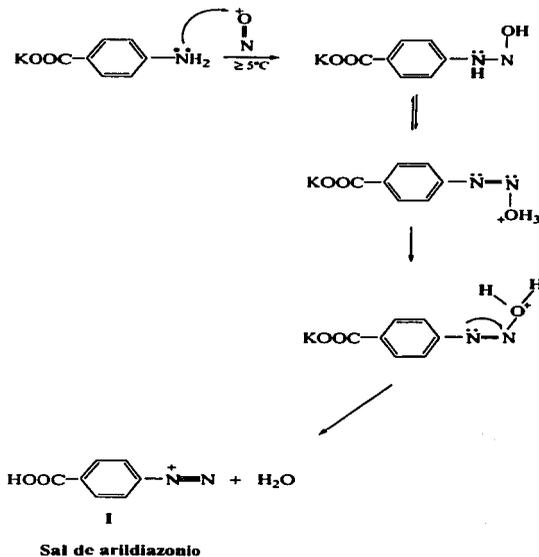
Formación del ión nitrosonio.



Ión nitrosonio

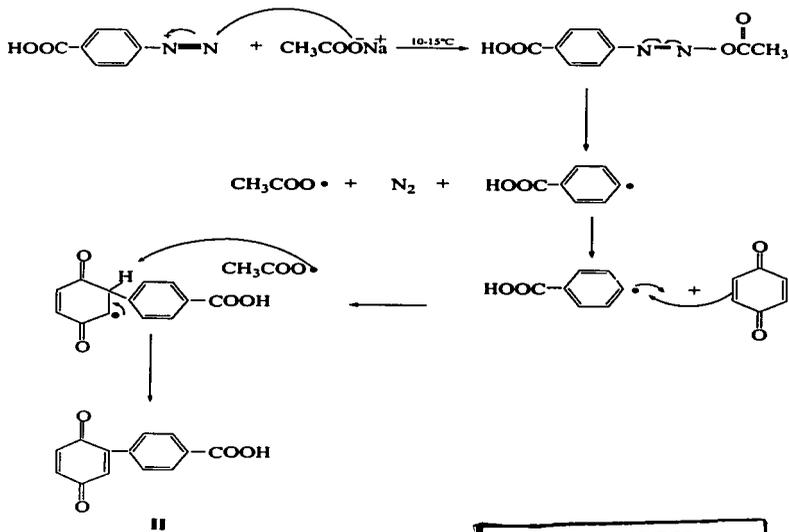
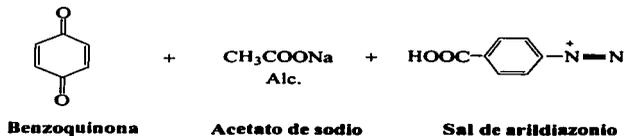
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Formación de la sal de diazonio



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

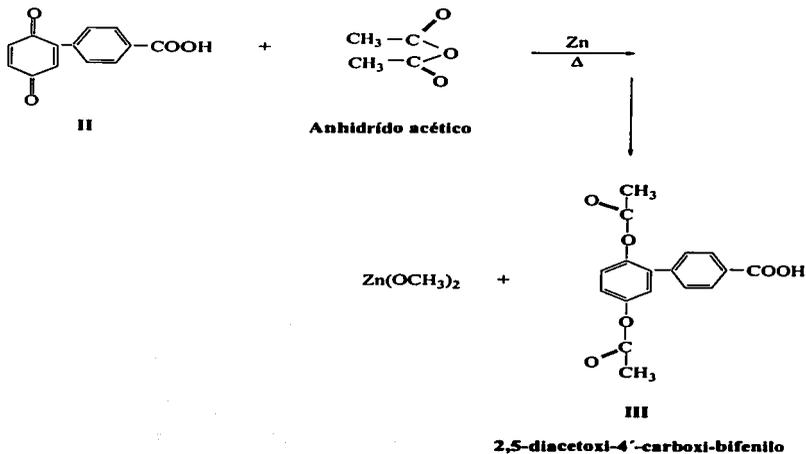
Tercera parte. Reacción de Meerwein



II
4'-carboxifenil-benzoquinona

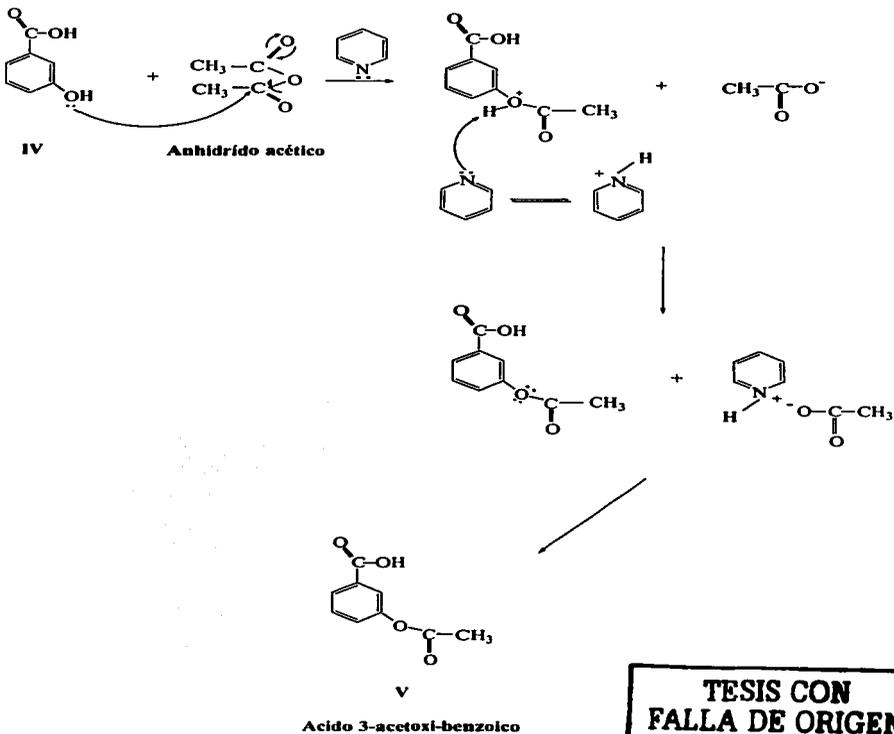
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

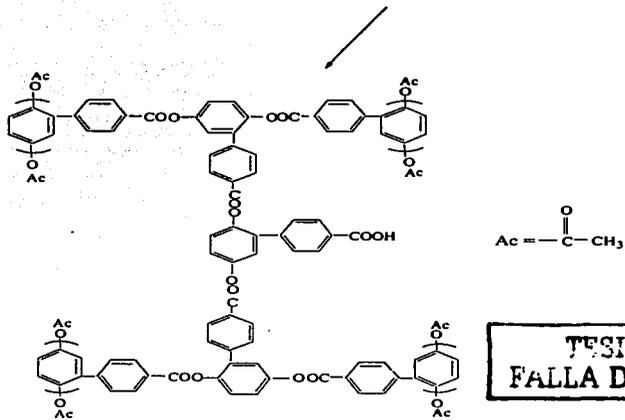
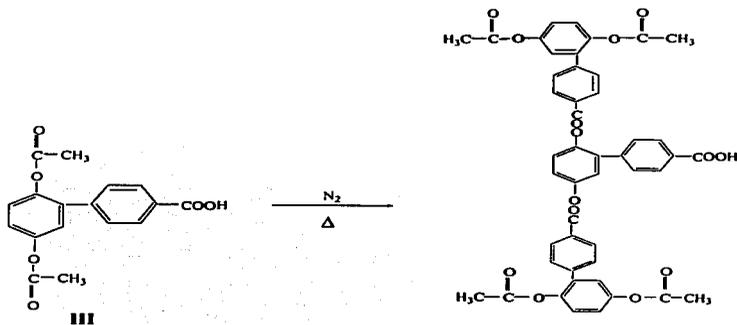
Reducción de la 4'-carboxifenil-benzoquinona



**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

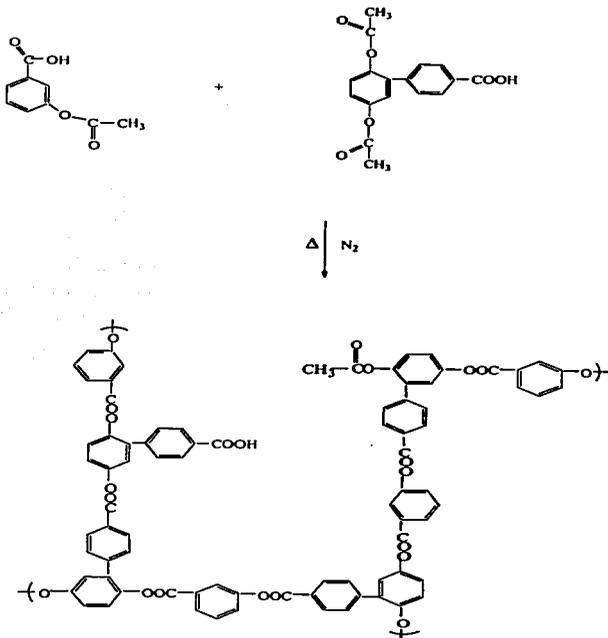
Síntesis del monómero ácido 3-acetoxi-benzoico (AB)



Obtención del polímero hiperramificado AB₂

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Formación de los copolímeros



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 3

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO

Para la obtención de los polímeros hiperramificados se prepararon dos monómeros: uno de tipo AB_2 (III) y otro monómero tipo AB (V), los cuales fueron polimerizados, además se realizaron reacciones de copolimerización en tres diferentes proporciones como se muestra en la tabla 1:

Tabla 1.

Monómero	
AB_2 (%)	AB (%)
100	0
75	25
50	50
25	75
0	100

3.1.1 Caracterización de compuestos

Los estudios termogravimétricos (TGA) se realizaron a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno en un aparato DuPont 2100.

Los espectros de infrarrojo (FT-IR) se llevaron a cabo en un espectrómetro Nicolet modelo 510p, en pastilla con KBr.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN, ^1H , ^{13}C) se obtuvieron en un aparato Bruker Advance 400 a 400 y 75.5 MHz utilizando como disolvente CDCl_3 (cloroformo), CD_3COCD_3 (acetona), $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ (nitrobenzono) y TMS (trimetilsilano) como estándar interno.

Los pesos moleculares se determinaron por la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), empleando un equipo Waters 1525 con columna empacada con poliestireno y usando estándares de poliestireno.

3.2 Síntesis del monómero 2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo (AB_2)

Para la preparación de este monómero se utilizó benzoquinona purificada por sublimación, los demás reactivos involucrados en la preparación fueron utilizados tal como fueron recibidos del proveedor (Sigma-Aldrich).

Los reactivos utilizados para la síntesis son:

Primera parte

- 1) Ac. 4 amino benzoico.
- 2) Nitrato de sodio
- 3) Agua
- 4) Hidróxido de potasio

TESIS CON
FOLLA DE ORIGEN

Procedimiento:

En un vaso de precipitados se agregan 3.38g (24.6 mmol) de ac. 4 amino benzoico en polvo, 1.95g (31.2 mmol) de nitrato de sodio y 1.38g (24.6 mmol) de hidróxido de potasio (perlas) mas agua para disolver, se agita hasta completa disolución manteniendo la temperatura entre 10 y 15°C (enfriando con nitrógeno líquido). La mezcla que se forma es de color naranja intenso.

- 1) Ácido Clorhídrico
- 2) Agua

Procedimiento

En un vaso de precipitados se agregaron 20 ml de agua mas 20 ml ácido clorhídrico al 33% y se enfrió con nitrógeno líquido hasta alcanzar una temperatura menor a 5°C y mantenemos a esa temperatura.

3.2.1 Segunda parte. Formación del ión nitrosonio**Obtención de la sal de diazonio (I)**

Agregamos la 1ª disolución a la anterior y agitamos manteniendo la temperatura menor a 5°C con ayuda de nitrógeno líquido. Inicialmente se observa una coloración rosa, poco a poco se va oscureciendo hasta obtener una solución de coloración café. (I)

3.2.2 Tercera parte. Reacción de Meerwein.**Obtención de la 4'-carboxifenil-benzoquinona (II)**

- 1) Benzoquinona purificada
- 2) Acetato de sodio
- 3) Alcohol etílico

Procedimiento:

En un vaso de precipitados de 250 ml se agregan 2.67g (24.7 mmol) de benzoquinona mas 25 ml de alcohol etílico y 20 g (243.9 mmol) de acetato de sodio (reactivo en exceso para alcanzar pH neutro). Dejamos en agitación por 2 minutos y mantenemos a una temperatura de entre 10 y 15°C. Se obtiene una solución color verde. (2)

Posteriormente agregamos la disolución (1) a la (2), esto se realiza lentamente y con agitación debido a que reacciona violentamente, procurando que la temperatura no se eleva a mas de 15°C, para evitar la descomposición (anexo I) esto lo logramos sumergiendo el vaso en nitrógeno líquido. Continuamos con agitación mecánica durante 1 hora. La mezcla resultante es de color café (3). Este compuesto se separó por filtración disolviendo previamente en agua (100ml). Se lava con 50 ml mas de agua. Se deja secar a vacío, obteniendo un polvo café oscuro. Rendimiento 60%. La obtención del compuesto se comprobó por comparación del punto de fusión 224-226°C con el reportado en la literatura.⁽⁶⁷⁾

IR (KBr cm^{-1}) 3062; 1660; 1591, 1410.

¹H-RMN (CD_3COCD_3 , ppm) 8.12 (d, 1H, J=8.8 Hz); 7.69 (d, 1H, J=8.8 Hz).

3.2.3 Reducción de (II) Obtención del 2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo (III)

En un matraz bola de 100 ml se agregaron 4.11g (18.03 mmol) de la 4'-carboxi-fenil-benzoquinona y se disuelven en anhídrido acético (18 ml) bajo agitación. En cuanto esta bien disuelto se agregan 22.5g zinc (344.14 mmol, cantidad en exceso). La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 1½ horas. Inicialmente el compuesto es café, al cabo de algún tiempo de reacción se torna a coloración amarilla clara. Transcurrido el tiempo necesario se filtra la solución en papel para retirar el Zn que no reaccionó. Esperamos a que enfrie. Posteriormente se vierte el producto en agua (360 ml) previamente enfriada en hielo. Observamos separación de fases (una de aspecto aceitoso) y el agua. Se agita manualmente y vemos que se forma una masa de color café oscuro en la parte inferior del vaso. Se mantiene en agua helada por dos días, tiempo en el cual se solidificó el producto, el cual al deshacerlo se convierte en un polvo amarillo muy claro. Se seca a vacío.

Recristalización

En un matraz de bola de 100 ml se agrega xileno (30 ml) con el producto obtenido anteriormente. Inicialmente la solución se nota amarilla y opaca, posteriormente se torna de color café translúcida. Filtramos en caliente y esperamos que precipite (recristalización), se mantiene en refrigeración por ½ hora. Vuelvo a filtrar y dejo secando a vacío durante 1 día. Polvo amarillo claro. Rendimiento 68%. p.f. 170-172°C. IR (KBr cm^{-1}) 3500; 3040; 1760; 1688; 1608; 1214 y 1168. $^1\text{H-RMN}$ (CD_3COCD_3 , ppm) 8.14(d, 1H, J=8.4 Hz); 7.59 (d, 1H, J=8.4 Hz); 7.21-7.29 (m, 3H); 2.28 (s, 3H); 2.10 (s, 3H). $^{13}\text{H-RMN}$ (CD_3COCD_3 , ppm) 129.74; 128.83; 124.22, 123.54; 122.42; 20.03; 19.83.

3.3 Síntesis del monómero ácido 3-acetoxi-benzoico (V)

En un matraz bola de 100 ml se disolvieron 3g (21.7 mmol) de ácido 3-hidroxibenzoico (IV) en anhídrido acético (10 ml). Se calienta a reflujo durante 2 ½ horas. Se deja enfriar y sacamos IR, aun no se nota el pico característico del acetato que es lo que deseamos obtener, ponemos nuevamente a reaccionar y se agregó piridina (gotas) como catalizador, se dejo en calentamiento y agitación por 1½ horas mas. Se deja enfriar. Posteriormente se vierte en agua (100 ml) para que precipite y se mete al refrigerador por un día. Se filtra y se lava con agua (80 ml), se deja secar a vacío. Se obtiene un polvo de color blanco.

Recristalización

En un matraz bola de 100 ml se disuelve el producto en xileno (20 ml). Se pone a calentar a reflujo, con agitación durante 20 minutos, tiempo en el cual se disolvió por completo el compuesto. Se filtra el compuesto aún caliente y se deja en reposo para que precipite. Se mantiene en refrigeración durante 1 hora hasta completa recristalización, se filtra y seca a vacío. Rendimiento 53,23% p.f. 112-114°C. IR (KBr cm^{-1}) 3009-2566; 1757.61; 1682.55; 1587.87; 1233.51.

¹H-RMN (CDCl₃, ppm) 7.99 (d, 1H, J=7.6 Hz); 7.839-7.831 (tr, 1H); 7.515-7.475 (tr, 1H); 7.369-7.343 (m, 1H); 7.261 (m, 1H); 2.333 (s, 3H).
¹³C-RMN (CDCl₃, ppm) 170.955; 169.264; 150.680; 130.871; 129.585; 127.199; 123.432; 21.050.

3.4 Síntesis de polímeros

El monómero (III) se polimerizó mediante una reacción de transesterificación para obtener un homopolímero hiperramificado. Hubo desprendimiento de ácido acético, el cual se desecha como vapor debido a que su punto de fusión es de 143°C y la temperatura de reacción es de 250°C, además de que se utilizó atmósfera de N₂.

Polímero hiperramificado (VI)

En un tubo de ensayo se colocaron 0.3g (3.184 mmol) del monómero AB₂. Se calentó a 250°C durante 1 hora bajo flujo de nitrógeno. El polímero obtenido se disolvió en 10 ml de cloroformo, se precipitó de metanol acidulado (40 ml de metanol + 12 ml de HCl), se filtró y se dejó secando a vacío.

IR (KBr cm⁻¹) 3422; 1735; 1607; 1258 y 1168.

¹H-RMN (C₆D₅NO₂, ppm) 8.387-7.345 (m, H); 2.382 (s, 3H); 2.241 (s, 3H).

¹³C-RMN (C₆D₅NO₂, ppm) 168.70; 148.93; 145.46; 142.37; 134.89; 129.35-131.05; 122.73-125.39; 19.92.

Polímero lineal (VII)

En un tubo de ensayo se colocaron 0.3g (1.666 mmol) del monómero AB. Se calentó a 250°C durante 1 hora bajo flujo de nitrógeno. El polímero obtenido se disolvió en 10 ml de cloroformo, se precipitó de metanol acidulado (40 ml de metanol + 12 ml de HCl), se filtró y se dejó secando a vacío.

IR (KBr cm⁻¹) 3448; 3081; 1735; 1587; 1235.

¹H-RMN (CDCl₃, ppm) 8.135(d, 1H, J=6.4 Hz) ; 8.084(s, 1H); 7.591 (s, 1H); 7.540 (s, 1H); 2.332 (s, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, ppm) 164.02; 150.89; 130.68; 129.90; 127.88; 123.55; 21.02.

3.5 Síntesis de copolímeros

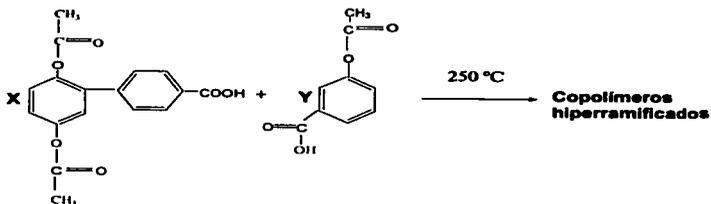
Preparación de copolímeros en tres proporciones diferentes:

AB ₂	AB
0.225g (0.717 mmol)	0.043g (0.239 mmol)
0.15g (0.472 mmol)	0.085g (0.472 mmol)
0.075g (0.239 mmol)	0.129g (0.717 mmol)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cada una de las diferentes proporciones se colocaron en un tubo de ensayo. Se calentaron a 250°C empleando flujo de nitrógeno. Los tres copolímeros obtenidos se

disolvieron en cloroformo (misma cantidad utilizada para la disolución de los homopolímeros) se precipitaron de metanol acidulado, se filtraron y secaron a vacío.



Copolímero 75/25 (AB₂/AB)

IR (KBr cm⁻¹) 3430; 1738; 1607; 1246y 1169.

¹H-RMN (C₆D₅NO₂, ppm) 8.062-6.891 (m, H); 3.313 (s, CH₃); 2.055 (s, CH₃).

¹³C-RMN (C₆D₅NO₂, ppm) 169.71-165.09; 149.70; 145.16; 131.05 - 130.04; 125.39, 124.55, 123.65; 20.03, 19.92.

Copolímero 50/50 (AB₂/AB)

IR (KBr cm⁻¹) 3451; 1739; 1608; 1243y 1169.

¹H-RMN (CDCl₃, ppm) 8.222-6.9817(m, H); 2.31 (s, 3H); 2.087 (s, 3H).

¹³C-RMN (CDCl₃, ppm) 130.095; 129.18; 127.69-127.42; 20.84.

Copolímero 25/75 (AB₂/AB)

IR (KBr cm⁻¹) 3446; 3076; 1739; 1589; 1240y 1171.

¹H-RMN (CDCl₃, ppm) 8.241-7.244 (m, H); 2.311 (s, 1H); 2.11 (s, CH₃-o).

¹³C-RMN (CDCl₃, ppm) 164.048; 150.953; 123.508; 21.049.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Estudio teórico

Se utilizó el programa computacional Jaguar V 4.2 (método *ab-initio*) para realizar todos los cálculos excepto en el caso de los desplazamientos químicos para la asignación de señales de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), para lo cual se empleó Gaussian 98 con el nivel de teoría HF/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G (d).

Para la optimización de las geometrías se utilizó el nivel de teoría HF/3-21G sin restricción a la simetría. Además se utilizó el funcional de intercambio de Becke (parámetros híbridos B3) y por otro lado el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (LYP) con un conjunto de bases que considera valencia extendida y polarización 6-31G(d). Conjuntamente con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d) para la optimización de la geometría y cálculo de las energías.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 4

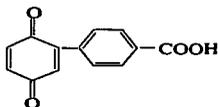
4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1.1 Síntesis de monómeros

Como se mencionó en la parte experimental, se obtuvo la 4'-carboxifenil-benzoquinona, la cual sirvió de materia prima para la preparación del monómero 2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo (tipo AB₂). También se sintetizó un monómero tipo AB (ácido 3-acetoxibenzoico). De los dos últimos compuestos se obtuvieron polímeros, (hiperramificado y lineal respectivamente) y posteriormente ambos se copolimerizaron en diferentes proporciones.

Las estructuras de los compuestos mencionados se presentan a continuación:

4'-Carboxifenil-benzoquinona (II)



Aspecto físico	Polvo café oscuro
Punto de fusión	224-226 °C
Rendimiento	60%

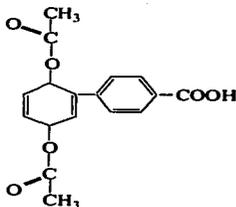
La 4'-carboxifenil-benzoquinona (II) se preparó mediante una reacción de diazoción de manera tradicional con NaNO₂ a temperatura menor a 5°C para generar la sal de diazonio correspondiente (anexo I). La reacción se llevó a cabo in situ con benzoquinona en una solución de etanol/agua empleando acetato de sodio como catalizador para producir el compuesto ya mencionado, utilizando para ello una reacción de adición vía radicales libres, conocida como reacción de Meerwein (anexo II).

Este compuesto se caracterizó por espectroscopia IR, ¹H-RMN, cuyas señales se presentan a continuación:

IR (KBr cm⁻¹) 3062 (CH arom olefina); 1660 (C=O quinona); 1591, 1410 (C=C arom olefina). Figura 16.

¹H-RMN (CD₃COCD₃, ppm) 8.12 (d, 1H, J=8.8 Hz); 7.69 (d, 1H, J=8.8 Hz).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Monómero tipo AB₂ (III)

Aspecto físico	Polvos amarillo muy fino
Punto de fusión	170-172 °C
Rendimiento	68%

El compuesto 4'-carboxifenil-benzoquinona (II) se acetiló con anhídrido acético y Zn. Esta reacción se llevó a reflujo durante 2 horas para obtener la 2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo (III). Este se caracterizó por espectroscopia IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN, dando como resultado las siguientes señales:

IR (KBr cm⁻¹) 3500 (OH); 3040 (CH arom); 1760,1688 (C=O éster); 1608 (C=C arom); 1214 y 1168 (C=O ácido carboxílico). Figura 17.

¹H-RMN (CD₃COCD₃, ppm) 8.14(d, 1H, J=8.4 Hz, H³⁴ y ³⁵equiv.); 7.59 (d, 1H, J=8.4 Hz, H³⁶ y ³³equiv.); 7.21-7.29 (m, 3H, H²⁴, H²⁵, H²⁶); 2.28 (s, 3H, CH₃-meta); 2.10 (s, 3H, CH₃-orto).

¹³C-RMN (CD₃COCD₃, ppm) 129.74 (C¹⁷, C¹⁸); 128.83(C¹⁶, C²⁰); 124.22 (C⁵), 123.54 (C⁶); 122.42 (C²); 20.03 (C¹⁴); 19.83 (C¹⁵). Figura 29.

Si comparamos los espectros de IR del compuesto II y del monómero III observamos para el primero que aparece la banda característica correspondiente al grupo carbonilo de la quinona en 1660.23 cm⁻¹, lo cual nos confirma la obtención del compuesto.

Después de llevar a cabo la reacción de acetilación y hacer la comparación entre el espectro del reactivo y el del producto podemos observar la aparición de una nueva banda en 1760.02 cm⁻¹ y el corrimiento en la banda de la quinona a 1688.47 cm⁻¹, estas corresponden a los valores característicos de los grupos acetilo, de esto podemos concluir que se obtuvo el compuesto esperado.

En el espectro de ¹H-RMN de nuestro monómero podemos observar dos señales en 2.10 y 2.28 las cuales corresponden a los metilos de los grupos acetilo ubicados tanto en la posición orto como en la meta. Los valores en el intervalo de 7.207-8.132 pertenecen a los núcleos de hidrógeno que se encuentran ubicados en las posiciones marcadas en la figura 29 (correspondientes a las numeraciones 24, 25, 26, 33, 34, 35 y 36) . Estos pertenecen a los hidrógenos que forman los dos fenilos que conforman el monómero.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

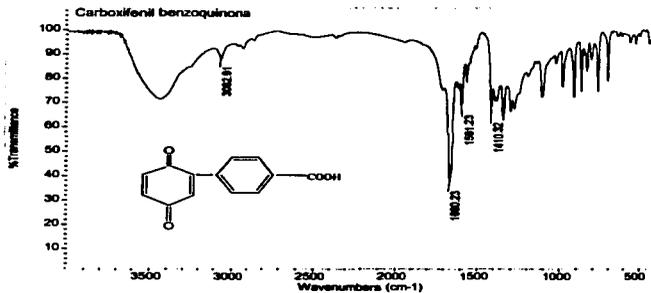


Figura 16. IR del compuesto 4'-carboxifenil-benzoquinona.

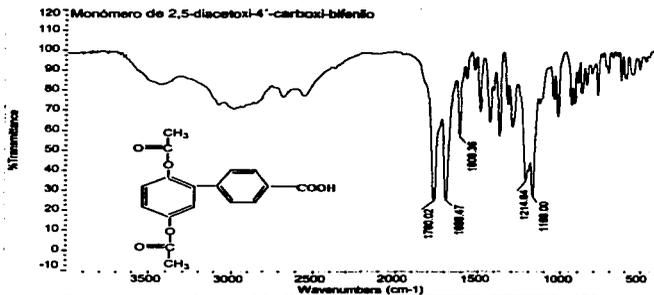
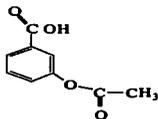


Figura 17. Espectro de IR correspondiente al monómero 2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4'-Carboxifenilbenzoquinona		2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo	
λ (cm ⁻¹)	Señales	λ (cm ⁻¹)	Señales
3062.91	CH arom.	1760.02, 1688.47	C=O éster
1660.23	C=O quinona	1608.36	C=C arom
1591.23 y 1410.32	C=C arom	1214.64, 1168	C-O ac. carboxílico



Monómero tipo AB (V)

Aspecto físico	Polvo blanco muy fino como algodón
Punto de fusión	112-114 °C
Rendimiento	53.23%

El ácido 3-hidroxi-benzoico se acetiló con anhídrido acético a reflujo durante 4 horas para obtener el monómero de ácido 3-acetoxibenzoico (V). Este se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear. Las señales encontradas fueron las siguientes:

IR (KBr cm^{-1}) 3009-2566 (OH, varios picos); 1757 (C=O éster); 1682 (C=O ácido); 1587 y 1455 (C=C anillo benzenico); 1233 (C-O ácido carboxílico). Figura 18.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) 7.99 (d, 1H, J=7.6 Hz, H^{10}); 7.839-7.831 (tr, 1H, H^1); 7.515-7.475 (tr, 1H, H^{15}); 7.369-7.343 (m, 1H, H^{14}); 7.261 (m, 1H, H^{13}); 2.333 (s, 3H, H^{19} , H^{20} , H^{21}).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) 170.955 (C^{12}); 169.264 (C^8); 150.680 (C^5); 130.871 (C^7); 129.585 (C^6); 127.199 (C^9); 123.432 (C^2); 21.050 (C^{17}). Figura 30.

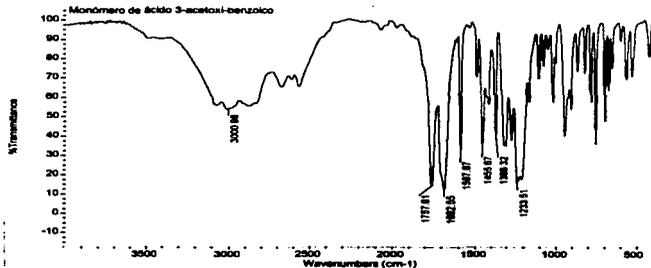


Figura 18. Espectro de IR del compuesto ácido 3- acetoxibenzoico.

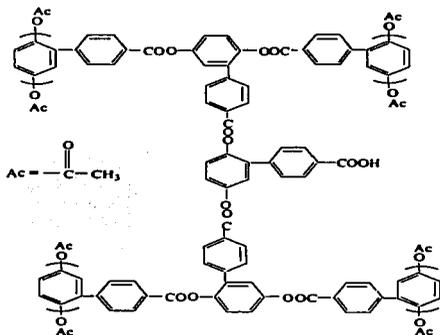
Ácido 3-acetoxi-benzoico	
λ (cm^{-1})	Señales
1757.61	C=O éster
1682.55	C=O ac. carboxílico.
1587.87, 1455.67	C=C anillo benzenico
1366.32	C-H acetoxi
1233.51	C-O ac. carboxílico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Respecto al monómero podemos observar la banda característica del grupo acetilo en 1757.61 cm^{-1} . Así mismo aparece en 1682.55 cm^{-1} la señal correspondiente al ácido carboxílico que forma parte del monómero. En el $^1\text{H-RMN}$ aparece en 7.261 la señal correspondiente al protón que forma el grupo carboxilo. En 2.333 encontramos los hidrógenos equivalentes que corresponden al grupo metilo. En $^{13}\text{C-RMN}$ encontramos en 169.264 y 170.955 los grupos carbonilo que forman parte de los dos grupos funcionales que forman parte del monómero.

4.1.2 Síntesis de polímeros

Polímero hiperramificado (V)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El monómero (III) se polimerizó consigo mismo vía una reacción de transesterificación para producir un homopolímero hiperramificado como el que se muestra en el esquema anterior. Este se preparó empleando alta temperatura a fundición (250°C) para después solubilizarse en cloroformo. Además se copolimerizó en presencia del monómero de ácido 3-acetoxibenzoico, variando la proporción de ambos para dar origen a tres copolímeros ramificados.

Rendimiento: 90%

El espectro de infrarrojo muestra las bandas con los valores siguientes:

IR (KBr cm^{-1}) 3422 (OH); 1735 ($\text{C}=\text{O}$ éster terminal); 1607 y 1482 ($\text{C}=\text{C}$ conj); 1258 y 1168 ($\text{C}-\text{O}$ ácido carboxílico). Figura 19.

Para el caso del polímero hiperramificado, el espectro de la figura 18 muestra una banda mas ancha en comparación con la obtenida en el espectro del monómero, esta corresponde al valor de 1735.49 cm^{-1} , la cual pertenece al éster terminal también observamos en 1258.86 y 1168.75 cm^{-1} señales del enlace $\text{C}-\text{O}$ que forma el grupo carboxilo.

Las señales para los espectros de resonancia magnética nuclear tanto de hidrógeno como de carbono son las siguientes:

$^1\text{H-RMN}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$, ppm) 8.387-6.912 (m, H arom); 2.409 (s, 3H, CH-meta); 2.240 (s, 3H, CH_3 -orto).

$^{13}\text{C-RMN}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$, ppm) 169.73, 165.18 ($\text{C}=\text{O}$); 21.01 (C^{10}); 20.83 (C^{11}). Figura 20.

Como puede apreciarse en el espectro de $^1\text{H-RMN}$ (figura 20) las señales de los grupos terminales (correspondientes a CH_3 meta y orto) las encontramos en 2.409 y 2.240 ppm. En cuanto al espectro de ^{13}C vemos que los valores para los grupos terminales O-Ac orto y meta aparecen a 165.13, 20.83 y 169.73, 21.01 ppm ($\text{C}=\text{O}$ y CH_3 , respectivamente) con lo que confirmamos la estructura del polímero.

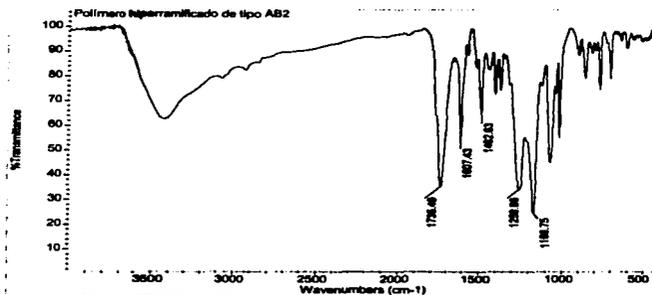
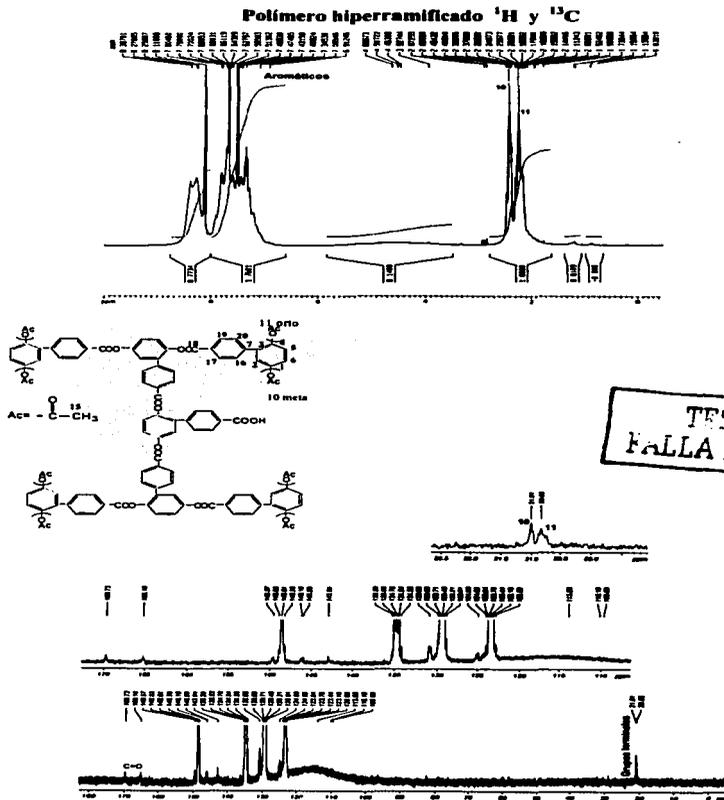


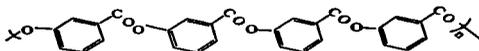
Figura 19. Espectro de IR correspondiente al polímero hiperramificado.

Polímero hiperramificado	
λ (cm^{-1})	Señales
1735.49	C=O éster terminal
1607.43 y 1482.63	C=C anillo arom.
1258.86 y 1168.75	C-O ac. carboxílico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Polímero lineal (VII)



Como parte complementaria de este trabajo se obtuvo el polímero lineal a partir del monómero (V). Este se caracterizó con las mismas técnicas mencionadas anteriormente encontrando las señales siguientes:

IR (KBr cm^{-1}) 3448 (OH); 3081 (CH arom); 1735 (C=O éster terminal); 1587 (C=C conj); 1235 (C-O ácido carboxílico). Figura 21.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) 8.135(d, 1H, $J=6.4$ Hz, H^{10}); 8.084(s, H^1); 7.591 (s, H^{15}); 7.540 (s, H^{11}); 2.332 (s, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) 164.02 (C^8); 150.89 (C^3); 130.68 (C^6); 129.90 (C^5); 127.88(C^6); 123.55 (C^2); 21.02 (C^{17}). Figura 32.

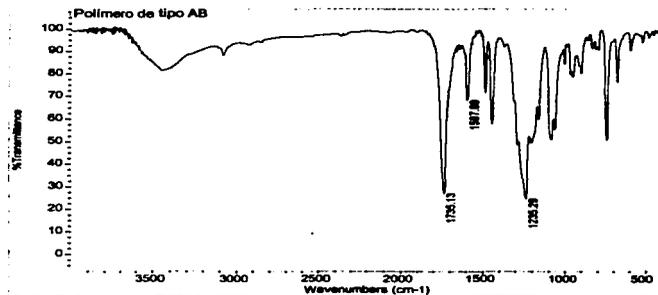


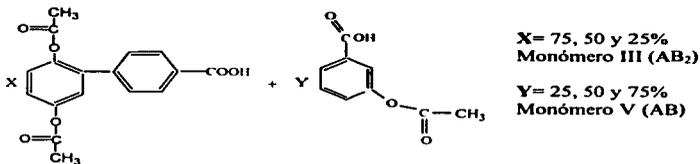
Figura 21. Espectro de IR del polímero lineal.

Polímero lineal	
λ (cm^{-1})	Señales
1735.13	C=O éster terminal
1587.98	C=C conj.
1235.29	C-O ac. carboxílico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.3 Síntesis de copolímeros

Como se mencionó en la parte experimental, el monómero III se copolimerizó en presencia del ácido 3-acetoxibenzoico variando en las proporciones indicadas en cada uno de ellos.



Estos copolímeros se prepararon por policondensación del monómero III con un monómero tipo AB. Todos son polvos de color café claro cuya apariencia semeja arena muy fina que al deshacerse tiene una textura pastosa. Comparando los copolímeros con los monómeros de los cuales se sintetizaron, estos últimos tienen una coloración mas clara y aunque también son polvos finos no presentan la misma textura. Tanto el polímero como los copolímeros forman películas de buena calidad.

Estos compuestos se caracterizaron mediante espectroscopia IR, además de ¹H-RMN y ¹³C-RMN dando las siguientes señales para cada uno de los copolímeros.

Copolímero 75/25 (AB₂/AB)

Rendimiento: 89%

IR (KBr cm⁻¹) 3430 (OH); 1738 (C=O éster terminal); 1607 (C=C conj.); 1246 y 1169 (C-O ácido carboxílico). Figura 22.

¹H-RMN (C₆D₅NO₂, ppm) 8.385-7.215 (m, H arom.); 2.410 (s, 3H, CH₃-m); 2.288 (s, 3H, CH₃-o). Los dos últimos valores correspondientes a grupos terminales.

¹³C-RMN (C₆D₅NO₂, ppm) 170.955-169.264(C=O); 149.58 (C¹); ; 21.051, 20.874 (C grupos terminales). Figura 33.

Copolímero 50/50 (AB₂/AB)

Rendimiento: 93%

IR (KBr cm⁻¹) 3451 (OH); 1739 (C=O éster); 1608 (C=C arom.); 1243 y 1169 (C-O ácido carboxílico). Figura 23.

¹H-RMN (CDCl₃, ppm) 8.222-6.9817(m, H arom); 2.31 (s, 3H, CH₃-m); 2.087 (s, 3H, CH₃-o), ambos grupos terminales.

¹³C-RMN (CDCl₃, ppm) 130.095 (C_{arom}-COOH); 129.18 (C²); 127.69-127.42 (C^{16,17,19,20}); 20.84 (Carbonos grupos terminales). Figura 34.

Copolímero 25/75 (AB₂/AB)**Rendimiento: 90%****IR (KBr cm⁻¹) 3446 (OH); 3076 (CH arom.); 1739 (C=O éster); 1589 (C=C conj.); 1240 y 1171 (C-O ácido carboxílico). Figura 24.****¹H-RMN (CDCl₃, ppm) 8.2408-7.2439 (m, H, arom.); 2.311 (s, 1H, CH₃-m + comonomero); 2.11 (s, CH₃-o).****¹³C-RMN (CDCl₃, ppm) 169.46, 164.84, 164.26 (C=O); 151.73 (Car-O); 148.78 (C¹); 130.85 (Car-COOH); 123.75 (C²⁵); 23.09, 21.23, 21.03 (CH₃). Figura 35.**

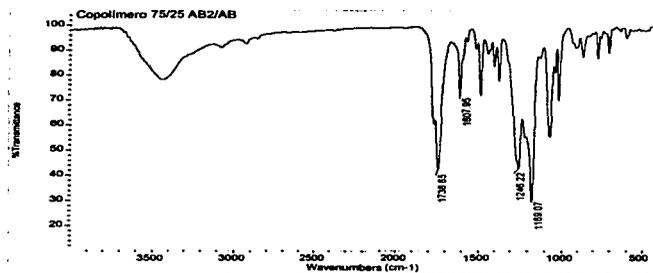


Figura 22. Infrarrojo del copolímero 75/25-AB₂/AB.

Copolímero 75/25 %AB ₂ /AB	
λ (cm ⁻¹)	Señales
1738.45	C=O éster terminal
1607.95	C=C arom.
1246.22 y 1169.07	C-O ac. carboxílico

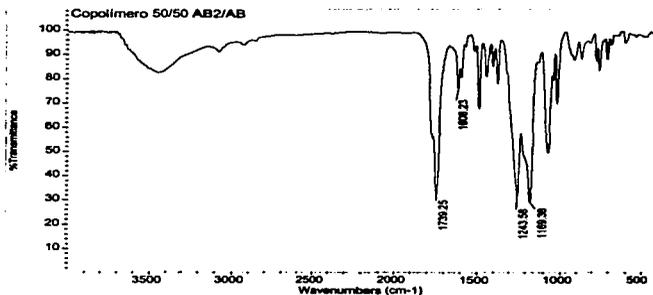


Figura 23. Infrarrojo del copolímero 50/50-AB₂/AB.

Copolímero 50/50 %AB ₂ /AB	
λ (cm ⁻¹)	Señales
1739.25	C=O éster
1608.23	C=C arom.
1243.58 y 1169.38	C-O ac. carboxílico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

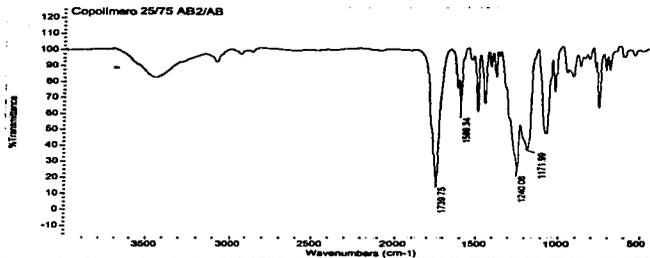


Figura 24. Infrarrojo del copolímero 25/75-AB₂/AB.

Copolímero 25/75 %AB ₂ /AB	
λ (cm ⁻¹)	Señales
1739.75	C=O éster
1589.34	C=C arom.
1240.08 y 1171.99	C-O ac. carboxílico

En el caso de los tres copolímeros preparados en diferentes proporciones, podemos observar que en los espectros de estos compuestos aparecen bandas en 1738.45, 1739.25 y en 1739.75 cm⁻¹, estas señales corresponden a los grupos éster que forman parte de los grupos terminales de estas estructuras.

Observando los espectros de resonancia para los tres copolímeros (figura 25) podemos ver que los grupos terminales correspondientes a los hidrógenos de los grupos metilo meta se encuentran en los valores 2.410 (similar al encontrado para el polímero hiperramificado), 2.31 y 2.311, estos pertenecen tanto a señales de la unidad ramificada como lineal. Para los metilos orto las señales aparecen en 2.288, 2.087 y 2.11 ppm. Se comprueba que los copolímeros fueron obtenidos por comparación directa de los espectros de ¹H y ¹³C-RMN tanto del polímero hiperramificado como del lineal.

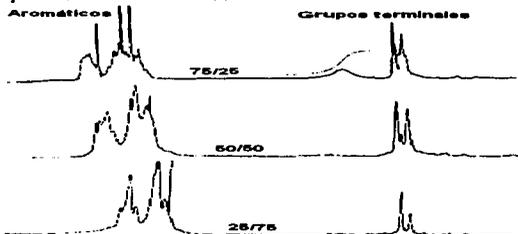


Figura 25. Espectros de ¹H-RMN de los copolímeros 75/25, 50/50, 25/75-AB₂/AB.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

4.2 Pesos moleculares

Para la determinación de los pesos moleculares, los polímeros y copolímeros fueron disueltos en THF. Igualmente como cluyente se utilizó el mismo disolvente.

Tabla 2.

	Peso molecular número promedio (Mn)	Peso molecular peso promedio (Mw)	Polidispersidad*	Grado de Polimerización
Polímero hiperramificado	2095	4635	2.2	7
Copolímero 75/25	1882	4207	2.2	7
Copolímero 50/50	1921	4383	2.3	8
Copolímero 25/75	917	2392	2.6	4
Polímero lineal	6367	15953	2.5	35

*Para la policondensación, el orden de magnitud para la polidispersidad.

Los pesos moleculares del polímero y copolímeros hiperramificados (tabla 2) son bajos de acuerdo con los datos obtenidos por GPC. Sin embargo se sabe que las moléculas de los estándares de poliestireno que se usan para la calibración del equipo tienen mayor radio hidrodinámico comparado con el de moléculas hiperramificadas con el mismo peso molecular debido a la naturaleza esférica que poseen estas moléculas, esto se refleja en la obtención de menor peso molecular para las moléculas dendríméricas las cuales son mas compactas. Algunos autores⁽⁷⁰⁾ han estudiado que el poliestireno lineal se ajusta al parámetro $M(\eta)$ de la curva de calibración, sin embargo uno muy ramificado no sigue esta ley. Este hecho es valido cuando la geometría molecular de todas las muestras es similar, así por ejemplo, si se ha preparado una curva de calibración empleando poliestireno lineal, el peso molecular de una molécula muy ramificada, obtenido con esa curva puede mostrar un error de hasta 100%.

En la misma tabla, notamos que el peso molecular (Mn) aumenta con el incremento de la proporción de monómero AB₂ lo cual nos permite decir que existen mayor número de ramificaciones en la molécula del polímero, esto a pesar del creciente impedimento estérico (grupos voluminosos que forman la molécula).

4.3 Análisis térmico

Para el análisis termogravimétrico se reporta la temperatura al 10% de pérdida en peso.

Tabla 3.

Análisis termogravimétrico (TGA)	
	Al 10% pérdida
Polímero hiperramificado	267.93 °C
Copolímero 75/25	334.11 °C
Copolímero 50/50	349.88 °C
Copolímero 25/75	403.24 °C
Polímero lineal	298.33 °C

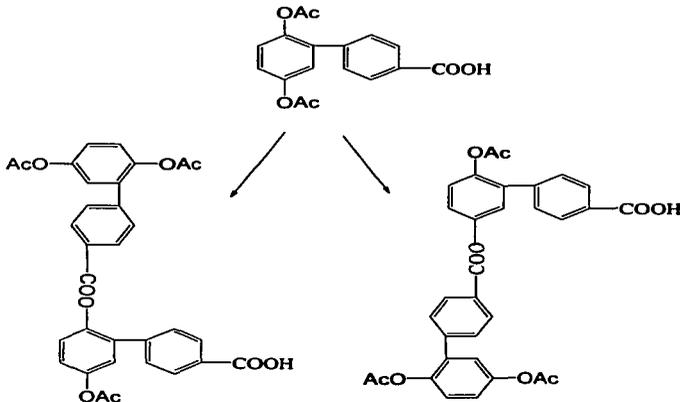
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Se observa que de acuerdo con los datos presentados en la tabla 3, la temperatura tiende a disminuir para los copolímeros con alto contenido de monómero AB_2 . Por una parte este tipo de comportamiento se debe al aumento en la cantidad de los grupos terminales por molécula a medida que aumenta la proporción del monómero tipo AB_2 , esto porque los grupos terminales son alifáticos, razón por la cual son menos termoestables en comparación con el resto de la molécula.

4.4 Resultados: Estudio teórico

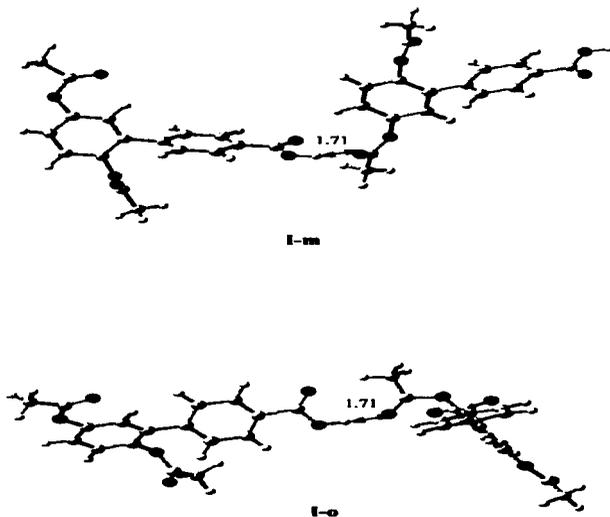
Para un mejor entendimiento de la polimerización hiperramificada, se investigaron las etapas elementales de la reacción de una molécula AB_2 con otra del mismo tipo. El resultado de la reacción es la formación de dos dímeros (posición orto y posición meta) como se especifica en el esquema. La tarea principal es encontrar la preferencia energética en la formación de una estructura sobre otra y hacer la comparación con los datos experimentales obtenidos.

Las geometrías fueron optimizadas al nivel HF/3-21G sin ninguna restricción. Para los cálculos de energías se utilizó el funcional de densidad híbrido (B3LYP) en combinación con la base 6-31(d). Algunos cálculos fueron efectuados a nivel B3LYP/6-31(d) (optimización de geometría y cálculos de energía) con el fin de realizar una comparación y para obtener las energías libres de Gibbs. Debido a que la policondensación hiperramificada ocurre en ausencia de disolvente y las moléculas de polímero son grandes, es razonable hacer cálculos sin tomar en cuenta efectos de solvatación. Todos los estados de transición localizados poseen una sola frecuencia imaginaria.



La energía total de las moléculas, la energía de reacción y de activación se muestran en las tablas 4 y 5.

La reacción empieza con la formación de complejos entre dos moléculas de monómero AB_2 debido a la formación de puentes de hidrógeno (figura 26).



I-m Complejo en posición meta
I-o Complejo en posición orto

Figura 26.

TEMA CON
FALLA DE ORIGEN

De acuerdo a los cálculos, dos complejos I-**o** y I-**m** tienen una energía similar (la diferencia es menor de 0.1 kcal/mol). Los complejos se transforman en los intermediarios tetraédricos II-**m** y II-**o** mediante el ataque de oxígeno del grupo carboxílico al carbón del grupo carbonilo que forma parte del grupo acetilo con una transferencia simultánea del protón. (figura 27)

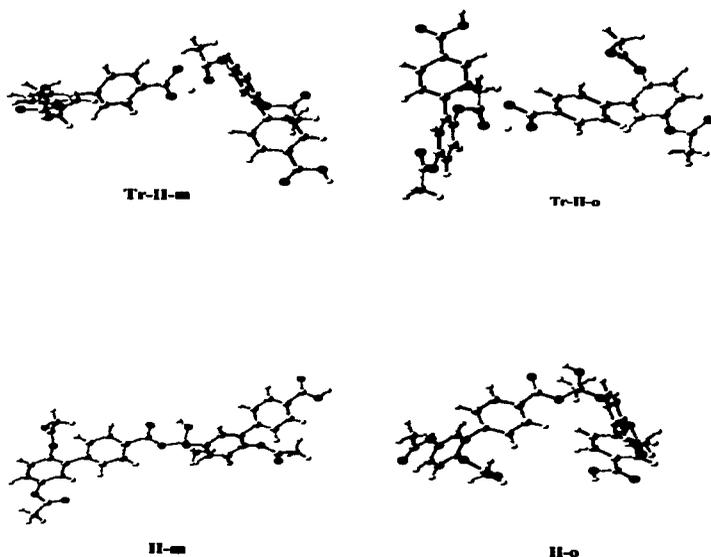


Figura 27.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El último paso de la transesterificación es la formación de dímeros **III-m** y **III-o** con la liberación simultánea de ácido acético (fig. 28). El tercer paso de la reacción es exotérmico con una ligera preferencia hacia la formación del producto **III-o** (2 kcal/mol). La energía de activación es ligeramente más baja para el caso del isómero orto. La diferencia sin embargo no sobrepasa 3 kcal/mol, lo cual está dentro del límite de precisión del modelo empleado. Esto nos permite decir que de acuerdo a los cálculos no hay una diferencia significativa en la reactividad de dos grupos acetoxi en el monómero AB_2 , por lo menos en las etapas iniciales de policondensación hiperramificada cuando los impedimentos estéricos no son importantes.

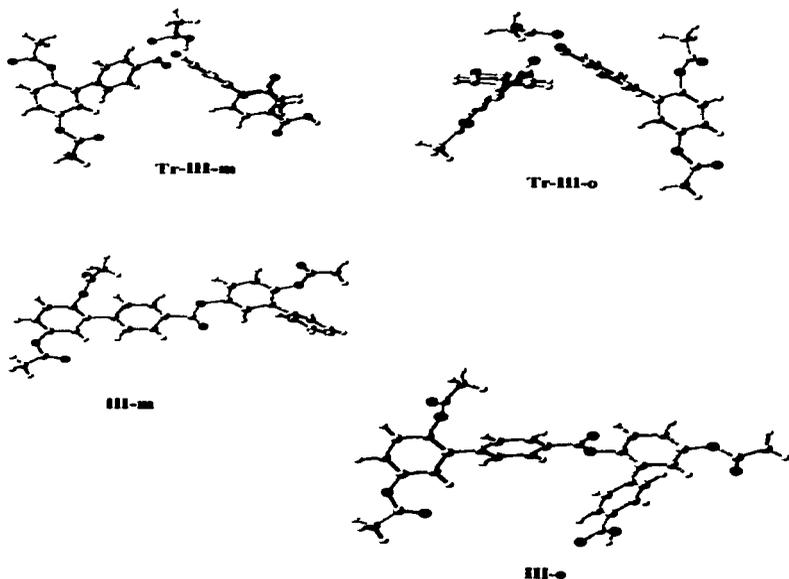


Figura 28.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4. Energías de reacción y de Gibbs.

Molécula	Energía B3LYP/6-311+G**//HF/3-21G	G B3LYP/6-31G* a 523.15 °K
i-m	-2215.884720	
I-o	-2215.884861	
II-m	-2215.857354	
II-o	-2215.855345	
III-m	-1986.709757	-1985.852951
III-o	-1986.710763	-1985.856341
TrII-m	-2215.842135	
TrII-o	-2215.842864	
TrIII-m	-2215.787805	
TrIII-o	-2215.790675	
AcOH	-229.163917	-229.073600
Monómero	-1107.934811	-1107.466683

AcOH.- Acido acético

G-Energía de Gibbs (kcal/mol)

Como se puede observar en la tabla 5, la energía de reacción así como la energía libre de reacción para la formación de dos dímeros son similares lo cual confirma la hipótesis sobre la reactividad de dos tipos de grupos acetoxi (AcO), la cual afirma que cuando se ponen a sintetizar dos grupos similares la diferencia en reactividad no es significativa.

Tabla 5.

Reacción	ΔE	E_a	ΔG^\ddagger a 523.15 K
Im-IIIm	17.2	26.7	-
IIIm-IIIIm+AcOH	-10.2	43.6	-
Io-Ilo	18.5	26.4	-
IIo-IIIo+AcOH	-12.1	40.6	-
2monomero=III-m+AcOH	-2.5	-	4.27
2monomero=III-o+AcOH	-3.13	-	2.14

a) a nivel B3LYP/6-31G*

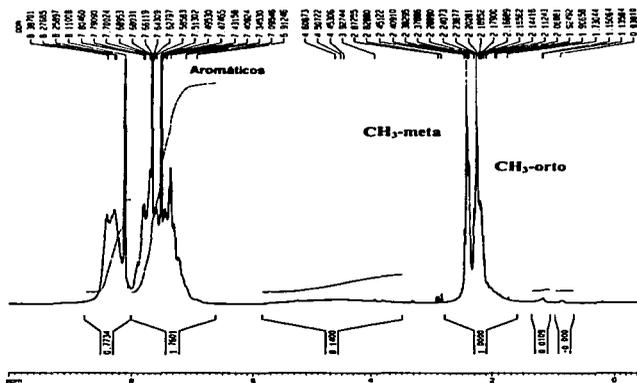
 ΔE - Energía de reacción ($E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}}$) E_a - Energía de activación

Notamos que las energías de activación reportadas en la tabla anterior se encuentran en el intervalo de 26- 44; según la literatura los valores corresponden a reacciones que se llevan a cabo a mas de 200 °C, con lo que se confirma que la polimerización en el presente trabajo sí se llevó a cabo pues la temperatura a la cual se realizó la síntesis fue de 250°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En cuanto a la asignación de señales, el espectro de $^1\text{H-RMN}$ de polímero AB_2 confirma los datos teóricos. En el espectro del polímero, las integrales de las señales del grupo metilo de dos tipos de acetilos (orto y meta) son similares reflejando una reactividad equivalente de los grupos B. Desafortunadamente estas similitudes en las posiciones de estas señales que corresponden a los grupos CH_3 pertenecientes tanto a unidades ramificadas como lineales no permitió el cálculo del grado de ramificación, sin embargo en un caso semejante⁽⁶⁵⁾ se mostró que este valor está cercano a 1.

Polímero hiperramificado



En el presente trabajo no fue posible obtener el grado de ramificación debido a que el espectro es poco claro en la porción que representa la parte de los aromáticos, además de lo mencionado anteriormente para los grupos CH_3 , por lo que se dificulta la asignación de señales y por lo tanto la lectura de las unidades presentes en el compuesto preparado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

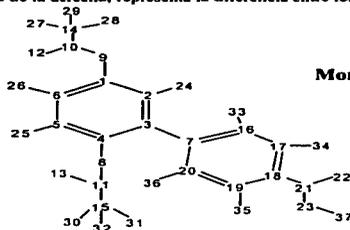
Para la correcta asignación de señales en $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$ tanto para el monómero de tipo AB_2 así como para el monómero de tipo AB , se empleó el nivel de teoría HF/6-311+G (2d,p)/B3LYP/6-31G (d) (2d,p).

A continuación se presenta una tabla que muestra las diferencias en valores de desplazamientos químicos.

Tabla 6.

Nivel de teoría	Experimental	Teórico	*
HF/6-311+G(2d,p)/B3LYP/6-31G (d)			
Valores de desplazamientos químicos de Hidrógeno δ (ppm)			
H^{24}	-	7.5410	-
H^{23}	-	7.4824	-
H^{26}	-	7.8933	-
$\text{H}^{17}, \text{H}^{25}, \text{H}^{27}$	2.28	2.2196	0.0604
$\text{H}^{30}, \text{H}^{31}, \text{H}^{32}$	2.10	1.9572	0.1428
$\text{H}^{13}, \text{H}^{36}$	7.59	7.9087	0.3187
$\text{H}^{34}, \text{H}^{35}$	8.14	8.8006	0.6606
H^{27}	-	6.2613	-
Valores de desplazamientos químicos de Carbono δ (ppm)			
C^1	-	155.0792	-
C^2	122.42	129.1379	6.7179
C^3	-	142.0966	-
C^4	-	151.4655	-
C^5	124.22	130.6811	6.4611
C^6	123.54	130.096	6.556
C^7	-	153.6212	-
C^{10}	-	177.9649	-
C^{11}	-	178.3549	-
C^{14}	20.03	22.3407	2.3107
C^{15}	19.83	21.8282	1.9982
$\text{C}^{16}, \text{C}^{20}$	128.83	134.0693	5.2393
$\text{C}^{17}, \text{C}^{19}$	129.74	140.6708	10.9308
C^{18}	-	131.0852	-
C^{21}	-	175.1772	-

* La columna de la derecha, representa la diferencia entre los valores experimentales y teóricos.

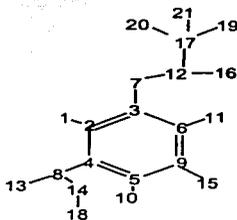
Monómero tipo AB_2

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Para el monómero tipo AB los valores calculados fueron los siguientes:

Tabla 7.

Nivel de teoría	Experimental	Teórico	Diferencia
HF/6-311+G(2d,p)/B3LYP/6-31G (d)			
Valores de desplazamientos químicos de Hidrógeno δ (ppm)			
H ¹⁹	7.835	7.5410	0.294
H ¹⁸	7.99	8.3953	0.4053
H ¹¹	7.343-7.369	8.2200	-
H ¹²	7.475-7.515	7.6482	-
H ¹⁴	7.261	6.2810	0.98
H ¹³ , H ²⁰ , H ²¹	2.333	2.2242	0.1088
Valores de desplazamientos químicos de Carbono δ (ppm)			
C ¹	123.432	133.2946	9.8626
C ¹	150.680	155.6977	5.0177
C ¹	130.871	133.4195	2.5485
C ¹	127.635	135.6061	7.9711
C ²	127.199	137.1265	9.9275
C ²	169.264	175.0312	5.7672
C ¹	129.585	132.2536	2.6686
C ¹²	170.955	178.003	7.048
C ¹⁷	21.050	22.2856	1.2086



Monómero tipo AB

Las diferencias entre los valores teóricos y los experimentales se encuentran dentro del intervalo permitido para los desplazamientos químicos (0-15 ppm).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CONCLUSIONES

- Se sintetizó un nuevo compuesto a partir de una sal de diazonio y benzoquinona obteniéndose un monómero de tipo AB₂ (2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo).
- El monómero obtenido se polimerizó consigo mismo para obtener un polímero hiperramificado cuyo peso molecular es relativamente bajo (orden de 2000), esto se debe al mayor radio hidrodinámico de los estándares utilizados, además de la naturaleza esférica del compuesto obtenido.
- Al copolimerizarse el monómero de tipo AB₂ con otro de tipo AB en tres diferentes proporciones, se obtienen rendimientos entre el 89 y 93%. No se encontró relación directa entre el rendimiento y la proporción de un monómero u otro.
- Tanto los polímeros como los copolímeros son solubles en diferentes solventes y es posible formar películas a partir de esas soluciones.
- Mediante cálculos teóricos se obtuvieron la energía total de las moléculas, la energía de reacción y de activación, cuyos valores se encuentran dentro del intervalo de trabajo que se reporta para este tipo de reacción.
- La preferencia energética para la formación de una estructura en posición orto y meta no es significativa al menos en las etapas iniciales de la policondensación, por lo que al ir formándose el polímero lo hace en ambas posiciones en la misma proporción.

REFERENCIAS

1. K. Inoue., *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 4, 453 (2000).
2. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrite Molecules*, VCH, Germany (1996).
3. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Synthesis*, 155 (1978).
4. Donald. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Ryder, and P. Smith, *Macromolecules*, **19**, 2466 (1986), c) Anne Buyle Padias, H. K. Hall, Jr., Donald A. Tomalia and J. R. McConell, *J. Org. Chem.*, **52**, 5305 (1987), d) Adel M. Naylor and William A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2339 (1989).
5. Timothy M. Miller, Thomas X. Neenan, Roberto Zayas, and Harvey E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1018 (1992).
6. Meredith A. Hearshaw and John R. Moss, *Chem. Commun.*, **1** (1999).
7. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Smith, P. *Polym. J.*, **17**, 117 (1985).
8. Tomalia, D. A.; Naylor, A. M. Goddard, W. A., III. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **29**, 138 (1990).
9. a) Newkome, G. R.; Lin, X., *Macromolecules*, **24**, 1443 (1991). b) Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R.; Bechera, R. K.; Johnson, A. L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1176 (1991).
10. Craig J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7638 (1990).
11. K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. Pochan, and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **26**, 1514 (1993).
12. Herink Ihre, Anders Hult, Jean M. J. Fréchet, Ivan Gitsov, *Macromolecules*, **31**, 4061 (1998).
13. Karen L. Wooley, Craig J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4252 (1991).
14. P. J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083 (1941).
15. P. J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3091 (1941).
16. P. J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3096 (1941).
17. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2718 (1952).
18. C. J. Hawker, R. Lee, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4583 (1991).
19. Jacobson, R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1513 (1932).
20. Höllter D., Frey H., *Acta Polym.*, **48**, 298 (1997).
21. Hanselmann R., Höllter D., Frey H., *Macromolecules*, **31**, 3790 (1998).
22. Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Mülhaupt R., *Macromolecules*, **32**, 4240 (1999).
23. Malmström E., Johansson M., Hult A., *Macromolecules*, **28**, 1698 (1995).
24. Malmström E., Hult A., *Macromolecules*, **29**, 1222 (1996).
25. Radke W., Litvinenko G., Müller AHE., *Macromolecules*, **31**, 239 (1998).
26. Yan D., Zhou Z., *Macromolecules*, **32**, 819 (1999).
27. Frey Höllter D., Burgath A., Frey H., *Acta Polymerica*, **48**, 30 (1997).
28. Fréchet, J. M. J. *Science*, **263**, 1710 (1994).
29. Bolton DH., Wooley KL., *Macromolecules*, **30**, 1890 (1997).
30. a) Mourey T. H., Turner S.R., Rubinstein M., Fréchet J. M. J., Hawker C. J., Wooley K. L., *Macromolecules*, **25**, 2401 (1992), b) Turner SR., Voit BI., Mourey TH., *Macromolecules*, **26**, 4617 (1993), c) Turner S. R., Walter F., Voit B. I., Mourey T. H., *Macromolecules*, **27**, 1611 (1994).

31. C. J. Hawker and F. Chu, *Macromolecules*, **29**, 4370 (1996).
32. Jikei M., Hu Z., Kakimoto M., Imai Y., *Macromolecules*, **29**, 1062 (1996).
33. Kim, Y.H.; Webster, O.W., *Macromolecules*, **25**, 5561 (1992).
34. Massa D.J., Shriner K.A., Turner S.R., Voit B.I., *Macromolecules*, **28**, 3214 (1995).
35. Schmaljohann D., Pötschke P., Hässler R. Voit B. I., Froehling P. E., Mostert B., Loontjens J. A., *Macromolecules*, **32**, 6333 (1999).
36. Hans R. Kricheldorf, Olaf Stöber, and Dierk Lübbers, *Macromolecules*, **28**, 2118 (1995).
37. R. Splinder and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **26**, 4809 (1993).
38. Gang Yang, Mitsutoshi Jikei, and Masa-aki Kakimoto, *Macromolecules*, **32**, 2215 (1999).
39. I. L. Rushkin, Q. Shen, S. E. Lehman and L. V. Interrante, *Macromolecules*, **30**, 3141 (1997).
40. Kim, Y.H.; Webster, O.W., *Polym. Prepr.*, **29**, 310 (1988).
41. Kim, Y.H.; Webster, O.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4592 (1990).
42. Miyagura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A., *Synth. Commun.* **11**, 513 (1981).
43. Kim, Y. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4947 (1992).
44. Y. H. Kim, R. Beckerbauer, *Macromolecules*, **27**, 1968 (1994).
45. P. J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 466 (1937).
46. P. J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3334 (1939).
47. Mitsutoshi Jikei, Masa-aki Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1233 (2001).
48. Wooley K. L., Hawker C. J., Lee R., Fréchet J. M. J., *Polymer J.*, **26**, 187 (1994).
49. Serguei Fomina, Ernesto Rivera, Lioudmila Fomina, Armando Ortiz and Takeshi Ogawa., *Polymer*, **39**, 13, 3551 (1998).
50. F. Chu, C. J. Hawker, P. J. Pomery, and D. J.T. Hill, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 1627 (1997).
51. Hahn S-W, Yun Y-K, Jin J-I. *Macromolecules*, **31**, 6417 (1998).
52. Bauer S., Fischer H., Ringsdorf H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1589 (1993).
53. Young H. Kim, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **36**, 1685 (1998).
54. Timothy M. Miller, Thomas X. Neenan, Elizabeth W. Kwock, and Susan M. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 356 (1993).
55. H. Frey and D. Höllter, *Acta Polym.*, **50**, 67 (1999).
56. Kricheldorf, H. R.; Zhang, Q.; Schwarz, G. *Polymer*, **23**, 1820 (1982).
57. Lach, C.; Müller, P.; H.; Müllhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 253 (1998).
58. Gitsov, I.; Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Ivanova, P. T.; Fréchet, J. M. J., *Macromolecules*, **26**, 5621 (1993).
59. Gitsov, I.; Fréchet, J. M. J., *Macromolecules*, **26**, 6536 (1993).
60. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, second edition, J.B. Foresman, Aelen Frish, Gaussian Inc. 1996
61. Introduction to Computational Chemistry, Frank Jensen, John Wiley & Sons (1999).
62. Molecular Modelling Principles and Applications, Andrew R. Leach, Addison Wesley, (1998).
63. Warren J. Hehre, Jianguo Yu, Philip E. Klunzinger, Liang You, A Brief Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations, Wavefunction, Inc. (1998).
64. a) A. D. Becke. *Can. J. Chem.*, **88**, 1052 (1988) b) *Phys. Rev. A.*, **38**, 3098 (1988) c) C. Lee; W. Yang; R. G. Parr *Phys. Rev. B.*, **37**, 785 (1988).

REFERENCIAS

65. E. Rivera; Tesis de Maestría; "Síntesis, Caracterización y Estudio Teórico de Compuestos Hiper-ramificados Poli-insaturados", Facultad de Química, 1997.
66. L. G. Wade, Jr., Química Orgánica, Pearson Educación, 2ª. Edic. México (1993).
67. D. E. Kvalnes, Org. Chem., **56**, 2478 (1934).
68. Jerry March, Advanced Organic Chemistry Fourth Edition, John Wiley and Sons (1992).
69. M. P. Doyle, B. Siegfried, R. C. Elliot and J. F. Dellaria; J. Org. Chem., **42**, 2431 (1977).
70. M. R. Amber and D. McIntre, J. Poly. Sci., Polymer Chem, Ed. **13**, 589 (1975), **11** 191 (1973), **12** 1759, 1771 (1974), **10** 2677 (1972).

ESPECTROS DE RMN-¹H, ¹³C.

Monómero 2,5-diacetoxi-4'-carboxi-bifenilo (AB₂)

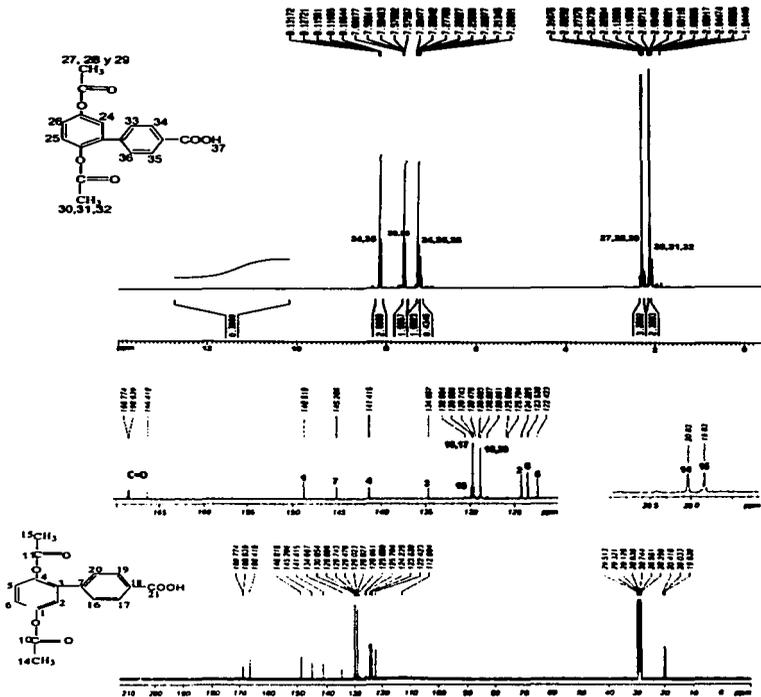
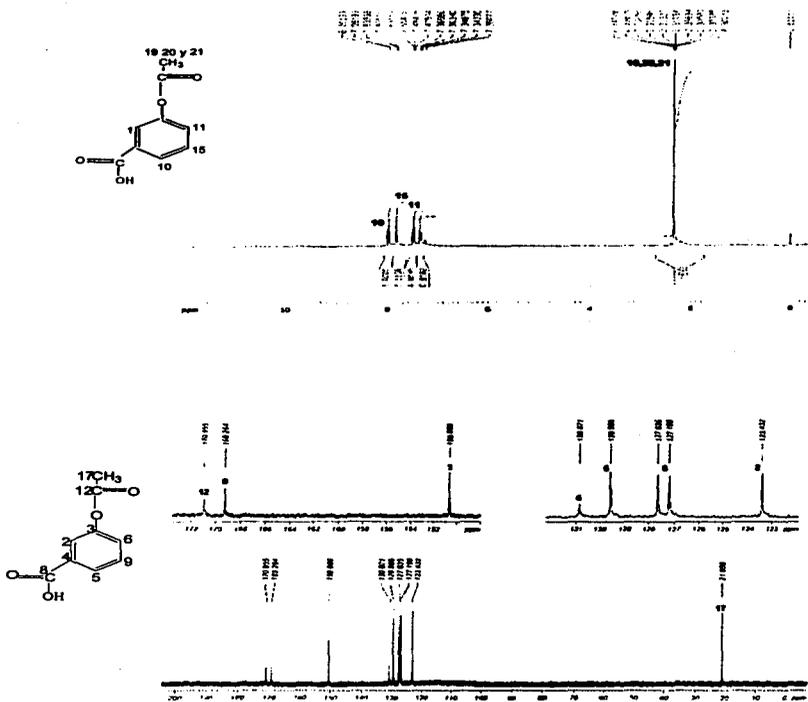


Figura 29. Espectros de RMN-¹H y C¹³.

EMIS CON
MILLA DE ORIGEN

Monómero ácido 3-acetoxi-benzóico (AB) ^1H y ^{13}C Figura 30. Espectros de RMN ^1H y ^{13}C .

TRUENES CON
FALLA DE ORIGEN

Polímero hiperramificado ^1H y ^{13}C

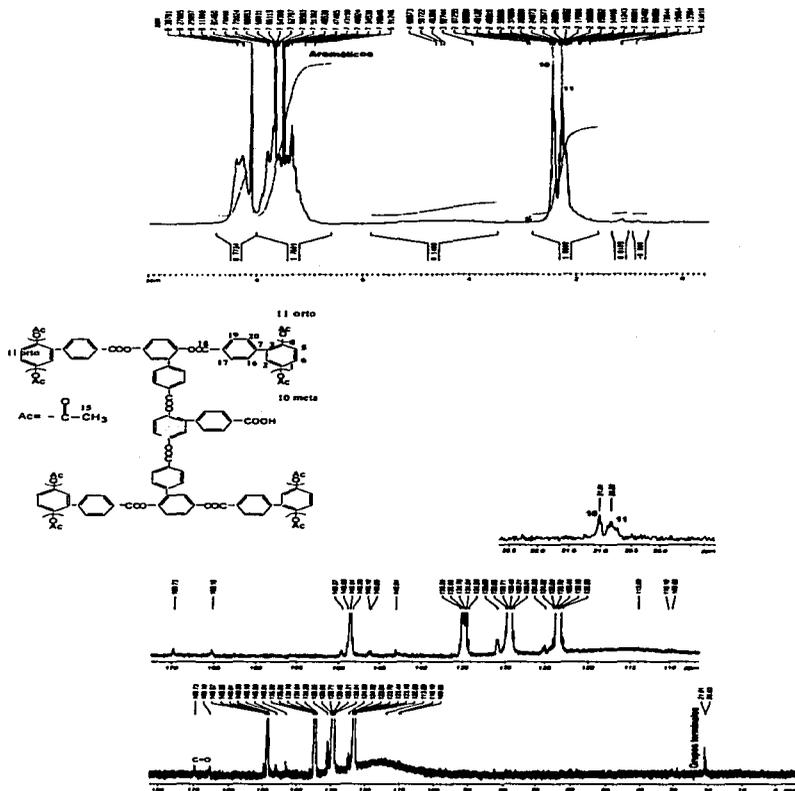
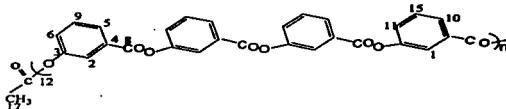
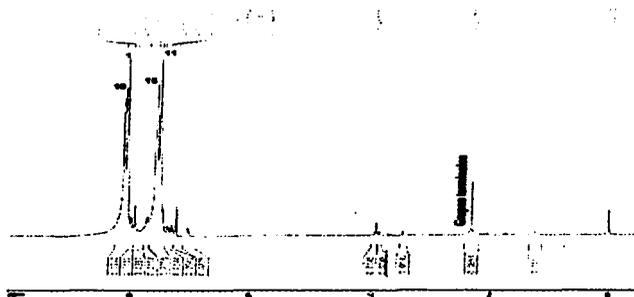


Figura 31. Espectros de RMN ^1H y ^{13}C .

Polímero ácido 3-acetoxi-benzolco (AB) ^1H y ^{13}C



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Figura 32. Espectros de RMN ^1H y ^{13}C .

Copolímero 75/25 AB₂/AB ¹H y ¹³C

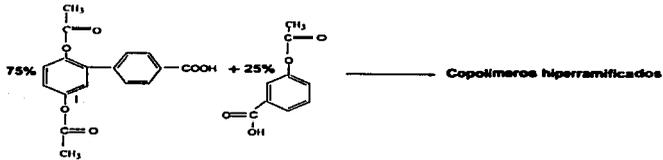
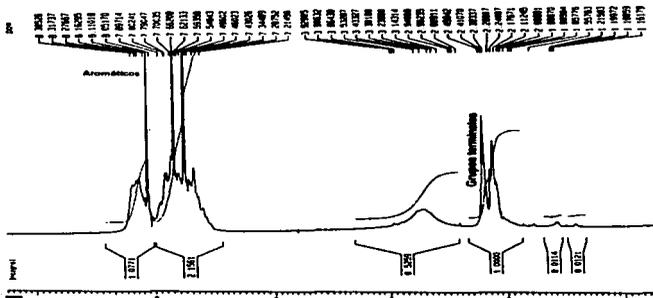
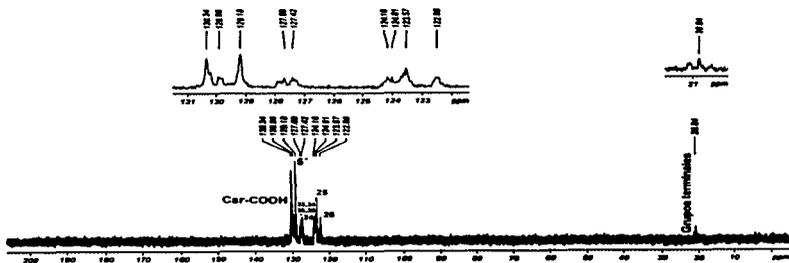
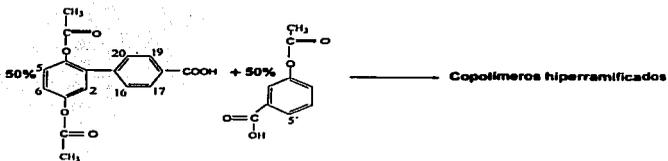
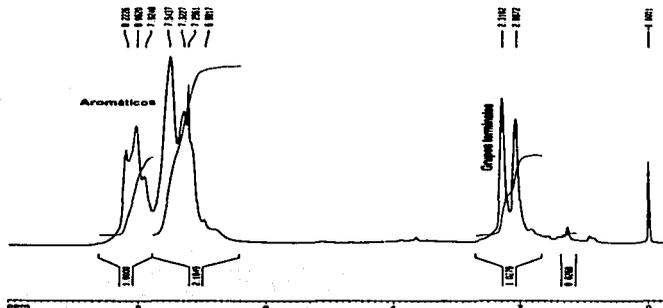


Figura 33. Espectros de RMN ¹H y ¹³C.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN 70

Copolímero 50/50 AB₂/AB ¹H y ¹³CFigura 34. Espectros de RMN ¹H y ¹³C.

TEXIS CON
FALLA DE ORIGEN

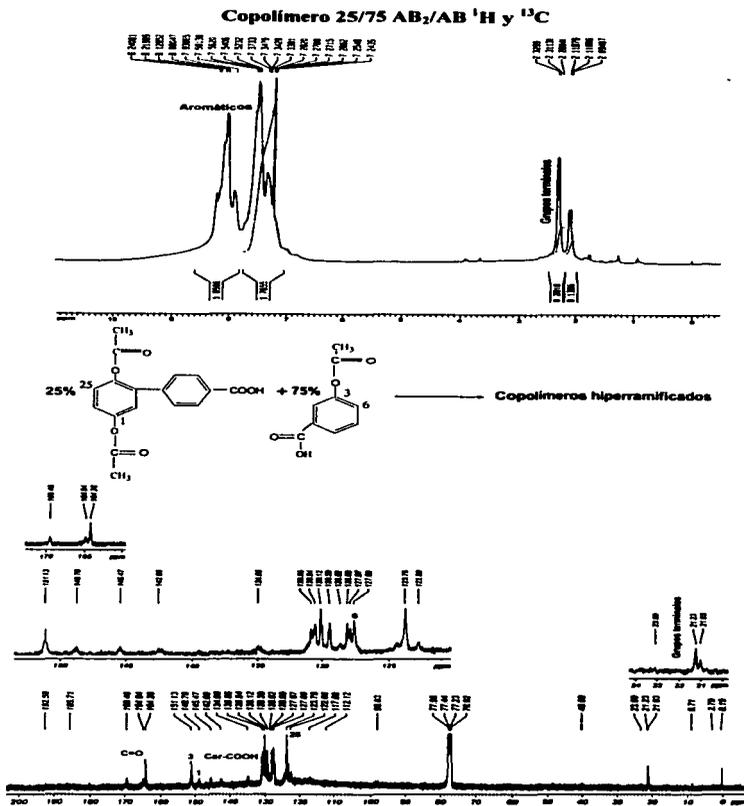


Figura 35. Espectros de RMN ¹H y ¹³C.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

ANEXO I

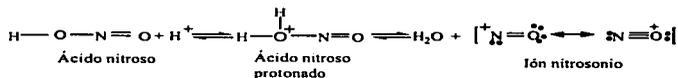
Formación de sales de diazonio.

Reacciones de aminas con ácido nítrico.⁽⁶⁶⁾

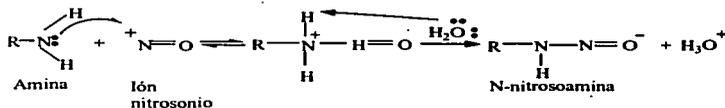
Las reacciones de las aminas con ácido nítrico (H-O-N=O) son especialmente útiles. Como el ácido nítrico es inestable, se genera *in situ* (en el medio de reacción) mezclando nitrato de sodio (NaNO₂) con ácido clorhídrico diluido y frío.



En una solución ácida, el ácido nítrico se puede protonar y perder agua para formar el ión nitrosonio, $^+\text{N}=\text{O}$. Este ión nitrosonio parece ser el intermediario reactivo en la mayor parte de las reacciones entre aminas y ácido nítrico.

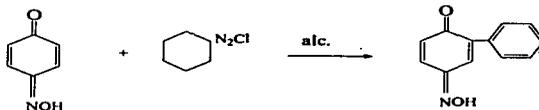


Reacción con aminas: Formación de sales de diazonio. Las aminas reaccionan con el ácido nítrico, a través del ión nitrosonio, para producir cationes de diazonio de la forma $\text{R}-^+\text{N} \equiv \text{N}$. A este procedimiento se le llama **diazoación** de la amina. Las sales de diazonio son los productos más útiles que se obtienen con reacciones de aminas con ácido nítrico. El mecanismo de la formación de la sal de diazonio comienza con un ataque nucleofílico del ión nitrosonio para formar una *N*-nitrosoamina.

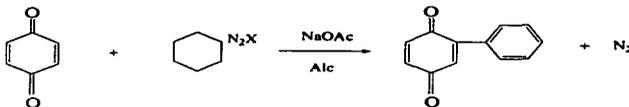


A continuación, la transferencia de un protón de un átomo de nitrógeno al oxígeno forma un grupo hidroxilo y un segundo enlace N-N

La 2-fenil-1,4-fenilnaftoquinona puede prepararse mediante la oxidación del 2-fenilnaftaleno, pero el hidrocárbón no es accesible y el método no es general. Fichter y Sulzberger y al igual que Borsche y Schotten han reportado métodos especiales. Borsche descubrió que el cloruro de bencen diazonio reacciona con el *p*-nitrososfenol, del cual puede obtenerse por reducción y oxidación la fenilbenzoquinona.



Se ha indicado que una solución alcohólica de quinona con componentes diazo-aromáticos en presencia de acetato de sodio para dar fenil benzoquinonas.



La reacción citada se lleva a cabo exitosamente con un rendimiento del 55-85%.

La 1,4-naftoquinona no es tan reactiva como la benzoquinona, pero cuando se trata con anilina diazoada, no se observan cambios en el reactivo, además de que se forma 2-fenil-1,4-naftoquinona y una pequeña cantidad de 2,3-difenil-1,4-naftoquinona. Sin embargo si se usa un compuesto de diazonio más reactivo tal como el ácido *p*-amino benzoico se obtiene un buen rendimiento del producto monosustituido.

Formación y reacciones de las sales de arildiazonio. Reacción de Meerwijn⁽⁶⁸⁾

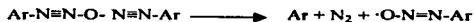
Las olefinas activadas por un electrón de un grupo que puede ser $C=C$, halógeno, $C=O$, arilo, CN , $-OH$, (Z) etc. pueden ser ariladas mediante un tratamiento con sales de diazonio y cloruro de cobre $I^{(69)}$ como catalizador.

Los radicales arilo pueden generarse al tratar la sal de diazonio con sales de $Cu(I)$. La reacción procede de acuerdo al siguiente mecanismo:





En presencia de bases, las sales de arildiazonio pueden formar diazoóxidos los cuales se descomponen en radicales arilo o bien se producen directamente. Aquí podemos observar como el grupo hidroxilo del agua reemplaza al N_2 formando un fenol.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN