

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA.

**“Síntesis y caracterización de nuevos copolímeros
que contienen bisfenol-A y difenilsulfona”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

EDUARDO PERALTA HERNÁNDEZ



MÉXICO D.F.

2009



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.

Jurado asignado:

Presidente	Profa. Sofía Guillermina Burillo Amezcua.
Vocal	Prof. José Manuel Méndez Stivalet.
Secretario	Prof. Takeshi Ogawa Murata.
Primer Suplente	Prof. Blas Flores Perez.
Segundo Suplente	Prof. Daniel Méndez Iturbide.

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio E-105, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Asesor del tema.

Dr. Takeshi Ogawa Murata.

Supervisor técnico.

Dra. Miriam F. Beristain Manterola.

SUSTENTANTE

Eduardo Peralta Hernández.

Agradecimientos

De manera muy especial a mi *Alma Mater* la **Universidad Nacional Autónoma de México**, que por medio de la Facultad de Química y del *IIM* me dieron la posibilidad de crecer en todos los ámbitos tanto profesionales como personales y haberme facilitado gran parte de su infraestructura, recursos académicos y técnicos, para el desarrollo de este trabajo y de mi carrera.

A la **Facultad de Química** que me permitió vivir y concretar una etapa muy importante de mi vida, con experiencias únicas y memorables, y me vio crecer para transformarme en un profesional de la Química.

Al **Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)**, por darme la oportunidad de realizar dentro de sus instalaciones el trabajo de investigación de esta tesis.

A mi director de tesis el **Dr. Takeshi Ogawa Murata**, por el apoyo y la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación.

A la **Dra. Miriam F. Beristain Manterola**, por el tiempo dedicado a la revisión y comentarios de este trabajo, por todos tus consejos, paciencia, conocimientos y apoyo brindado.

Al **CONACyT** y al **IIM** por la becas recibidas, a lo largo de la elaboración de este trabajo a través del programa de “Beca de Ayudante de Investigador Nivel 3, SNI ” y “Beca de tesis de licenciatura”

Del **IIM** agradezco el apoyo brindado por el **Ing. Químico Gerardo Cedillo** en las técnicas de caracterización de RMN y también por sus valiosos consejos en la interpretación de los análisis de RMN. Al **M. en C. Salvador López Morales** por su apoyo en la caracterización de pesos moleculares por medio de GPC.

Del **Instituto de Ciencias Nucleares**, a la **Dra. Alejandra Ortega Aramburu** y al **Dr. Emilio Bucio**, por su apoyo en la caracterización por IR y TGA de los copolímeros sintetizados.

A los miembros del jurado, **Dra. Guillermina Burillo** y **M. en C. José Manuel Méndez Stivalet**, por las revisiones y observaciones hechas sobre este escrito.

A mis compañeros del Lab. E-105 : **Sandra, Anita, Gus, Alejandra, Ma. Elena, Adriana** y **Lorena**, con los cuales me divertí, conviví, y entable muy buenas amistades, Gracias por hacerme reír tanto...

A mis amigos de la Facultad y de toda la carrera, especialmente a **Cynthia Puga, Jacqueline, Mónica Antúnez, Valeria Saavedra, Ricardo Hdz.**, mil Gracias por hacer inolvidable, el primer semestre y la carrera...

Y a todos los **Químicos** por haberme recibido de la mejor forma que lo pudieron haber hecho, especialmente a **Norma, Chucho, Ana Elizabeth, Erandi, Jazmín, Laurita, Eddy, Nancy, Araceli, Paty, Yunuem, Andrea, Alicia, Melisa, Almora, Rodrigo, César Aguirre, Jair, Fermín, Collado, Omar, Paco** mil Gracias..... por haber hecho más agradable mi estancia, por laboratorios, corredores, salones y por las tantas y tantas tardes de diversión... *Thanks.*

A todos mis profesores por compartir conmigo un poco de su conocimiento y a todas las personas que se me escapan y que de una u otra forma fueron parte de mi formación mis más sinceros agradecimientos y excusas.

Termino exitosamente este ciclo, concluyo con satisfacción, orgullo y nostalgia, por que mi estancia por esta Universidad me ha dejado grandes experiencias y me ha dado la oportunidad de conocer gente muy valiosa así como concretar y llevarme grandes amistades.

Dedicatoria

A mis primeros maestros en la vida, quienes tienen el mérito de mi formación como persona íntegra y llena de valores, mis Padres :

Lidia y Miguel ...

No tengo palabras que puedan expresar mi eterno agradecimiento y cariño que tengo por ustedes. Agradezco, cada consejo o regaño dado, por que gracias a eso hoy me siento orgulloso de quien soy y el llegar hasta este momento de mi vida, no hubiera sido posible sin ustedes.

Muchas gracias... Eduardo

A mis primeras compañeras de toda la vida, quienes siempre me han brindado apoyo, con quienes he compartido juegos, discusiones, peleas y demás, mis hermanas :

Karina y Claudia ...

A toda mi familia abuelitos, primos (Daniel †) y tíos especialmente a Gabriel, Adela, Tere, Andrea, Mónica y Maria, por que el conjunto de sus apoyos, abrazos, regaños y alientos me tienen aquí, Ustedes son una gran fuerza y mi anhelo de seguir y obtener mas cada día...

Y finalmente a Eduardo Peralta Hernández, por que a pesar de todos los obstáculos y dificultades, siempre demostraste fortaleza y entereza para lograr tus metas Gracias

Abreviaturas	I
Índice de Tablas	II
Índice de Figuras	III
1 Introducción y Objetivos	1
2 Antecedentes	4
2.1 Definición de polímero	5
2.2 Desarrollo histórico de los polímeros	6
2.3 Clasificación de los polímeros	7
2.4 Polímeros funcionales	10
2.5 Acetilenos, diacetilenos y polímeros que contienen acetilenos.	11
2.5.1 Alquinos	11
2.5.2 Síntesis y métodos de obtención	12
2.5.2.1 Acetilenos	12
2.5.2.2 Diacetilenos	13
2.5.2.2.1 Acoplamiento oxidativo de Glaser.	13
2.5.2.2.2 Acoplamiento oxidativo de Hay.	14
2.6 Clasificación y aplicaciones de polímeros que contienen acetilenos.	15
2.7 Membranas	17
2.7.1 Efecto del volumen libre en la permeabilidad de membranas	17
2.7.2 Membranas de separación	19
2.7.3 Naturaleza de las membranas	19
2.7.3.1 Membranas sintéticas	19
2.7.3.2 Membranas poliméricas	20
2.8 Ventajas y aplicaciones de los procesos de separación por membrana	20
2.9 Polímeros que contienen Bisfenol-A y Bisfenol sulfona.	23
2.9.1 Polímeros que contienen derivados del Bisfenol-A.	23
2.9.2 Polímeros que contienen derivados del Bisfenol sulfona.	25

2.10	Métodos de síntesis.	27
2.10.1	Sustitución Nucleofílica de Segundo Orden: Reacción S _N 2.	28
2.10.2	Éteres de Williamson.	30
2.10.3	Policondensación.	31
2.10.4	Síntesis de polímeros que contienen diacetenos.	31
2.11	Técnicas de caracterización.	32
2.11.1	Espectroscopía Infrarroja.	33
2.11.2	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	37
2.11.3	Análisis térmico.	40
2.11.4	Cromatografía de permeación en gel.	41
3	Esquema de síntesis	43
3.1	Ruta de síntesis.	44
4	Procedimiento experimental	45
4.1	Instrumentación.	46
4.2	Reactivos y disolventes.	47
4.3	Descripción general de síntesis.	48
4.4	Esquema general de síntesis de monómeros bisacetilénicos.	48
4.4.1	Síntesis de 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano 3a .	49
4.4.2	Síntesis de 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona 3b .	50
4.5	Esquema general de síntesis de copolímeros vía acoplamiento oxidativo.	51
4.5.1	Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) proporción 75:25 4a .	52
4.5.2	Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) proporción 50:50 4b .	53
4.5.3	Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) proporción 25:75 4c .	53

5 Resultados y discusión	54
5.1 Síntesis de 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano.	55
5.1.1 Propiedades físicas.	55
5.1.2 Caracterización espectroscópica.	56
5.2 Síntesis de 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona.	62
5.2.1 Propiedades físicas.	62
5.2.2 Caracterización espectroscópica.	63
5.3 Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) proporción 75:25 4a.	69
5.3.1 Caracterización espectroscópica.	70
5.4 Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) proporción 50:50 4b	77
5.4.1 Caracterización espectroscópica.	77
5.5 Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) proporción 25:75 4c.	85
5.5.1 Caracterización espectroscópica.	85
5.6 Discusión de conformaciones de copolímeros.	92
5.6.1 Conformaciones en bloque	93
5.6.2 Conformaciones alternada y al azar	96
6 Conclusiones	99
7 Referencias	101

Abreviaturas

FT IR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficiencia
GPC	Cromatografía de permeación en gel
TGA	Análisis Termogravimétrico
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de protón
¹³ C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilendiamina
DMSO-d6	Dimetilsulfóxido perdeuterado
C-H	Enlace carbono-hidrógeno
C-C	Enlace carbono-carbono
CDCl ₃	Deuterocloroformo
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
THF	Tetrahidrofurano
PES	Poli (éter sulfona)
ppm	Partes por millón
Da	Daltones
Mn	Peso molecular promedio en número
DPI	Índice de polidispersidad
°C	Grados celsius
CuCl	Cloruro de cobre (I)
NaOH	Hidróxido de sodio
MeOH	Metanol
mmol	Milimol
Hz	Hertz
Alt	Alternado

Índice de Tablas

Tabla 1. Materiales poliméricos descubiertos durante el siglo XX.....	6
Tabla 2. Estructura de algunos polímeros utilizados en la separación de la mezcla de gases CO ₂ - CH ₄ a 35°C y 20 atm.....	21
Tabla 3. Absorción del enlace C-H.....	35
Tabla 4. Absorción de grupos funcionales.....	35
Tabla 5. Valores típicos de desplazamientos en RMN ¹ H y ¹³ C.....	39
Tabla 6. Métodos de caracterización para la obtención de la masa molecular promedio.....	41
Tabla 7. Propiedades físicas de 3a	55
Tabla 8. Bandas de absorción características de 3b	56
Tabla 9. Desplazamientos químicos de protones característicos para 3a	58
Tabla 10. Desplazamientos químicos de carbonos característicos para 3a	60
Tabla 11. Propiedades físicas de 3b	62
Tabla 12. Bandas de absorción características de 3b	63
Tabla 13. Desplazamientos químicos de protones característicos para 3b	65
Tabla 14. Desplazamientos químicos de carbonos característicos para 3b	67
Tabla 15. Bandas de absorción características de 4a	70
Tabla 16. Desplazamientos químicos de protones característicos para 4a	72
Tabla 17. Desplazamientos químicos de carbonos característicos para 4a	74
Tabla 18. Bandas de absorción características de 4b	78
Tabla 19. Desplazamientos químicos de protones característicos para 4b	79
Tabla 20. Desplazamientos químicos de carbonos característicos para 4b	82
Tabla 21. Bandas de absorción características de 4c	86
Tabla 22. Desplazamientos químicos de protones característicos para 4c	87
Tabla 23. Desplazamientos químicos de carbonos característicos para 10c	89

Índice de Figuras

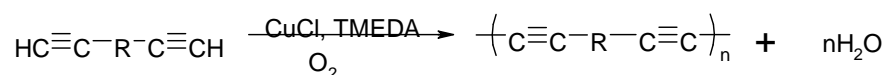
Figura 1. Tipos de polímeros según su arquitectura	9
Figura 2. Presentación esquemática de los diferentes tipos de copolímeros.....	10
Figura 3. Diagrama de obtención de monómeros a partir de acetileno.....	11
Figura 4. Reacción de deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo vecinales.....	12
Figura 5. Reacción de deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo gemíales (gem-dihalogenuros).....	12
Figura 6. Reacción de acoplamiento oxidativo (Reacción de Glaser).....	13
Figura 7. Reacción de dimerización oxidativa propuesta por Hay.....	15
Figura 8. Polímeros que contienen acetilenos en su estructura.....	15
Figura 9. Morfología de una membrana polimérica.	18
Figura 10. Estructura de poli (éter sulfona).....	22
Figura 11. Estructura del policarbonato.....	23
Figura 12. Síntesis de resina epoxi a partir de epiclorohidrina y Bisfenol-A.....	24
Figura 13. Ejemplos de monómeros base en resinas dentales para restauraciones dentales.....	25
Figura 14. Estructura química de poli (éter sulfona) PES.....	25
Figura 15. Estructura de la Poliéter sulfona 200 P TM	26
Figura 16. Síntesis de una Polisulfona de arilo.....	26
Figura 17. Estructura química de la PPSU.....	27
Figura 18. Esquema general de una sustitución nucleofílica, donde Nuc : ⁻ es nucleófilo y X: ⁻ es el ión haluro saliente.....	28
Figura 19. Mecanismo de ataque del nucleófilo, estado de transición en S _N 2.....	28
Figura 20. Orbitales atómicos involucrados en una reacción S _N 2.....	29
Figura 21. Diagrama de energía de reacción S _N 2.....	30
Figura 22. Esquema general de obtención de éteres a partir de haluros de alquilo.....	30
Figura 23. Reacción de polimerización de monómeros bisacetilénicos.....	31
Figura 24. Esquema de obtención de precursores.....	48

Figura 25. Síntesis de monómero Bisfenol-A bisacetilénico 3a	49
Figura 26. Síntesis del monómero Bisfenol sulfona bisacetilénico 3b	50
Figura 27. Esquema de obtención de copolímeros en distintas proporciones.....	51
Figura 28. Espectro FTIR-ATR del compuesto 3a	57
Figura 29. RMN ^1H en CDCl_3 , a 25 °C, 400 MHz; del compuesto 3a	59
Figura 30. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del compuesto 3a	61
Figura 31. Espectro FTIR-ATR del compuesto 3b	64
Figura 32. RMN ^1H en CDCl_3 , a 25 °C, 400 MHz; del compuesto 3b	66
Figura 33. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO-d6, a 25 °C, 100 MHz; del compuesto 3b	68
Figura 34. Espectro FTIR-ATR del copolímero 4a	71
Figura 35. RMN ^1H en CDCl_3 , a 25 °C, 400 MHz; del copolímero 4a	73
Figura 36. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del compuesto 4a	75
Figura 37. Ampliación de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del copolímero 4a	76
Figura 38. Espectro FTIR-ATR del copolímero 4b	78
Figura 39. RMN ^1H en CDCl_3 , a 25 °C, 400 MHz; del copolímero 4b	80
Figura 40. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del compuesto 4b	83
Figura 41. Ampliación de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del copolímero 4b	84
Figura 42. Espectro FTIR-ATR del copolímero 4c	86
Figura 43. RMN ^1H en DMSO-d6, a 25 °C, 400 MHz; del copolímero 4c	88
Figura 44. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO-d6, a 25 °C, 100 MHz; del compuesto 4c	90
Figura 45. Ampliación de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO-d6, a 25 °C, 100 MHz; del copolímero 4c	91
Figura 46. Esquema de copolímeros en bloque predominante 3a	93
Figura 47. Esquema de copolímeros en bloque predominante 3b	94
Figura 48. Esquema de copolímeros alternados y al azar.....	97
Figura 49. Comparación de ampliaciones RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de los copolímeros (A) 4a en CDCl_3 , (B) 4b en CDCl_3 y (C) 4c en DMSO-d6.....	98

1. Introducción

Existen varios métodos de obtener polímeros. Los polímeros vinílicos se obtienen por la polimerización de monómeros vinílicos utilizando iniciadores tales como radicales, libres, aniones, cationes. Otros métodos incluyen las reacciones de policondensación, para obtener poliésteres⁽³⁾, poliamidas, poliimididas⁽⁴⁾, policarbonatos, etc. Algunos otros compuestos cíclicos se polimerizan por apertura de sus anillos y se obtienen poliéteres a partir de tetrahidrofurano, oxido de etileno, etc.

Se conoce desde hace más de un siglo que los acetilenos se acoplan dando diacetilenos en la presencia de cloruro de cobre (I), amina y oxígeno. Esta reacción fue descubierta por *Glaser* y posteriormente modificada por *Hay* ^(1, 2). Cuando se emplea esta reacción a compuestos bisacetilénicos, se obtienen polímeros:



Donde R es cualquier grupo funcional

Estos polímeros que contienen diacetileno en su cadena principal se obtienen generalmente bajo condiciones experimentales suaves, usualmente a temperaturas debajo de 100°C, obteniéndose polímeros con alto peso molecular, siempre y cuando los monómeros se encuentren puros, y el polímero en crecimiento sea soluble en el sistema de polimerización empleado, de otra manera solo se obtendrán oligómeros.

Las propiedades de los polímeros obtenidos depende de grupo R, y gran variedad de polímeros con diferentes propiedades se pueden obtener, tal como esterres⁽³⁾, imida⁽⁴⁾, colorantes ó cromóforos⁽⁵⁾, fluorenos⁽⁶⁾, aminas⁽⁷⁾, entre otros; debido a que los diacetilenos pueden reaccionar con diversos nucleófilos y electrófilos permitiendo así

funcionalizarlos, además este nuevo tipo de polímeros, pueden ser fácilmente entrecruzados por calor o radiación ya que los acetilenos conjugados en el polímero requieren muy poca energía para entrecruzarse, de tal forma que el entrecruzamiento vía grupos diacetilénicos modificará las propiedades iniciales del polímero tal como solubilidad y resistencia mecánica.

La copolimerización es el método más poderoso para hacer cambios en las propiedades de los polímeros, ya que modifica la simetría de las cadenas del polímero y modula las fuerzas intermoleculares e intramoleculares dando como resultado que propiedades tales como solubilidad, permeabilidad, elasticidad, cristalinidad, punto de fusión, reactividad química entre otros, varíen ampliamente. La copolimerización de diferentes monómeros bisacetilénicos, con variados grupos R, puede efectuarse exitosamente⁽⁸⁾ casi en cualquier proporción y su funcionalidad puede ser libremente controlada. Este es un importante interés de este particular tipo de polimerización, aunque hasta el momento casi no hay trabajos de investigación en este tema.

Una ventaja de la reacción de acoplamiento oxidativo, es que debido a que los compuestos obtenidos por medio de esta, pueden tener potenciales aplicaciones, actualmente este tipo de polímeros tiene aplicaciones en óptica no lineal principalmente de segundo orden⁽⁹⁾, pero también pueden ser usados en membranas de separación de gases⁽¹⁰⁾.

De esta forma es posible obtener varios polímeros para diferentes propósitos. En este trabajo dos monómeros bisacetilénicos fueron preparados y copolimerizados en distintas proporciones, como posibles candidatos en la permeación de gases. Los productos de copolimerización contienen un grupo éter y sulfona los cuales han sido ampliamente estudiados por sus propiedades de transporte de gas⁽¹⁰⁾, lo novedoso de este trabajo es la incorporación de unidades diacetilénicas en este nuevo tipo de copolímeros para ver el efecto de este grupo.

Objetivos

- Sintetizar los monómeros bisacetilénicos 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano y 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona como precursores para la formación de un nuevo copolímero para su posible aplicación como membrana para permeación de gas.
- Caracterizar los monómeros bisacetilénicos por medio de espectroscopía FT IR, RMN ^1H y ^{13}C .
- Caracterizar los copolímeros por medio de espectroscopía FT IR, RMN ^1H y ^{13}C , análisis de GPC, análisis térmicos tal como TGA.
- Modificar la proporción molar de los monómeros bisacetilénicos al copolimerizarlos por acoplamiento oxidativo.



2 Antecedentes

2.1 Definición de polímero

Un polímero se produce por la unión de cientos o miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros, los cuales se encuentran usualmente enlazados covalentemente ⁽¹¹⁾. La unión de *monómeros* se logra a través de reacciones químicas, térmicamente y por irradiación. El proceso por el cual se logra esto se conoce como polimerización ⁽¹²⁾. La unión de monómeros forma enormes cadenas de diferentes formas, algunas son lineales, otras tienen ramificaciones y otras son como redes tridimensionales.

2.2. Desarrollo histórico de los polímeros

Los polímeros han jugado un papel crucial desde los comienzos de la vida: ADN, ARN, proteínas, polisacáridos y otros polímeros naturales que han sido explotados como materiales de construcción y decoración. A principios de la civilización los polímeros, fueron usados como herramientas prehistóricas y los refugios se hacían de madera y paja, estos materiales de construcción contienen celulosa, un biopolímero de la glucosa; la piel de los animales, la cual contiene proteínas, biopolímeros de aminoácidos fueron empleados para protegerse del medio ambiente ⁽¹³⁾.

Existen polímeros naturales de gran uso comercial, tal como el algodón y la celulosa, sin embargo la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con diversas propiedades y aplicaciones.

Los polímeros sintéticos se empezaron a producir recién en el siglo XX, a partir de la década de 1940, donde hubo innumerables avances tecnológicos acompañados de desarrollos de nuevos materiales poliméricos con propiedades sorprendentes, sustituyendo en pocas décadas a otros materiales (metales, cerámicos). Como resultado, la gran variedad de propiedades físicas y químicas de estos compuestos permite aplicarlos en

construcción, embalaje, industria automotriz, aeronáutica, electrónica, agricultura y medicina. Actualmente, los polímeros sintéticos compiten con ventaja frente a los metales, la madera, el vidrio, el cuero, entre otros, debido a la posibilidad de fabricarlos con propiedades pre-especificas. ⁽¹⁴⁾

En la **tabla 1**, se exponen algunos de los materiales poliméricos descubiertos durante en siglo XX.

Tabla 1. Materiales poliméricos descubiertos durante el siglo XX. ⁽¹⁵⁾

Año	Material	Año	Material
1907	Resinas de fenol-formaldehído (baquelita; Baekeland)	1947	Resinas epoxi
1924	Fibras de acetato de celulosa	1948	Copolímeros de acrilonitrilobutadieno-estireno, ABS
1927	Barras y láminas de acetato de celulosa	1953	Polietileno (lineal) de alta densidad, HDPE (Ziegler)
1931	Plásticos de polimetilmetacrilato (PMMA)	1954	Polipropileno, PP (Natta)
1931	Neopreno (elastómeros de policloropreno)	1957	Polietileno (lineal) de alta densidad, HDPE (DU PONT)
1937	Poliestireno	1958	Policarbonato (PC)
1937	Elastómeros de isobutileno-butadieno y estirenoacrilonitrilo	1962	Poliimidas (DU PONT)
1938	Fibras de nylon-66 (Carothers)	1964	Poli (óxido de fenileno)
1941	Polietileno de baja densidad (LDPE)	1965	Polisulfona
1941	Fibra de poliéster (polietilentereftalato; Whinfield y Dickson)	1971	Polímeros de cristal líquido
1943	Resinas fluorocarbonadas (Teflón; Plunkett)	1972	Sulfuro de fenilideno Poli (p-fenilentereftalamida),
1943	Poliuretanos (Baeyer) Comercialización del PVC (nuevos plastificantes)	1976	Polifenilsulfona (RADEL)

Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen.

Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero, tal como las, *fuerzas de Van der Waals* (ó fuerzas de dispersión) y las *fuerzas de atracción* (dipolos permanentes, enlaces de puente de hidrógeno y atracciones de tipo iónico)

2.3 Clasificación de los polímeros ⁽¹⁵⁾

Los polímeros se pueden clasificar de acuerdo a :

Origen

Polímeros naturales. Polímeros y biomoléculas que forman los seres vivos son macromoléculas poliméricas. Por ejemplo, las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos (como la celulosa y la quitina).

Polímeros semisintéticos. Se obtienen por transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa, el caucho vulcanizado, etc.

Polímeros sintéticos. Muchos polímeros se obtienen industrialmente a partir de los monómeros. Por ejemplo, el nylon, poliestireno, cloruro de polivinilo (PVC), polietileno, entre otros

Arquitectura de las cadenas

Polímeros lineales: son aquellos en el cual la unidad principal forma cadenas de mayor longitud que sus ramificaciones o estructuras reticuladas. Las cadenas moleculares de un polímero lineal pueden entrelazarse, pero las fuerzas que tienden a mantener unidas a las moléculas son de carácter físico y no químico; por lo cual estas pueden ser debilitadas o rotas aplicando energía en forma de calor.

Polímeros ramificados: son aquellos en el cual ocurre el reemplazo de un sustituyente (por ejemplo un hidrógeno) por una cadena más o menos larga, de constitución

idéntica a la cadena principal, que emergen de manera estocástica de la cadena principal y esta unida covalente a una subunidad monoméricas de la cadena principal.

Polímeros entrecruzados: se pueden considerar como polímeros ramificados, o que tienen enlaces cruzados. Este tipo de polímeros contienen enlaces químicos que interconectan las cadenas y producen una red compleja, de manera que todo este conjunto puede concebirse como una sola macromolécula de tamaño ilimitado. Un ejemplo es el diamante, en el cual la unidad más pequeña es un solo átomo de carbono unido a otros cuatro por enlaces covalentes C-C.

Polímeros estrella: son un caso particular de los polímeros ramificados en el que tres o más cadenas se enlazan a una misma unidad monoméricas.

Polímeros peine: son aquellos que contienen cadenas laterales de compuestos n-alifáticos en cada unidad monoméricas. Aunque estos polímeros deberían ser clasificados como polímeros lineales (ya que la longitud de las cadenas laterales es mucho menor que la de la cadena principal), muchas de las propiedades específicas, tal como nos conducen a clasificar a los polímeros tipo peine como un tipo particular de polímero ramificado que difiere en su comportamiento de manera considerable con respecto a un polímero lineal.

Polímeros escalera: son aquellos constituidos por una sucesión regular de ciclos. También pueden describirse como grupos de dos cadenas entrecruzadas entre sí. Los polímeros semiescalera son un caso particular en el que los segmentos cíclicos alternan con segmentos lineales. En la **Figura 1** se muestra esta clasificación.

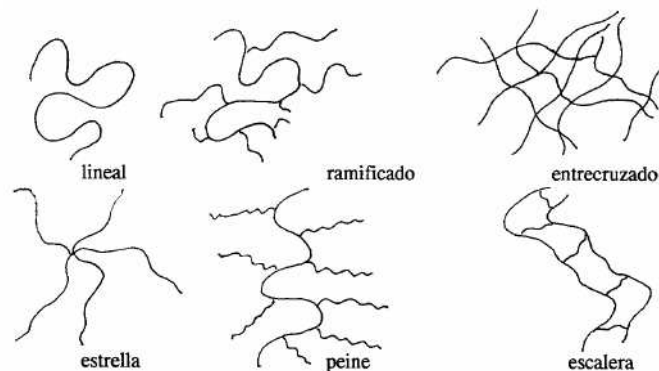


Figura 1. Tipos de polímeros según su arquitectura ⁽¹⁵⁾

Estructura (número de unidades repetitivas) ^(15,17).

Los polímeros pueden clasificarse en dos grandes grupos dependiendo del número de unidades repetitivas del que están formados. Así pues, un polímero puede ser:

1. Homopolímero, si está constituido por una única unidad repetitiva es decir que esta formado por moléculas (aparte de los grupos finales, uniones ramificadas) de un mismo tipo.

2. Copolímero, esta formado por moléculas químicamente diferentes que contienen unidades de dos o más tipos en una secuencia irregular. Según el ordenamiento de las unidades repetitivas. Los copolímeros pueden dividirse en varios grupos de acuerdo a sus estructuras **Figura 2** estos son: copolímeros aleatorios, copolímeros aleatorios con secuencia de distribución ordenada, copolímeros alternados, copolímeros en bloque, copolímeros injertados y copolímeros entrecruzados.

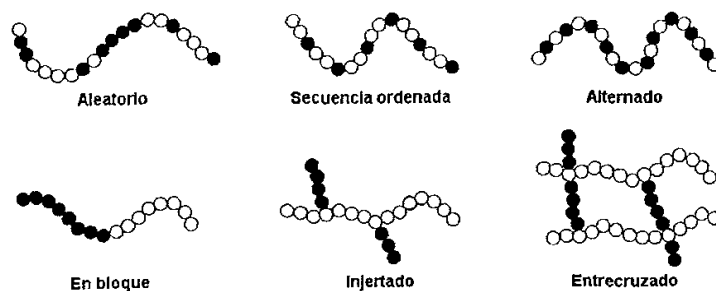


Figura 2. Presentación esquemática de los diferentes tipos de copolímeros ⁽¹⁵⁾.

2.4 Polímeros funcionales ⁽¹⁶⁾

Los polímeros de especialidades o polímeros funcionales, tienen propiedades muy específicas y se utilizan en diversos campos. Solo se mencionará el siguiente para los fines de este trabajo.

Membranas poliméricas. La separación de gases utilizando membranas poliméricas esta desarrollándose en los últimos 20 años como método alternativo a los métodos tradicionales de separación las membranas poliméricas se han comercializado en varios procesos de separación de gases en industrias químicas, petroquímicas y para procesamiento de gases. La tecnología de membranas ha sido desarrollada enormemente lo que ha permitido aplicarlo, algunas de ellas son: purificación de sangre en un riñón artificial; en desalinización de agua de mar (Golfo Pérsico).

Otro tipo de membranas son las utilizadas para separar gases, estas consisten en copolímeros de dimetilsiloxanos y policarbonatos los cuales permiten solo el paso de oxígeno, utilizadas para aumentar la concentración de este gas. Otro tipo de membranas son las utilizadas en la industria alimenticia que están formadas de un copolímero de etileno y alcohol polivinílico, que no permite el paso del oxígeno, evitado así la oxidación de alimentos.

2.5 Acetilenos, diacetilenos y polímeros que contienen acetilenos.

2.5.1 Alquinos.

Los alquinos son hidrocarburos que contienen triples enlaces C-C y se les denomina también hidrocarburos acetilénicos ⁽¹⁸⁾ (descubierto por Berthelot en 1862) porque se derivan del alquino más simple acetileno. La fórmula molecular general para alquinos es C_nH_{2n-2}

La disponibilidad del acetileno es alta pues es producido a partir de la pirolisis de hidrocarburos. El acetileno fue usado en la industria para preparar acetaldehído, ácido acético, cloruro de vinilo y polímeros acrílicos. En la **Figura 3** se muestra los diferentes monómeros derivados del acetileno. La aplicación industrial del acetileno se básicamente en su transformación en monómeros para su posterior polimerización ⁽¹⁹⁾

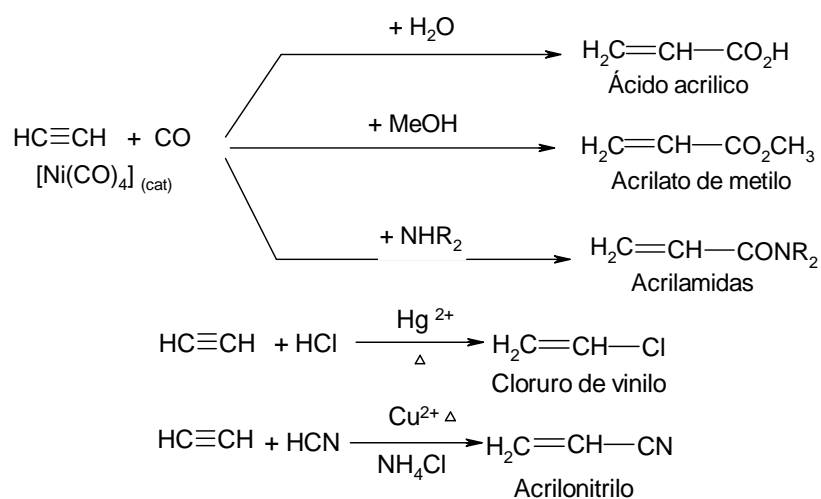


Figura 3. Diagrama de obtención de monómeros a partir de acetileno ⁽¹⁹⁾

2.5.2 Síntesis y métodos de obtención

2.5.2.1 Acetilenos

La química del triple enlace carbono-carbono es similar a la del doble enlace ⁽¹³⁾, los acetilenos en general pueden sufrir reacciones de adición, iónica y radicales libres, transposición, cicloadición y acoplamiento ⁽²⁰⁾. Las reacciones de adición en compuestos acetilénicos pueden ocurrir de manera nucleofílica o electrofílica dependiendo de las características químicas del triple enlace ⁽²¹⁾. Los enlaces desactivados reaccionan preferentemente con agentes nucleofílicos, especialmente cuando el triple enlace está conjugado a otros triples enlaces. A continuación se presentan algunas de las principales reacciones de obtención de acetilenos.

Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo vecinales ⁽¹³⁾ (Figura 4).

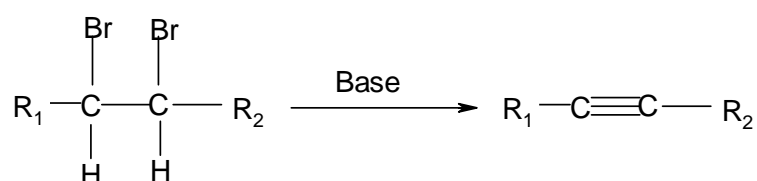


Figura 4. Reacción de deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo vecinales

Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo gemíales ⁽¹³⁾ (gem-dihalogenuros) (Figura 5).

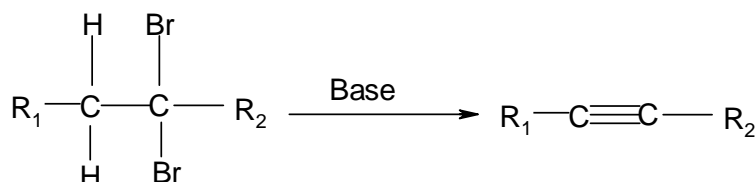


Figura 5. Reacción de deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo gem-dihalogenuros

2.5.2.2 Diacetilenos

Una de las propiedades más útiles de los acetilenos terminales es su habilidad de acoplamiento bajo condiciones experimentales simples para generar compuestos de tipo dimérico (diacetileno)^(20,1), oligoméricos⁽²⁾, poliméricos⁽²²⁾ y macrociclos⁽²¹⁾.

La presencia de dos átomos de hidrógeno reactivos en la molécula del acetileno lo vuelve un adecuado bloque de construcción para la producción de moléculas orgánicas más complejas que contienen sistemas de triples enlaces conjugado. Los diacetilénos son un reactivo valioso por que permiten preparar compuestos insaturados como eniinos, butadienos y poliiinos⁽²³⁾. También es altamente reactivo frente a aminas, alcoholes y compuestos carbonílicos entre otros. Los productos de estas reacciones pueden ser usados en la síntesis de algunos nuevos compuestos aromáticos y heterocíclicos (como monómeros pigmentos y fármacos) así como en la producción de herbicidas, intermediarios para la industria electrónica, inhibidores de corrosión⁽²⁴⁾.

2.5.2.2.1 Acoplamiento oxidativo de Glaser.

Uno de los métodos de preparación de diacetilenos más importantes consiste en el acoplamiento de acetilenos y de algunos de sus derivados⁽¹⁾. La historia del acoplamiento de acetilenos comenzó en 1869, cuando *Glaser*⁽²⁰⁾ observó que al adicionar fenilacetileno **1** a una solución de cloruro cuproso amoniacal, y al exponerse lentamente esta mezcla al aire ocurre la dimerización oxidativa formándose difenildiacetileno **3**. (**Figura 6**)

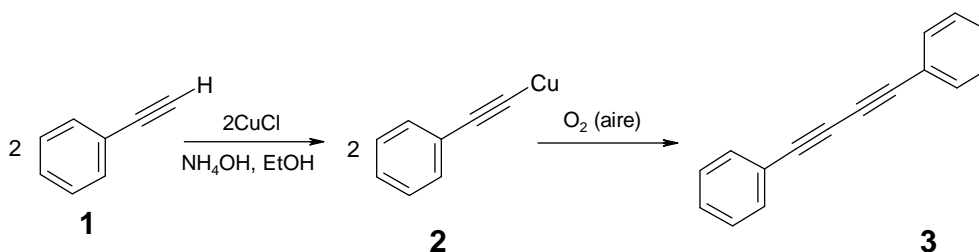


Figura 6. Reacción de acoplamiento oxidativo (Reacción de Glaser).

Desde entonces la condensación oxidativa de acetilenos monosustituidos (*Reacción de Glaser*) ha sido ampliamente utilizada para la preparación de varios diacetilenos disustituidos. El aire y el oxígeno se usan frecuentemente como agentes oxidantes; con oxígeno la reacción es más rápida ⁽¹⁾; pero se puede usar peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, yodo etc. ⁽²³⁾

La oxidación se lleva a cabo en un amplio intervalo de pH. El pH del medio de la reacción puede variar enormemente en los acetilenos. El pH apropiado se puede ajustar adicionando amoníaco o aminas. En acoplamiento catalítico, el pH se puede mantener entre 3 y 7. La precipitación de derivados cuprosos puede ser problemática arriba de pH de 5 en soluciones acuosas, y bajo condiciones altamente básicas pueden ocurrir reacciones indeseables. Las condiciones fuertemente ácidas se deben evitar para que no ocurran reacciones laterales como deshidratación e hidrólisis ⁽²⁰⁾.

El acoplamiento oxidativo en medio ácido se usa para alcoholes acetilénicos; pero los hidrocarburos acetilénicos se oxidan comúnmente en medios básicos. Generalmente la reacción de acoplamiento oxidativo se lleva a cabo a temperatura ambiente. En cuanto a los disolventes, el agua es conveniente para acetilenos hidrofílicos. Se puede agregar metanol, etanol, dioxano, acetona y THF para mejorar la solubilidad. La piridina es un buen disolvente para acetilenos y sus derivados cuprosos. Las amidas terciarias (DMF, N-metil pirrolidona) también son un excelente disolvente e incrementan la velocidad del acoplamiento ⁽¹⁾.

2.5.2.2.2 Acoplamiento oxidativo de Hay.

La modificación de Hay representa el método más importante para el acoplamiento oxidativo, ya que genera oligo y polidiacetilenos lineales **Figura 7** ⁽²⁾. En este procedimiento, el alquino y cantidades catalíticas de una sal de cobre (I) (generalmente CuCl), son disueltas en presencia de oxígeno. Comúnmente, el acoplamiento es llevado a cabo en un disolvente apropiado tal como acetona u *o*-diclorobenceno usando

cantidades catalíticas de un ligante complejante bidentado como la TMEDA, la cual es completamente soluble en disolventes orgánicos.

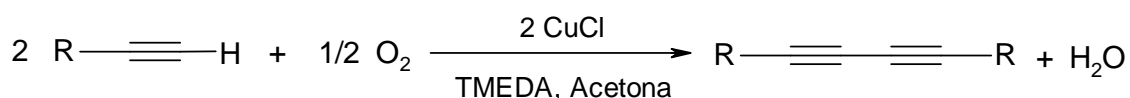


Figura 7. Reacción de dimerización oxidativa propuesta por Hay ⁽²⁾

La reacción de acoplamiento oxidativo de acetilenos terminales ha sido ampliamente estudiada variando diversos factores como cantidad de sal de cobre (I), agente oxidante, pH, tiempo, temperatura, disolvente, carácter del alquino ⁽²⁵⁾.

2.6 Clasificación y aplicaciones de polímeros que contiene acetilenos.

Clasificación de polímeros que contienen acetilenos.

Las moléculas altamente conjugadas son el objetivo principal de estudio de una nueva generación de materiales para aplicaciones en óptica y electrónica ⁽²⁶⁾. Entre estos materiales se encuentran algunos polímeros que contiene acetilenos, dentro de estos los más estudiados son los poliacetilenos (PA), polidiacetilénos (PDA), politriacetilenos (PTA) y los alótopos de carbono unidimensionales más conocidos como el carbino ⁽⁹⁾. En la **Figura 8** se muestra la estructura química de los polímeros que contienen acetilenos.

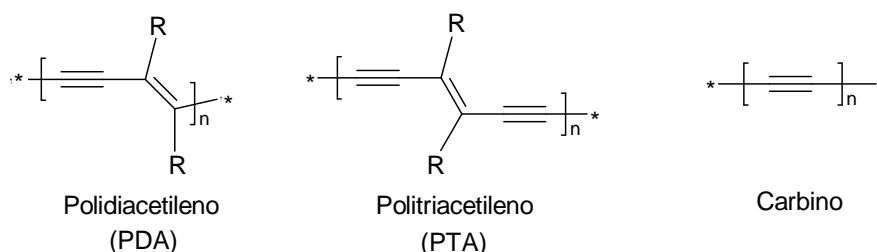


Figura 8. Polímeros que contienen acetilenos en su estructura.

Los polímeros diacetilénicos PDA pueden ser obtenidos polimerizando compuestos diacetilénicos con la apropiada estimulación externa, tal como calor o radiación en estado sólido o líquido ^(27, 28). Los monómeros acetilénicos pueden ser polimerizados empleando catalizadores organometálicos⁽²⁹⁾, vía polimerización aniónica, radicales libres y catiónica. Este tipo de polímeros son conocidos desde 1970.

Como ya se menciona una alternativa viable para la síntesis de polímeros que contienen acetilenos es el acoplamiento oxidativo por el método de Hay ⁽²⁾. Mediante esta reacción se pueden obtener polímeros que contienen diinos conjugados con bajos índices de polidispersidad ⁽²⁹⁾.

Aplicaciones de polímeros que contienen acetilenos. ⁽⁹⁾

Los polímeros que contienen grupos diacetilénicos en las cadenas principales, podrían tener aplicaciones en varias áreas, tal como electrónica, fotónica y óptica no lineal (NLO) ⁽⁹⁾. La alta deslocalización de densidad electrónica formada por los electrones π presentes en las cadenas altamente conjugadas, los hace candidatos potenciales para almacenamiento de información óptica y fotolitográfica ya que presentan cambio de color al aumentar el grado de polimerización. ya que estos grupos pueden entrecruzarse (térmicamente o por radiación) para así mejorar las propiedades mecánicas como fuerza de tensión, módulo de Young, dureza, etc; lo cual es útil para sintetizar polímeros de alta tecnología y hacer películas delgadas insolubles para el uso como materiales foto-resistentes. Se sabe que los polidiacetilénos son materiales con potenciales aplicaciones en óptica no lineal de tercer orden.

Además es posible variar las propiedades del polímero por modificación química, ya que las unidades de diacetileno presentes en la estructura macromolecular son reactivas a algunos nucleófilos ⁽⁷⁾.

2.7 Membranas

En los últimos años, se ha incrementado la importancia en las técnicas de separación a base de membranas han ido resolviendo una amplia gama de problemas de separación, esto es, debido a que las membranas poseen una estructura y composición específica y por consiguiente, una funcionalidad dirigida, lo que les confiere capacidades de separación especiales hacia varios analitos ⁽³⁰⁾.

Una membrana podría entenderse como un elemento que, situado en un medio, permite separar todos o algunos de sus componentes. Las de uso comercial están formadas por polímeros sintéticos (películas) de los que se espera una alta permeabilidad, así como una elevada selectividad ⁽³¹⁾. Las películas poliméricas que con ciertas modificaciones son usadas como membranas de separación, pueden ser entendidas como un conjunto de regiones cristalitas y amorfas entremezcladas **Figura 9**⁽³⁰⁾. Las regiones cristalitas presentan estructuras regulares que hacen muy difícil la difusión de cualquier sustancia a través de ellas y son consideradas como impermeables. No así las regiones amorfas que son las que pueden permitir el paso a determinadas moléculas, dependiendo de su tamaño e interacciones a nivel molecular ⁽³¹⁾

2.7.1 Efecto del volumen libre en la permeabilidad de membranas ⁽³²⁾

La difusión de un gas o permeabilidad esta controlada por la concentración y tamaño de los nanohuecos intramoleculares, los cuales en su conjunto forman el volumen libre en la membrana polimérica. Sin embargo el volumen libre no solo depende de la estructura química del polímero si no también de factores físicos tales como la densidad, cristalinidad y orientación de las cadenas producto del procesamiento del material.

Es por eso que el enfoque para el desarrollo y perfeccionamiento de las membranas se basa en la modificación de su estructura química para controlar el volumen libre, la incorporación de grupos laterales y grupos puente específicos, tal como, propano $R_2-C-(CH_3)_2$ y sulfona $(R_2-S-(O)_2)$ ambos grupos presente en los bisfenoles utilizados en este

trabajo, para así controlar el diámetro de los nanohuecos para obtener los factores de separación más adecuados. **Figura 9**

Se han encontrado que el que el peso molecular del polímero, tiene un pequeño efecto en su permeabilidad. No así el grado de cristalinidad de un polímero semicristalino, reduce significativamente su permeabilidad, si comparamos esta con su correspondiente en el polímero amorfo. La morfología y la densidad de un polímero están estrechamente relacionadas, la alta cristalinidad de un polímero da como resultado un polímero denso y viceversa.

Un criterio cuantitativo adecuado para medir la cristalinidad o morfología de un polímero es la Difracción de Rayos X, que pese a ser un tanto difícil su interpretación, genera buenos resultados dándonos un resultado numérico en porcentaje de la cristalinidad del polímero.

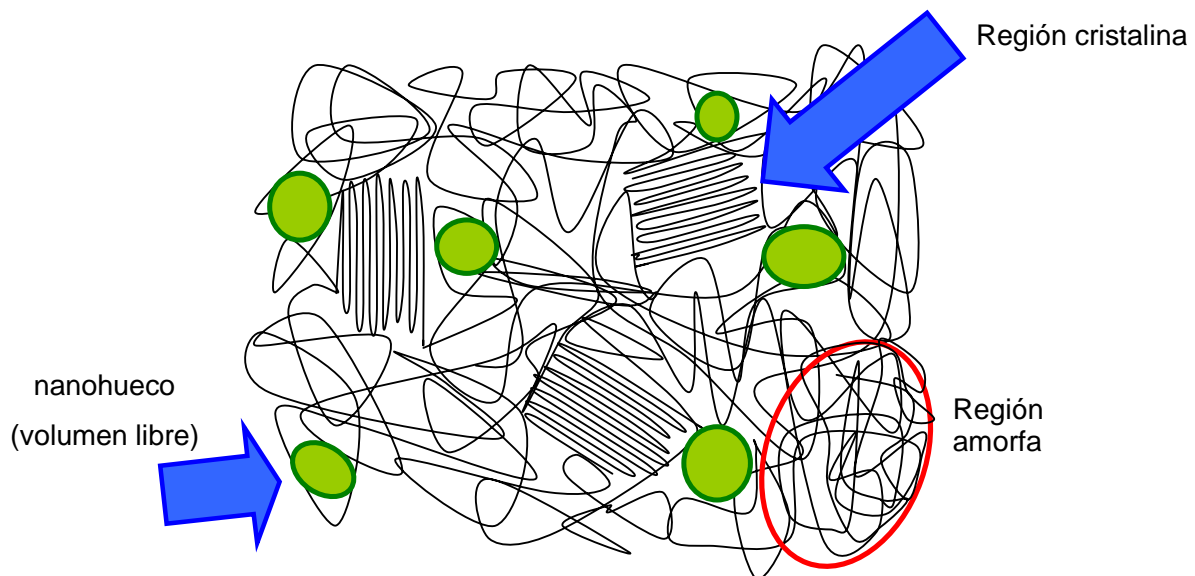


Figura 9. Morfología de una membrana polimérica.

2.7.2 Membranas de separación ⁽³³⁾

En una membrana se da el paso selectivo de sustancias a través de ella; esta selectividad permite separar una mezcla de fluidos. En este hecho se involucran muchos factores como son: el material y la morfología de la membrana entre muchas otras.

En la actualidad las membranas de polímero más utilizadas en la separación de gases están predominantemente constituidas de polímeros tales como: polisulfonas, poliamidas, polieter-imidas, copolímeros de silicón-policarbonato, poliimidas, entre otros.

2.7.3 Naturaleza de las membranas ⁽³³⁾

Atendiendo a su naturaleza, las membranas se dividen en orgánicas e inorgánicas, por que ambas son de origen sintético. En general las orgánicas son más fáciles de procesar y por lo tanto más baratas, mientras que las inorgánicas suelen ser más caras pero presentan ventajas tales como una mayor resistencia a agentes químicos más agresivos, cambios bruscos de temperatura, radiación etc.

2.7.3.1 Membranas sintéticas ⁽³³⁾

En la actualidad, existen una gran variedad de membranas sintéticas que han ido evolucionando en función de los materiales y las técnicas utilizadas en su fabricación. Las membranas sintéticas a su vez se clasifican en varias categorías de acuerdo a su composición (material usado para hacerlas), función, estructura y forma. Concentrémonos en la clasificación de su composición, distinguiendo tres grupos: inorgánicas, orgánicas o poliméricas y membranas mixtas, solo nos enfocaremos en las poliméricas, dado que estas son de importancia en este trabajo.

2.7.3.2 Membranas poliméricas ⁽³³⁾

Constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación como de posibles aplicaciones. Las propiedades de una membrana polimérica va a depender fundamentalmente de dos factores, que a su vez van a influir en su comportamiento: la naturaleza física y química del polímero, la cual determinara su interacción con los componentes a separar, y el método de preparación de la membrana que determinará su estructura.

2.8 Ventajas y aplicaciones de los procesos de separación por membrana

El uso de técnicas de separación por membranas de líquidos o gases resulta muy apropiado, debido a su selectividad, para separar mezclas de compuestos con propiedades físicas y químicas similares, mezclas de isómeros y mezclas que contienen sustancias térmicamente inestables. Este tipo de procesos es particularmente útil como medio de separación, cuando otras más convencionales no son económicamente recomendables para obtener algún producto en particular de alguna mezcla de estos ⁽³³⁾.

El proceso de separación por membranas ofrece ventajas como bajo consumo de energía, baja inversión de capital resulta en comparación con otro tipo de separación convencional que es utilizada en aplicaciones industriales importantes, el equipo necesario para el proceso de permeación (modulo de permeación) es simple, compacto y fácil de operar y controlar, por lo que se optimiza espacio de equipos y normalmente se trabaja a bajas temperaturas ^(30,31,32,33)

A continuación se mencionan otras aplicaciones de la separación por membranas poliméricas. Las áreas de la ingeniería que más se han visto favorecidas con estas aplicaciones son principalmente las industrias de los alimentos, del papel, la biomedicina, la petroquímica y la nuclear. En todos los aspectos de las aplicaciones, la literatura

aumenta considerablemente bajo la sospecha de convertir estas aplicaciones, en un futuro próximo, en una tecnología accesible en todos los países ^(30,33).

En la literatura existen otros polímeros que dentro de su estructura química contienen bisfenoles utilizados en este trabajo y son usados en la permeación de mezcla de gases CO₂ - CH₄ a 35°C y 20 atm; tal como polietersulfona (PES) y derivados de esta, así como algunos otros derivados de los bisfenoles empleados en este trabajo. En la **tabla 2** se presentan polímeros que se emplean para permear gases. ⁽¹⁰⁾.

Tabla 2. Estructura de algunos polímeros utilizados en la separación de la mezcla de gases CO₂ - CH₄ a 35°C y 20 atm. ⁽¹⁰⁾

Acrónimo	R	Estructura
PC	H	
TMHFPC	CH ₃	
PSF	H	
TMPSF	CH ₃	

PC : Policarbonato, TMHFPC : Tetrametil-hexafluoro policarbonato,

PSF : Polisulfona y TMPSF : Tetrametilpolisulfona

La poli(éter sulfona) o PES **Figura 10** es un copolímero formado a partir de la sal disódica de Bisfenol-A y 4,4'-diclorodifenilsulfona, el cual permea gas CO₂ en buena medida.

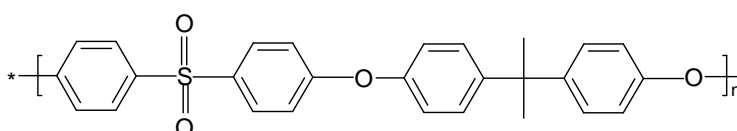


Figura 10 Estructura de poli (éter sulfona).

Por los antecedentes de polímeros utilizados en la permeación de gases (**Tabla 2**) y lo antes mencionado, se espera que este nuevo tipo de copolímeros sintetizados por acoplamiento oxidativo a partir de monómeros bisacetilénicos; sean un buen candidato en el uso de membranas poliméricas para permear gas, tal como CO₂.

Dentro de las síntesis empleadas en este trabajo, se encuentra la obtención de monómeros bisacetilénicos, como precursores de un nuevo copolímero; análogo de una poli(éter sulfona) PES, sintetizado por acoplamiento oxidativo de acetilenos terminales, para obtener así; nuevos copolímeros los cuales contienen unidades diacetilénicas en su cadena principal, de los cuales se detallan posteriormente su caracterización química.

En este trabajo las materias primas empleadas en la elaboración de los monómeros **1a** y **1b** son el **Bisfenol-A** (4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano) y la **Bisfenol sulfona** (4,4'-dihidroxi-difenil-sulfona), las cuales son usadas en los campos de medicina, electrónica, ingeniería automotriz, entre otros; por que son un bloques importantes bifuncionales en la construcción de varios polímeros. A continuación se presentan algunos de los polímeros comerciales, en los que tanto el **Bisfenol-A** como la **Bisfenol sulfona**, están presentes.

2.9 Polímeros que contienen Bisfenol-A y Bisfenol sulfona

2.9.1 Polímeros que contienen derivados del Bisfenol-A.

Bisfenol-A ^(34,35,36,37)

Comúnmente abreviado como **BPA** (por su nombre en inglés bisphenol-A), es un compuesto orgánico con dos grupos funcionales fenol.

Se utiliza en la síntesis de poliéster, polisulfonas, y poliéster, cetonas, como un antioxidante en algunos plastificantes, y como un inhibidor en la polimerización de PVC. Es un monómero clave en la producción de policarbonato plástico y resinas epoxicas ⁽³⁴⁾.

Policarbonato (PC) ^(36,37)

El **policarbonato (PC)** es un grupo de termoplásticos fácil de trabajar, moldear y termoformar. **Figura 11**

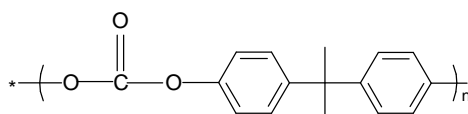


Figura 11. Estructura del policarbonato.

Tiene aplicaciones en el sector electrónico, doméstico equipo de oficina, en la industria de la construcción, ingeniería automotriz, envases de alimentos y bebidas, dispositivos médicos y equipo de seguridad entre otros.

Resinas epóxicas (17, 38)

Son polímeros termoestables que se endurecen cuando se mezcla con un agente catalizador o "endurecedor". Las **resinas epoxi** más frecuentes son producto de una reacción entre epiclorohidrina y **Bisfenol-A**. En la **Figura 12** se la síntesis de la resina antes mencionada.

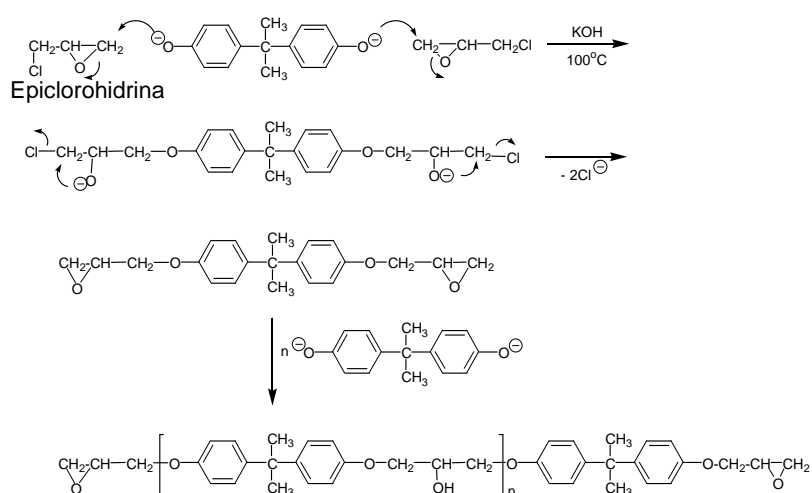


Figura 12 .Síntesis de resina epoxi a partir de epiclorohidrina y Bisfenol-A (38)

Estos polímeros son ampliamente usados en la industria, en la electromecánica, en la vida diaria, etc como:

1. Revestimiento e impregnación aislante (por ejemplo, en los embobinados de los motores).
2. Barnices aislantes
3. Recubrimientos varios: pantallas metálicas, elementos activos de máquinas eléctricas, piezas de conexión eléctricas, etc.

En odontología se emplean diversos materiales poliméricos entre los que sobresalen las resinas compuestas un ejemplo el Bisfenol-A glicidil dimetacrilato (2,2-bis-(*p*-[2-hidroxi,3-metacriloxipropoxi]fenil)propano) abreviado como (Bis- GMA), para su uso en restauraciones dentales (39,40). En la **Figura 13** se muestra la formula química de algunos monómeros base en resinas dentales.

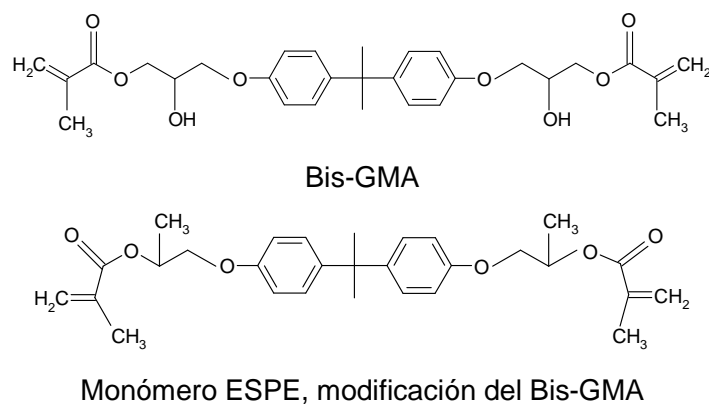


Figura 13. Ejemplos de monómeros base en resinas dentales para restauraciones dentales⁽⁴¹⁾.

2.9.2 Polímeros que contienen derivados del Bisfenol sulfona.

Poli (éter sulfona) (PES)^(17, 38)

La **PES Figura 14**, un copolímero formado a partir de la sal disódica de Bisfenol-A con 4,4'-diclorodifenilsulfona. Son polímeros de alto rendimiento, el más popular es uno elaborado por la Union Carbide llamado UdelTM **Figura 14**. Las **poli (éter sulfonas)** se comportan de forma muy parecida a los policarbonatos, pero son mucho más resistentes al calor, por lo que se utilizan para hacer objetos como vajilla para cocina y productos médicos que necesiten ser esterilizados luego de su uso.

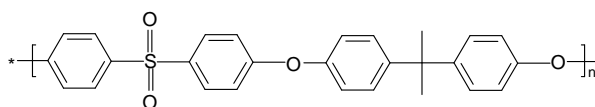


Figura 14. Estructura química de poli (éter sulfona) **PES**

Las **poli(éter sulfonas)** deben su nombre a la presencia de grupos éter y grupos sulfona en su cadena principal. Estos polímeros tienen altas temperaturas de transición vítrea, o Tg, porque los grupos sulfona son muy rígidos. Udel™ utiliza los enlaces derivados del Bisfenol-A para hacer la cadena más flexible, este polímero tiene dos uniones éter en la unidad monomérica.

Si utilizamos una unión menos flexible como la contenida en la Poliéter Sulfona 200 P™. **Figura 15**

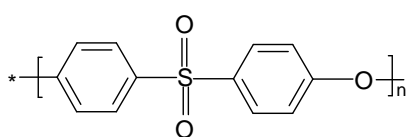


Figura 15. Estructura de la Poliéter sulfona 200 P™ (17).

Polisulfonas (17)

Las **polisulfonas** se fabrican como componentes en el sistema de ignición en motores, secadores de pelo, utensilios de cocina y espumas estructurales. Son resistentes a las temperaturas altas y ultraestables. Aunque se han obtenido **polisulfonas** alifáticas por copolimerización de etileno y dióxido de azufre, las **polisulfonas** más importantes son aromáticas amorfas.

Estos polímeros de alto impacto se obtienen por condensación de Friedel-Crafts de cloruro de sulfonilo **Figura 16**.

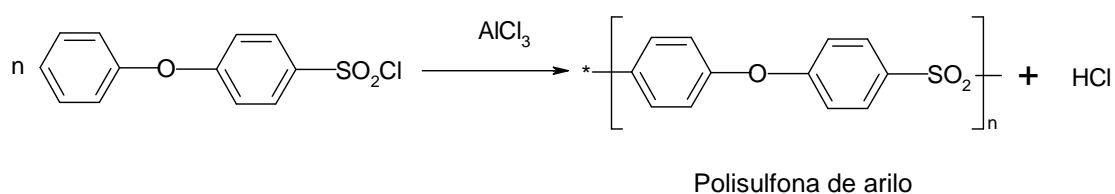


Figura 16. Síntesis de una polisulfona de arilo (17).

Polifenilen sulfona ^(17, 42)

El Nylamid[®] - Radel[®] R una **polifenilsulfona (PPSU)** **Figura 17**. Tiene alta resistencia mecánica, al impacto a temperaturas hasta de 205 °C. Ofrece superior resistencia a la hidrólisis es ampliamente usado en autoclave a vapor para esterilizar dispositivos médicos. Es resistente a los ácidos y bases comunes (incluyendo soluciones comerciales para lavado) a un amplio rango de temperatura.

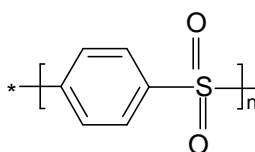


Figura 17. Estructura química de la PPSU ⁽¹⁷⁾.

Tiene aplicaciones en instrumental dental o quirúrgico, dispositivos de ensamble electrónico, tapas para dispositivos de filtrado en la Industria Farmacéutica, componentes para la Industria electrónica y componentes para la Industria Alimenticia.

2.10 Métodos de síntesis ⁽¹³⁾

La **síntesis orgánica** es la construcción planificada de moléculas orgánicas mediante reacciones químicas de los compuestos deseados a partir de sustancias precursoras fácilmente disponibles. A menudo las moléculas orgánicas pueden tener un mayor grado de complejidad comparadas con los compuestos puramente inorgánicos. Así pues la síntesis de compuestos orgánicos se ha convertido en uno de los ámbitos más importantes de la química orgánica.

2.10.1 Sustitución Nucleofílica de Segundo Orden: Reacción S_N2.⁽¹³⁾

Los haluros de alquilo se convierten fácilmente en otros grupos funcionales. El átomo de halógeno puede salir con su par de electrones de enlace para formar un ión haluro estable; se dice que un haluro es un buen grupo saliente. Cuando otro átomo reemplaza al ión haluro, la reacción es una sustitución.

En una sustitución nucleofílica, un nucleófilo (Nuc:⁻) reemplaza a un grupo saliente (:X:⁻) de un átomo de carbono, utilizando un par solitario de electrones para formar un nuevo enlace con el átomo de carbono. Una sustitución nucleofílica tiene la forma general siguiente **Figura 18**

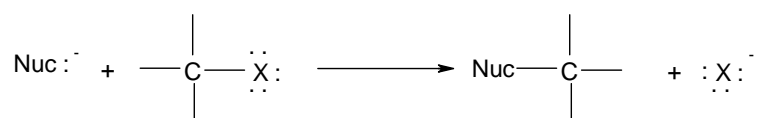


Figura 18. Esquema general de una sustitución nucleofílica, donde Nuc :⁻ es el nucleófilo y :X:⁻ es el ión haluro saliente.

El mecanismo siguiente muestra el ataque por el nucleófilo, el estado de transición (punto de máxima energía) y el desprendimiento del grupo saliente. La reacción S_N2 (sustitución nucleofílica bimolecular) tiene lugar en un solo paso (concertada) **Figura 19** donde hay implicadas dos moléculas que colisionan.



Figura 19. Mecanismo de ataque del nucleófilo, estado de transición en S_N2.⁽¹³⁾

Un estado de transición no es un intermediario, no se puede aislar, puede regresarse a los reactivos o pasar a los productos. En este estado de transición, el enlace con el nucleófilo se forma parcialmente y el enlace con el grupo saliente se rompe parcialmente. Las líneas punteadas indican uniones parciales, en proceso de formación o en proceso de ruptura. La carga inicial del nucleófilo se reparte entre los dos grupos. El estado de transición se representa en corchetes cuadrados. Otra forma es viendo los orbitales involucrados **Figura 20**.

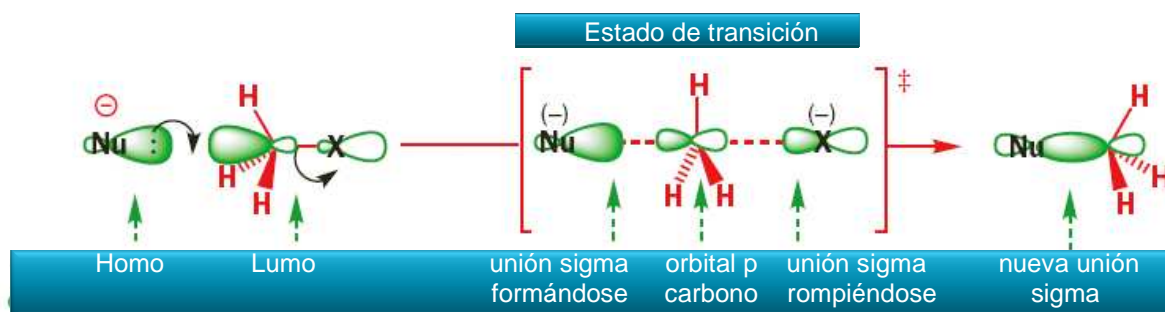
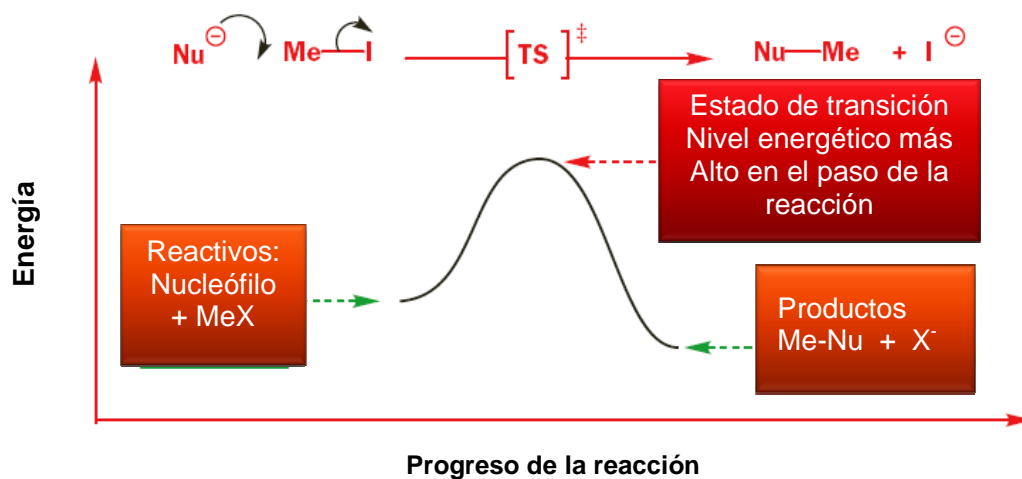


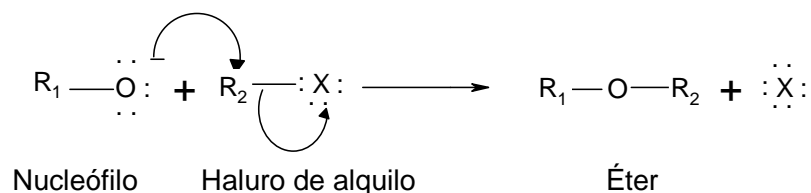
Figura 20. Orbitales atómicos involucrados en una reacción S_N2 .⁽¹³⁾

El diagrama de energía de reacción para esta sustitución **Figura 21** muestra solo un estado de transición, y no intermedios entre los reactivos y los productos. Los reactivos aparecen con una energía ligeramente más alta que los productos, ya que la reacción es exotérmica.

El estado de transición es mucho más alto en energía, ya que en él está implicado un átomo de carbono pentacoordinado con dos enlaces parciales.

Diagrama energético de la reacción S_N2Figura 21. Diagrama de energía de reacción S_N2. ⁽¹³⁾2.10.2 Éteres de Williamson ⁽¹³⁾

La síntesis de éteres de Williamson es la síntesis de éteres más fiable y versátil. Este método implica un ataque S_N2 de un nucleófilo (ión alcóxido si proviene de un alcohol primario o fenóxido si proviene de un fenol) a un haloalcano primario no impedido. Los haloalcanos secundarios y los tosilatos se ocupan ocasionalmente en la síntesis de Williamson, pero hay competencia de las reacciones de eliminación, por lo que los rendimientos con frecuencia son bajos **Figura 22**.



Donde R₁: alifático (alcóxido, alifático-O⁻)
aromático (fenóxido, Ar-O⁻)

Figura 22. Esquema general de obtención de éteres a partir de haloalcanos ⁽¹³⁾

La reacción de Williamson se puede llevar a cabo tanto con alcoholes alifáticos como con alcoholes aromáticos, para esta síntesis de éteres se puede utilizar un fenóxido (derivado de un fenol o de un alcohol aromático; simbolizado como Ar-OH) como nucleófilo, pero no un haluro de fenilo como sustrato (electrófilo). Los fenoles son más ácidos que los alcoholes alifáticos y la sosa es lo suficientemente básico para formar el ión fenóxido. Lo mismo que con otros alcóxidos, el electrófilo debería tener en el centro un grupo alquilo primario no impedido y un buen grupo saliente. Tanto el alcóxido como el fenóxido generalmente se obtiene añadiendo alguna base (sosa, potasa) al alcohol.

2.10.3 Policondensación ⁽¹¹⁾

Los polímeros de condensación o polímeros formados en pasos, se llevan a cabo, entre moléculas bifuncionales. A la reacción se le llama de polimerización de crecimiento en etapas. Cada condensación es un paso ó etapa individual en el crecimiento del polímero. En esta reacción de polimerización se produce la eliminación de una molécula sencilla, como agua o alcohol, entre las unidades de los monómeros; los polímeros de condensación más comunes son: poliamidas, poliésteres, policarbonatos y poliuretanos.

2.10.4 Síntesis de polímeros que contienen diacetilenos ^(1, 2)

Utilizando reacciones de policondensación entre los grupos funcionales presentes en los monómeros (como es el caso de **3a** y **3b**) en disolventes adecuados, tal como *o*-diclorobenceno, NMP, *o*-dioxano por mencionar algunos es posible sintetizar una gran variedad de polímeros que contienen diacetilénos (DA's) **Figura 23**.

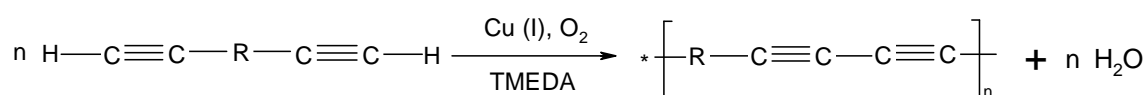


Figura 23. Reacción de polimerización de monómeros bisacetilénicos.

2.11 Técnicas de caracterización ^(13, 17)

El desarrollo de nuevos compuestos genera constantemente la necesidad de técnicas que puedan proporcionarnos información cualitativa y cuantitativa de la estructura de dichos compuestos. La información obtenida puede emplearse para establecer las relaciones que existen entre las propiedades y la estructura.

El alcance de la caracterización puede ser relativamente estrecha o amplia esto dependerá del grado de interés científico ó comercial que se pretenda obtener. A continuación se describen las técnicas de caracterización más usados en síntesis orgánica y que para la realización de este trabajo fueron de gran utilidad.

Espectroscopía ⁽¹³⁾

Uno de los principales objetivos durante la etapa de experimentación en química orgánica es la determinación de la estructura de los compuestos en estudio para lo cual se emplean herramientas tales como la espectroscopía. Esta técnica tiene como fundamento la interacción de energía radiante y la materia.

Existen diferentes tipos de espectroscopía, dependiendo de la región del espectro electromagnético que se use, sin embargo, para el interés de este trabajo las técnicas más útiles fueron las que se describen a continuación.

2.11.1 Espectroscopía de infrarrojo (IR) ⁽⁴³⁾

Actualmente la espectroscopía infrarroja es uno de los métodos más utilizados en la investigación de estructuras orgánicas y análisis de grupos funcionales, se aplica como una técnica analítica, cuantitativa y cualitativa; esta técnica puede detectar grupos funcionales, cuya presencia es imposible determinar por ensayos químicos convencionales, y es posible advertir variaciones pronunciadas cuando la sustancia está contaminada con cantidades apreciables de impurezas de otras especies o de compuestos isómeros.

Debido a esto la técnica de infrarrojo resulta útil para comprobar la identidad de materias primas en preparaciones orgánicas a gran escala y para el control de procesos de producción continuos. La radiación infrarroja se localiza en el espectro electromagnético entre 3×10^{11} Hz hasta aproximadamente los 4×10^{14} Hz. La banda infrarroja se divide en tres secciones de acuerdo a su distancia a la zona visible: *próxima*, *intermedia* y *lejana*.

Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en toda su estructura, lo cual provoca que sus enlaces se estiren y giren dando lugar a cierto tipo de vibraciones. Algunos de estos tipos de vibraciones son: vibración simétrica, antisimétrica, en el plano y fuera de plano. ⁽¹³⁾

La cantidad de energía que contiene una molécula está cuantizada, por lo que esta molécula puede moverse, alargarse, girar y vibrar sólo a frecuencias específicas correspondientes a niveles de energía específicos. Cuando la molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración molecular, frecuentemente igual a la de la luz, aumenta en intensidad. Dado que cada frecuencia de la luz absorbida por la molécula corresponde a la vibración de un enlace específico, se puede observar qué tipo de vibraciones moleculares presenta una muestra determinando su espectro de infrarrojo. Interpretado este espectro es posible determinar qué tipos de enlaces ó grupos funcionales están presentes en la molécula ⁽¹³⁾.

Absorción de Energía. Para que sea posible la absorción de energía infrarroja por parte de una sustancia, es necesario que la energía que incide sobre ella, sea del mismo valor que la energía de vibración que poseen las moléculas de esa sustancia. Ya que en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda. La región situada entre 1400 y 4000 cm^{-1} , es de especial utilidad para la identificación de grupos funcionales. ^(13, 43)

Las absorciones que aparecen en ésta zona, proceden fundamentalmente de las vibraciones de estiramiento. La zona situada a la zona de 1400 cm^{-1} , es por lo general, compleja, debido a que en ella aparecen vibraciones de alargamiento como de flexión. Cada compuesto tiene una absorción característica en ésta región, esta parte del espectro se denomina como la región de las huellas dactilares.

Absorciones de grupos funcionales en el IR ^(43, 45, 46)

A continuación se presentan **tablas 3** y **4** de los grupos y las bandas de absorción de los grupos funcionales contenidos en los monómeros sintetizados en este trabajo.

Hidrocarburos

La absorción por alargamiento (stretching) carbono-hidrógeno (C-H), está relacionada a la hibridación del carbono. En la **tabla 3** mostré la región de absorción del enlace C-H dependiendo de su hibridación y en la **tabla 4** otros grupos funcionales.

Tabla 3. Absorción del enlace C-H ^(45, 46)

Hidridación del carbono	Absorción
C _{sp3} -H (-CH, alcanos)	2800 – 3000 cm ⁻¹
C _{sp2} -H (=CH, alquenos)	3000 – 3300 cm ⁻¹
C _{sp2} -H (=CH, aromático)	3030 cm ⁻¹
C _{sp} -H (CH, alquinos)	3300 cm ⁻¹

Tabla 4. Absorción de grupos funcionales. ^(45, 46)

Sistema		Absorción
Alcanos	C-H	Vibración de estiramiento 3000 cm ⁻¹ a) En alcanos la absorción ocurre a la derecha de 3000 cm ⁻¹ . b) Si un compuesto tiene hidrógenos vinílicos, aromáticos o acetilénicos, la absorción del -CH es a la izquierda de 3000 cm ⁻¹
	CH₂	Los metilenos tienen una absorción característica de 1450-1485 cm ⁻¹ (flexión). La banda de 720 cm ⁻¹ se presenta cuando hay más de 4 metilenos juntos.
	CH₃	Los metilos tienen una absorción característica de 1375-1380 cm ⁻¹ .
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Este sistema presenta dos bandas características en 1215 y 1195 cm ⁻¹ aproximadamente.
Alquenos	=C-H	Vibración de estiramiento (stretching), ocurre a 3000-3300 cm ⁻¹ .
	C=C	Vibración de estiramiento (stretching), en la región de 1600-1675 cm ⁻¹ , a menudo son bandas débiles.
	=C-H	Vibración de flexión (bending) fuera del plano en la región de 1000-650 cm ⁻¹

Alquinos	$\equiv\text{C-H}$	Vibración de estiramiento ocurre a 3300 cm^{-1}
	$\text{C}\equiv\text{C}$	Vibración de estiramiento ocurre de 2260 a 2190 cm^{-1} . La conjugación desplaza el alargamiento C-C a la derecha.
Aromáticos	$=\text{C-H}$	La absorción por estiramiento es a la izquierda de 3000 cm^{-1} .
	C-H	Flexión fuera del plano en la región de $690-900\text{ cm}^{-1}$, este tipo de absorción permite determinar el tipo de sustitución en el anillo.
	$\text{C}=\text{C}$	Existen absorciones que ocurren en pares a 1600 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} y son características del anillo aromático.
Alcoholes, Éteres	$-\text{OH}$	Vibración de estiramiento. Para un alcohol asociado la característica es una banda intensa y ancha en la región de $3000-3700\text{ cm}^{-1}$. Un alcohol monomérico da una banda aguda en $3610-3640\text{ cm}^{-1}$.
	C-O	Vibración de estiramiento localizada en $1000-1200\text{ cm}^{-1}$.
Sulfona	$\text{R-SO}_2\text{-R}$	Vibración moderada en $1350-1311\text{ cm}^{-1}$ y fuerte en $1180-1120\text{ cm}^{-1}$.
	SO_2	Vibración entre $1060-1015\text{ cm}^{-1}$.

Espectros de infrarrojo de polímeros ⁽¹⁷⁾

La interpretación de los datos de infrarrojo obtenidos en el examen de los espectros de infrarrojo de polímeros tiene que abordarse con cuidado. Las frecuencias características establecidas para las estructuras orgánicas sencillas no son valores absolutos.

Sino que, estos valores caen en regiones estrechas y definidas, que son características para el examen de un gran número de moléculas orgánicas de estructura conocida. En sistemas de alto peso molecular, los desplazamientos de distinto grado, debidos a las interacciones de disolventes, al enlace de hidrógeno, a la cristalización o a la disposición estructural del polímero pueden afectar notablemente al espectro de infrarrojo registrado sustancias que parecen ser idénticas desde el punto de vista químico.

Técnicas de preparación de muestras de polímeros ⁽¹⁷⁾

El método que resulta más adaptable a estudios de polímeros es la técnica de formación de películas. El procedimiento más directo consiste en cubrir con una solución de polímero-disolvente una lámina de cloruro de sodio con la posterior evaporación del disolvente. La evaporación se lleva a cabo, por lo general en una atmósfera normal (aire).

2.11.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)^(46, 47,48)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), es una técnica en la cual se registran transiciones entre los niveles de energía de un núcleo en un campo magnético externo. La espectroscopía RMN involucra la absorción de la energía de radiación electromagnética en la región de radio-frecuencia para una muestra situada en un campo magnético externo.

La absorción es una función de las propiedades magnéticas de algunos núcleos atómicos en la molécula. Un esquema de la absorción de energía de radio-frecuencia contra un campo magnético externo, lo podemos observar en un espectro de RMN. Los núcleos de los átomos pueden ser de dos tipos con giro y sin giro. El giro de cada molécula cargada genera un momento magnético a lo largo del eje de giro actuando de forma similar a dos pequeños imanes, de estos núcleos los de mayor interés son el del hidrógeno ^1H y carbono ^{13}C . En RMN el campo externo se logra mediante el uso de imanes

permanentes o bien, por medio de electroimanes. Cuando un protón es sometido a un campo magnético externo, el momento magnético de este puede alinearse con este. La posición “*con*” es la más aceptable esta orientada en el mismo sentido que el campo magnético y en la orientación “*contra*” el momento magnético del protón se encuentra en sentido opuesto al campo externo.

La energía necesaria para invertir el protón depende de la intensidad del campo externo, a mayor intensidad de éste, mayor será la tendencia a permanecer alineado con el, y por lo tanto, será la mayor frecuencia de la radiación necesaria para la inversión.

Espectro de RMN (46, 47,48)

La manera más adecuada de analizar una muestra de material por RMN, es manteniendo al frecuencia de la radiación constante y variar la intensidad del campo magnético. La técnica analiza la interacción entre los niveles de energía de los espines de ciertos núcleos atómicos con la radiación electromagnética. Únicamente los núcleos con momento magnético nuclear serán observables. Los núcleos de sustancias orgánicas más usuales en RMN, son los de protón (^1H) y carbono 13 (^{13}C). La posición de las señales obtenidas depende en los dos casos del entorno electrónico. Los espectros de ^1H -RMN consisten en un registro de las señales de resonancia que corresponden a los diferentes tipos de hidrógeno presentes en la muestra en forma de picos cuya posición, anchura, área y subestructura permiten la potente caracterización arriba mencionada. La posición está asociada a la identidad de los diferentes grupos vecinos a los protones y se expresa como desplazamiento químico en ppm (partes por millón) respecto a la señal de un grupo de referencia.

- El área es proporcional al número de protones presentes en la muestra.
- El espectro de RMN se logra obtener, cuando la energía necesaria para invertir el protón es igual a la energía de radiación, produciendo de esta forma absorciones

en forma de señales, es decir, un espectro de RMN es una representación gráfica de la energía que es absorbida contra la fuerza del campo magnético.

- Se dice que existen absorciones a menores desplazamientos químicos cuando el espín se invierte con facilidad, lo cual implica baja energía del campo magnético, es decir, a la izquierda del espectro.
- Los mayores desplazamientos químicos se encuentran en la parte derecha del mismo e implica mayor energía para la inversión del protón.

Para poder hacer un análisis cuantitativo es un espectro de RMN es necesario utilizar una referencia, siendo esta el tetrametilsilano (TMS) que absorbe a la derecha del espectro a diferencia de la mayoría de las moléculas orgánicas.

La diferencia de posiciones entre el TMS y la de un protón es particular se denomina desplazamiento químico (δ) y se expresa en valores de δ que está dada en ppm de la radio-frecuencia aplicada, correspondiéndole el valor de 0 ppm al TMS. En la **tabla 5** presentó los desplazamientos químicos típicos de grupos contenidos en la estructura química de los bisfenoles empleados en este trabajo.

Tabla 5. Valores típicos de desplazamientos en RMN de ^1H y ^{13}C . (46, 47,48)

Tipo de protón	δ aproximada (ppm)	Tipo de carbono	δ aproximada (ppm)
R-CH ₃	0.9	Alquilo primario R-CH ₃	5 – 20
R-CH ₂ -O	3-5	Alquilo cuaternario R ₄ -C	35 – 45
-C \equiv C-H	2.5	Éter R-O-CH ₂ -R	50 – 90
Ph- H	6.5 - 8	Carbono aromático	100 – 150
Ar - OH	Variable 2- 5	R -C \equiv C-R	50 - 95

Espectros de RMN de polímeros ^(46, 48)

La técnica de RMN se utiliza como complementaria a la espectroscopía infrarroja y constituye actualmente una de las más útiles y empleadas para conocer la estructura de los compuestos orgánicos. Su papel en el campo de los polímeros se destaca especialmente por proporcionar datos sobre su constitución, organización y dinámica, que difícilmente podrían obtenerse por otros medios.

En el caso de los polímeros se pueden determinar su estructura química, la presencia de grupos terminales y posibles ramificaciones. La presencia de grupos terminales en el espectro se utiliza para determinar el peso molecular (M_n) de los polímeros. Por último, también resulta útil en el seguimiento de la degradación de polímeros. La aparición de nuevas señales o la disminución de la intensidad de otras existentes en el espectro inicial del polímero sirve para conocer el avance de la degradación.

2.11.3 Análisis térmico (TA) ^(14, 17)

El análisis térmico (**TA**) es un término que se usa frecuentemente para nombrar el método analítico que es un conjunto de técnicas cuyo objetivo es la determinación de la respuesta de un material a cambio térmicos programados o del tiempo. En el campo de los polímeros las técnicas más usuales son: análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

Análisis Termogravimétrico (TGA) ^(17, 49, 50)

En esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad

constante, o bien, variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, **dinámico** e **isotérmico**. También es posible medir el gradiente de la variación del peso con la temperatura o el tiempo, constituyendo el análisis térmico diferencial (DTA). El análisis de TGA representa una forma fácil y rápida de análisis de la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión del polímero.

2.11.4 Cromatografía de permeación en gel (GPC) ^(14, 17, 51)

Los polímeros no son especies químicas puras, porque no tienen un peso molecular, punto de fusión, etc. Son mezclas de especies, cada una con un peso molecular determinado (M_i) y por lo tanto, para caracterizar una muestra de polímero no podemos determinar su peso molecular, sino su distribución de pesos moleculares: la proporción (generalmente en peso, w_i) de cadenas de cada M_i que forma la mezcla. La distribución de pesos moleculares se obtiene por medio de la técnica GPC (gel permeation chromatography). Existen otros métodos de determinación de peso molecular las cuales se presentan en la **tabla 6**.

Tabla 6. Métodos de caracterización para la obtención de la masa molecular promedio ⁽⁵⁰⁾

Método de caracterización de la muestra polimérica	Tipo de valor	Rango de la masa molecular (g/mol)
Osmometría de membrana	Absoluto	$10^4 - 10^5$
Crioscopía	Absoluto	$< 10^4$
Ultracentrifugación	Absoluto	$10^3 - 10^7$
Dispersión de luz	Absoluto	$10^3 - 10^7$
Osmometría presión de vapor	Absoluto	$< 10^4$
Análisis de grupos terminales	Equivalentes químicos	$< 10^4$
Viscosimetría	Relativo	$10^2 - 10^7$
Cromatografía de permeación en gel (GPC)	Relativo	$10^2 - 10^7$

La **cromatografía de permeación en gel** técnica de separación que encontró gran aplicación en el campo de los polímeros. Actualmente es la técnica más utilizada para la separación de las moléculas de una muestra polimérica en función del tamaño molecular. Se produce como consecuencia de la diferente penetración de las macromoléculas a través de los poros de un gel dispuesto en el interior de una columna cromatográfica. Los materiales de relleno de la columna son principalmente poliestireno poroso (entrecruzado e hinchado) y vidrio poroso.

Los cromatógrafos utilizados son similares a los de HPLC, siendo la columna y el detector las partes más importantes del instrumento. Cuando una disolución polimérica, con diferentes tamaños moleculares es introducida en el interior de la columna cromatográfica tiene lugar un fraccionamiento en función de su tamaño molecular y de la distribución de tamaño de poro del gel polimérico. Las moléculas de mayor tamaño se arrastran con el disolvente, tardan menos tiempo en atravesar la columna y son las primeras en abandonarla, mientras que las de tamaño menor son retenidas durante un tiempo superior. A la salida de la columna se registra la variación entre el índice de refracción del disolvente puro y la fracción recogida. Para conocer los valores de los pesos moleculares se requiere un calibrado con patrones.⁽⁵¹⁾

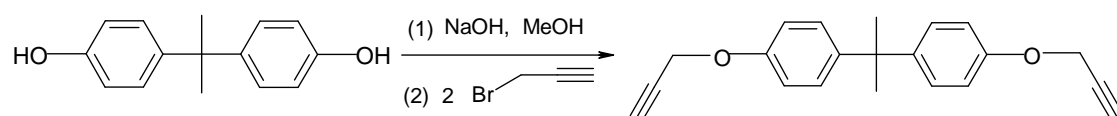


3 Esquema de síntesis

3.1 Ruta de síntesis

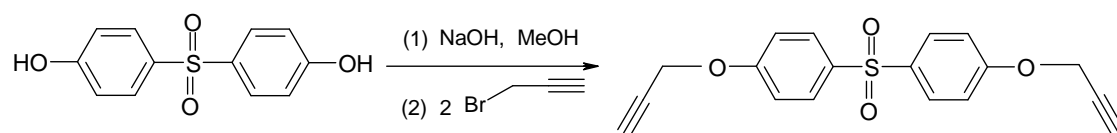
1) obtención de los monómeros bisacetilénicos por medio de la reacción de éteres de Williamson; 2) obtención de los copolímeros por acoplamiento oxidativo de monómeros bisacetilénicos en la modificación de Hay.

1)



Bisfenol-A dipropargiléter

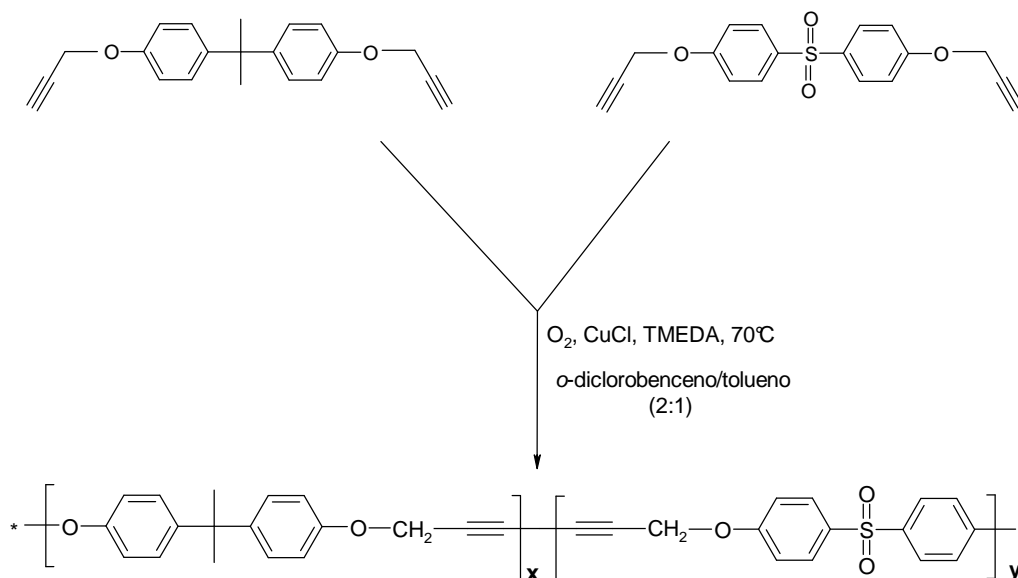
3a



Bisfenol sulfona dipropargiléter

3b

2)



4a, 4b y 4c



4 Procedimiento experimental

4.1 Instrumentación

La determinación de puntos de fusión se efectuó en un aparato Fisher-Johns y estos valores se reportan sin haber realizado una curva de calibración por lo cual los valores se reportan sin corrección.

Para el análisis de espectroscopía de infrarrojo se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instrument, Norwalk, CT) con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante. Ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Para el análisis de RMN se empleó un espectrómetro *Brucker Avance 400 operado a 400 MHz para ^1H , y a 100 MHz para $^{13}\text{C}\{1\text{H}\}$* , se utilizó CDCl_3 y DMSO-d_6 como disolventes, en todos los casos se empleo como estándar interno tetrametisilano (TMS). Ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Los análisis termogravimétricos (TGA) se efectuaron en atmosfera de nitrógeno, con un flujo de de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ y una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Usando un analizador del TA Instrument modelo Q50 (TA Instrument, New Castle, DE) con charolas de platino. Ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Los pesos moleculares se determinaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un cromatógrafo Waters 2695 ALLIANCE Separación Module, cuenta con un detector de índice de refracción integrado modelo Waters 2414, des-gasificador en línea y un banco de dos columnas Waters HPLC: HSPgel HR MB-L con un rango M_w de 5×10^2 a 7×10^5 y HSPgel HR MB-M con M_w de 1×10^3 a 4×10^6 . Se utilizó tetrahidrofurano (THF) como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5 mL/min y una temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Se realizo una curva de calibración a las condiciones anteriormente descritas utilizando 18 estándares de poliestireno. Ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

4.2 Reactivos y disolventes

Para la realización de este trabajo, todos los reactivos se adquirieron comercialmente y se usaron sin previa purificación.

Síntesis de monómeros:

4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano (Bisfenol-A), 97% (Aldrich)

4,4'-dihidroxidifenil-sulfona 98% (Aldrich)

Bromuro de propargilo ($\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) 80% en solución con tolueno (Aldrich)

Hidróxido de sodio 98.1% (NaOH) grado analítico (Mallinckrodt)

Alcohol metílico (metanol) 99.9% (JT Baker)

Tolueno 99.9% (JT Baker)

Síntesis de los polímeros:

1,2-diclorobenceno, 99%, grado HPLC (Aldrich)

Tolueno 99.9% (JT Baker)

Cloruro de cobre(I) (CuCl) 97% (Aldrich)

N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) 98% (Aldrich)

Ácido clorhídrico (HCl) 99% (JT Baker)

Cloruro de metileno (CH_2Cl_2) 99.9% (JT Baker)

N,N-dimetilformamida, anhidra, (DMF), 99.8% (Aldrich)

Alcohol metílico (metanol) 99.9% (JT Baker)

4.3 Descripción general de síntesis

Se sintetizaron copolímeros que contienen grupos diacetilénicos en la cadena principal. Los monómeros se sintetizaron a partir de 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano (Bisfenol-A), y 4,4'-dihidroxidifenil-sulfona, a los cuales se cambiaron los grupos hidroxilo por grupos acetilénicos mediante una reacción de éteres de Williamson⁽¹³⁾ para obtener los correspondientes fenil-éteres propargílicos, a los cuales se les llamo precursores ó monómeros.

En la **Figura 24** se muestra la ruta de síntesis general para los precursores. Los monómeros se polimerizaron mediante una reacción de acoplamiento oxidativo de los monómeros bisacetilénicos a través de la reacción de *Glaser* en la modificación de *Hay*. Esta reacción ha sido descrita con anterioridad en la literatura^(2,7).

4.4 Esquema general de síntesis de los monomeros bisacetilénicos

La síntesis de los monómeros bisacetilénicos **Figura 24** se realizó por medio de una reacción de fenil éteres de Williamson (**3**), entre (**1**) y bromuro de propargilo (**2**) en condiciones alcalinas con NaOH de acuerdo al método descrito en la literatura^(2,7).

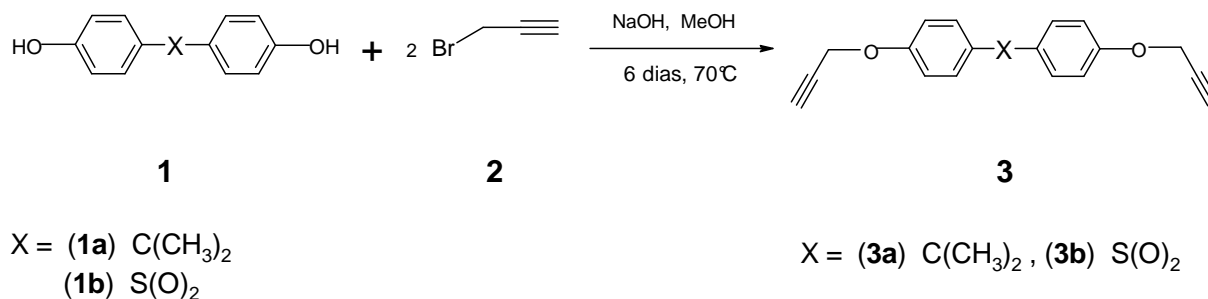


Figura 24. Esquema de obtención de precursores.

4.4.1 Síntesis de 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano. (3a)

El **4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano** fue obtenido de acuerdo al esquema de reacción de la **Figura 25**. Por medio de una síntesis de éteres de Williamson entre el bisfenol-A (**1a**) y el bromuro de propargilo (**2**) en condiciones alcalinas con NaOH en metanol (7).

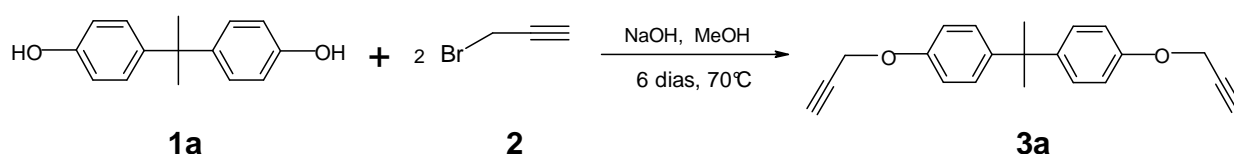


Figura 25. Síntesis de monómero Bisfenol-A bisacetilénico **3a**.

En un matraz bola de 250 ml con agitación magnética se disolvieron 10 g (0.0438 mol) de 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano en 50 ml de metanol, posteriormente se agregó una solución de NaOH 3.5 g (0.0875 mol) en 100 ml de metanol; la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 30 minutos, y posteriormente se agregaron 10.7 ml (0.12 mol; se hace una corrección por pureza 80% y exceso 10%) de bromuro de propargilo en solución de tolueno al 80%. El sistema de reacción se deja en reflujo, a 70°C durante 6 días. Inicialmente la apariencia de la reacción era una solución transparente, con el tiempo fue formando un precipitado blanco. La reacción se monitoreo por cromatografía de capa fina (CCF) usando como eluyente hexano/acetato de etilo (60:40).

El sólido formado se filtró y las aguas madres se concentraron en un rotaevaporador obteniendo de éste otro sólido amarillento. Ambos sólidos recuperados fueron lavados con agua para eliminar la sal formada y después con metanol limpio para eliminar el bromuro de propargilo remanente. Se purificó dos veces por recristalización en metanol y carbón activado obteniendo cristales blancos correspondientes al 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano (**3a**) con un 89% de rendimiento, cuyo punto de fusión fue de 78-80 °C. El monómero es soluble en acetona, tolueno, acetato de etilo.

4.4.2 Síntesis 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona (3b)

La **4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona** fue obtenida de acuerdo al esquema de reacción de la **Figura 26**. Por medio de una síntesis de éteres de Williamson entre la 4,4'-dihidroxi-difenil-sulfona (**1b**) y el bromuro de propargilo (**2**) en condiciones alcalinas con NaOH en metanol ⁽⁷⁾.

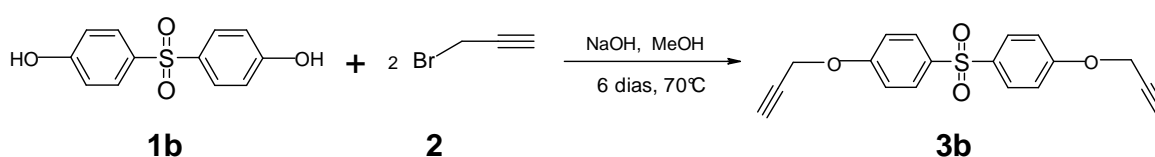


Figura 26. Síntesis del monómero Bisfenol sulfona bisacetilénico **3b**.

En un matraz bola de 250 ml con agitación magnética se disolvieron 10 g (0.039 mol) de la 4,4'-dihidroxi-difenil-sulfona en 50 ml de metanol, posteriormente se agregó una solución de NaOH 3.2 g (0.080 mol) en 100 ml de metanol; la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 30 minutos, y posteriormente se agregaron 9.8 ml (0.11 mol; se hace una corrección por pureza 80% y exceso 10%) de bromuro de propargilo en solución de tolueno al 80%. El sistema de reacción se deja a reflujo a 70°C durante 6 días. Al inicio de la reacción su apariencia era una solución transparente que con el tiempo fue formando un precipitado blanco. La reacción se monitoreo por cromatografía de capa fina (CCF) usando como eluyente hexano/acetato de etilo (50:50). El sólido formado se filtro y las aguas madres se concentraron en un rotaevaporador, obteniendo de éste otro sólido amarillento. Ambos sólidos recuperados fueron lavados con agua para eliminar la sal formada y después con metanol limpio para eliminar el bromuro de propargilo remanente.

Se purificó dos veces por recristalización en tolueno y carbón activado, obteniendo cristales blancos nacarados de aspecto pastoso correspondiente a la 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona (**3b**) con un 85 % de rendimiento, cuyo punto de fusión fue de 190-191°C. El monómero es soluble en acetona y DMS O.

4.5 Esquema de síntesis de los copolímeros vía acoplamiento oxidativo

La polimerización ocurre mediante acoplamiento oxidativo de los monómeros **3a** y **3b** respectivamente. En la **Figura 27** se describen las condiciones utilizadas de manera general para la síntesis de todos los copolímeros.

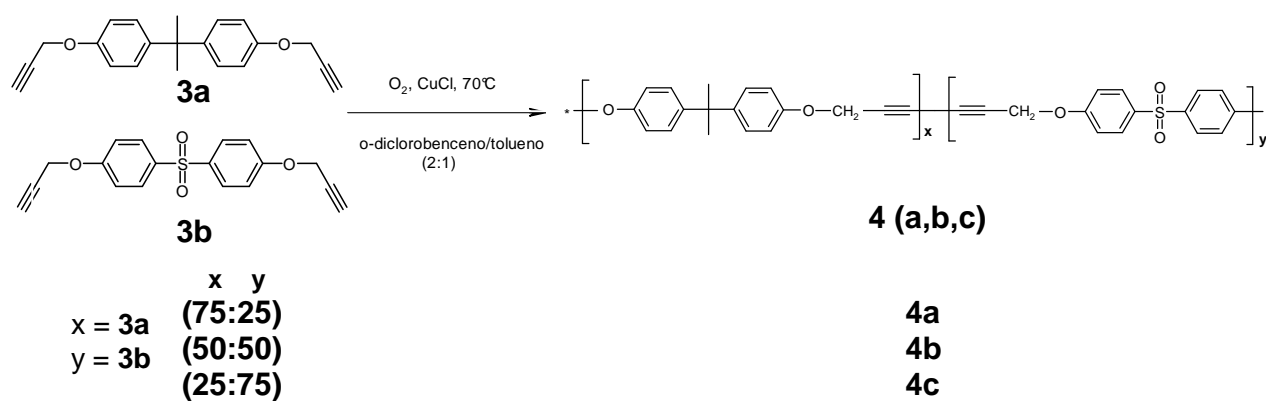


Figura 27. Esquema de obtención de copolímeros en distintas proporciones.

Se sintetizaron tres copolímeros (**4a**, **4b** y **4c**) a partir de los monómeros **3a** y **3b** variando la composición molar en porcentaje de los precursores utilizando las siguientes proporciones de **3a** y **3b**: 75:25, 50:50 y 25:75 respectivamente.

4.5.1 Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) 4a, proporción 75:25.

El poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) (4a) fue obtenido según la Figura 27. En un matraz bola de 50 ml con agitación magnética se disolvieron 1.47g (4.84 mmol) de 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano y 0.53 g (1.61 mmol) de, 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona en una mezcla de 14 ml de *o*-diclorobenceno y 7 ml de tolueno, posteriormente se adicionaron 0.04g (0.4 mmol) de CuCl y 10 gotas de tetrametiletiléndiamina (TMEDA). La mezcla se mantuvo bajo burbujeo constante de oxígeno y temperatura constante de 70 °C, hasta que la disolución se tornó viscosa, lo cual ocurrió en un periodo de dos hora y media, el color final de la mezcla de reacción es turquesa intenso.

La mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente, y vertida sobre una solución metanólica ácida (5 gotas HCl) para su purificación, en donde precipitó un sólido verde-azul, el sólido obtenido se seco en alto vacío y se purificó por disolución reprecipitación en CHCl₃ MeOH respectivamente, repetidas veces hasta que perdió la coloración verdosa, quedando un sólido blanco. Ya purificado el copolímero se disolvió en CHCl₃ para su almacenamiento.

4.5.2 Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) 4b, proporción 50:50

El poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) (4b) fue obtenido según la **Figura 27**. En un matraz bola de 50 ml con agitación magnética se disolvieron 0.99 g (3.23 mmol) de 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano y 1.05 g (3.23 mmol) de 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona.

Se siguió el mismo procedimiento antes descrito, la única modificación que se realizó fue, la adición de N,N'-dimetilformamida (DMF) hasta disolver por completo los monómeros (aproximadamente medio mililitro). El proceso de purificación es el mismo ya descrito.

4.5.3 Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) 4c, proporción 25:75

El poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) (4c) fue obtenido según la **Figura 27**. En un matraz bola de 50 ml con agitación magnética se disolvieron 0.49 g (1.61 mmol) de 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano y 1.58 g (4.85 mmol) de 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona.

Se siguió el mismo procedimiento antes descrito, la única modificación que se realizó fue, la adición de N,N'-dimetilformamida (DMF) hasta disolver por completo los monómeros (aproximadamente un mililitro). El proceso de purificación es el mismo ya descrito.



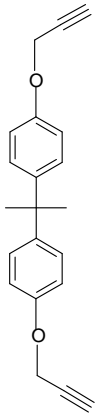
5 Resultados y discusión

5.1 Síntesis de 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano (3a).

5.1.1 Propiedades físicas de 3a

El monómero **3a** fue sintetizado como se describió con anterioridad, en la **tabla 7** se presentan las propiedades físicas de **3a**.

Tabla 7. Propiedades físicas de **3a**

Estructura	Propiedades físicas	
	Rendimiento de la reacción	89%
	Purificación	Recristalización en metanol
	Apariencia física	Cristales blancos
	Punto de fusión	78-80 °C
	Solubilidad	Acetona, tolueno, acetato de etilo

5.1.2 Caracterización espectroscópica del 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano. (3a)

FT IR

En la **tabla 8** se muestran las bandas de absorción del espectro FT IR del compuesto 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano. En la **Figura 28** se muestra el espectro de FT IR de **3a**, en donde es clara la desaparición de la banda de absorción del grupo fenol (característica), en su lugar aparece la banda de absorción del acetileno terminal ($\text{-C}\equiv\text{H}$) en 3275 cm^{-1} y ($\text{-C}\equiv\text{C-}$) en 2118 cm^{-1} ambas características también; otra banda de importancia es la del grupo éter la cual es intensa y aparece en 1216 cm^{-1} , 1106 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} .

Tabla 8. Bandas de absorción características de **3b**.

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})
$\text{-C}\equiv\text{H}$ (terminal)	3275
$\text{-C}\equiv\text{C-}$ acetileno	2118
$\text{-C}_{(\text{ar})}\text{-O-C}_{(\text{al})}$ fuerte	1216
$\text{-C}_{(\text{ar})}\text{-O-C}_{(\text{al})}$ media	1106
$\text{R-C}(\text{CH}_3)_2\text{-R}$	1181
-C-O-	1020

A continuación se presenta el espectro FT IR del compuesto **3a**, se destacan las principales bandas de absorción de los grupos contenidos en dicho compuesto.

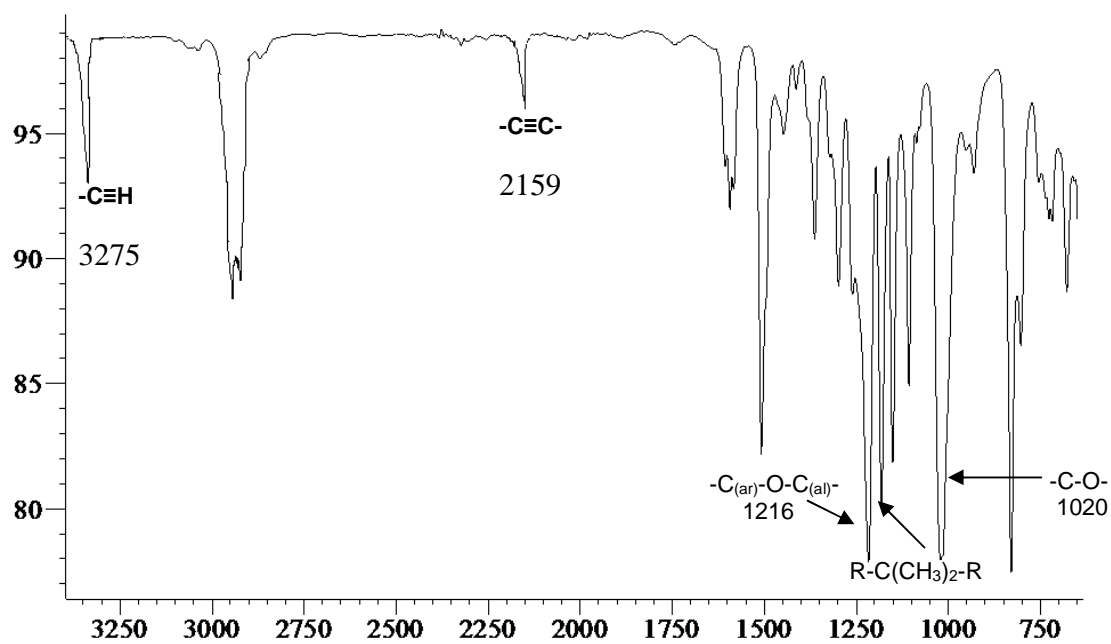


Figura 28. Espectro FTIR- ATR del compuesto **3a**.

Resonancia magnética nuclear de ^1H .

En la **Figura 29** se muestra el espectro de ^1H -RMN del monómero **3a** en donde se observa fácilmente un singulete en 1.63 ppm correspondiente a los protones alifáticos **H1**, un doblete en 4.7 ppm de los protones base de oxígeno **H7** y los dobletes centrados en 6.83 y 7.14 que pertenecen a los protones aromáticos **H5** y **H4** respectivamente, por último una señal característica del sistema que es el triplete en 2.52 ppm correspondiente al protón del acetileno **H9**, acoplado a través de la triple ligadura a tres enlaces de distancia a los hidrógenos **H7** del metileno.

En la **tabla 9** se resumen los desplazamientos químicos de los hidrógenos de **3a**.

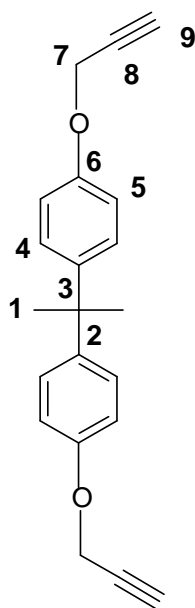


Tabla 9. Desplazamientos químicos de protones característicos para **3a**.

Átomo	Multiplicidad	Integración	δ (ppm)
1	singulete	6	1.66
4	doblete	4	7.14
5	doblete	4	6.83
7	doblete	4	4.68
9	triplete	2	2.53

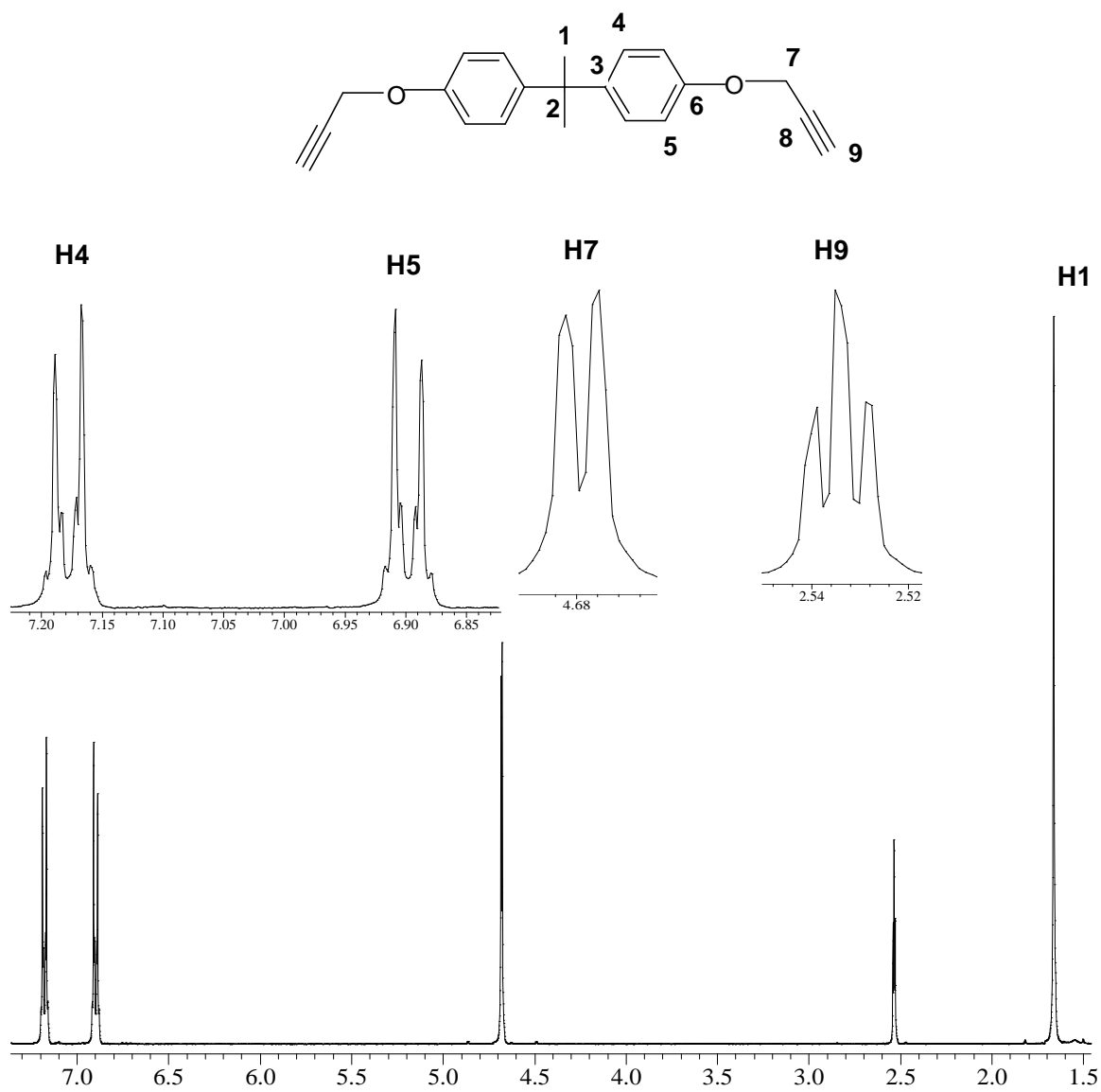


Figura 29 .RMN ^1H en CDCl_3 , a 25 $^\circ\text{C}$, 400 MHz; del compuesto **3a**

Resonancia magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

En la **Figura 30** se muestra el espectro de ^{13}C -RMN del monómero **3a**, las señales más importantes que se observan son las correspondientes a los carbonos acetilénicos **C9** y **C8**, las cuales aparecen en 75.4 y 78.8 ppm respectivamente, las cuales indican que se obtuvo el compuesto deseado. En la **tabla 10** se resumen los desplazamientos químicos de los carbonos de **3a**.

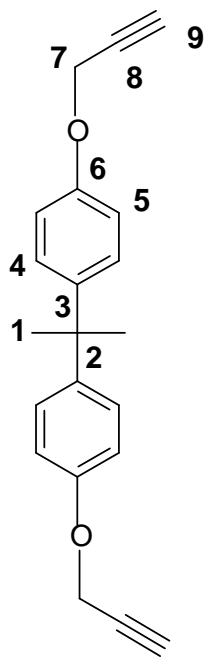


Tabla 10. Desplazamientos químicos de carbonos característicos para **3a**.

Átomo	δ (ppm)
1	31
2	41.8
3	143.9
4	127.8
5	114.2
6	155.4
7	56.2
8	78.8
9	75.4

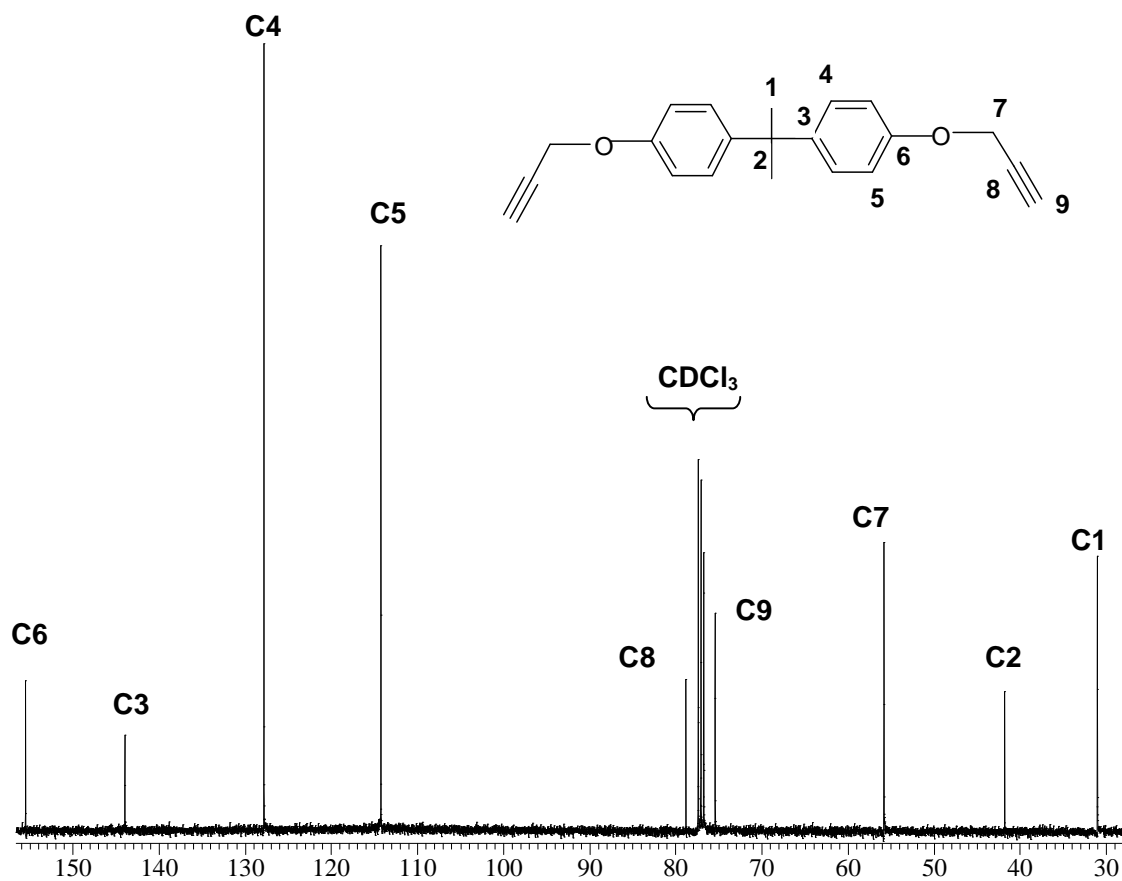


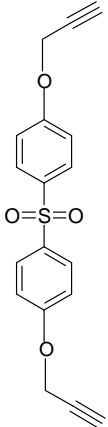
Figura 30. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del compuesto **3a** .

5.2 Síntesis de 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona. (3b)

5.2.1 Propiedades físicas.

El monómero **3b** fue sintetizado como se describió con anterioridad, en la **tabla 11** se presentan las propiedades físicas de **3b**.

Tabla 11. Propiedades físicas de **3b**

Estructura	Propiedades físicas	
	Rendimiento de la reacción	85 %
	Purificación	Recristalización en tolueno
	Apariencia física	Cristales en forma de aguja blancos nacarados
	Punto de fusión	190 -191°C
	Solubilidad	Acetona, DMSO y tolueno (parcialmente)

5.2.2 Caracterización espectroscópica de la 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona (3b)

FT IR

En la **tabla 12** se muestran las bandas de absorción del espectro FT IR del compuesto 4,4'-dipropargiloxidifenilsulfona. En la **Figura 31** se muestra el espectro de FT IR de **3b**, en donde es clara la desaparición de la banda de absorción del grupo fenol (característica), en su lugar aparece la banda de absorción del acetileno terminal ($\text{-C}\equiv\text{H}$) en 3280 cm^{-1} y ($\text{-C}\equiv\text{C-}$) en 2120 cm^{-1} ambas características también; otra banda de importancia es la del grupo éter la cual es intensa y aparece en 1239 cm^{-1} y 1104 cm^{-1} y 1014 cm^{-1} .

Tabla 12. Bandas de absorción características de **3b**.

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})
$\text{-C}\equiv\text{H}$ (terminal)	3280
$\text{-C}\equiv\text{C-}$ acetileno	2120
$\text{-C}_{(\text{ar})}\text{-O-C}_{(\text{al})}$ fuerte	1239
$\text{-C}_{(\text{ar})}\text{-O-C}_{(\text{al})}$ media	1104
$\text{R-S(O)}_2\text{-R}$	1311 y 1141
-C-O-	1014

A continuación se presenta el espectro FT IR del compuesto **3b**, se destacan las principales bandas de absorción de los grupos contenidos en dicho compuesto.

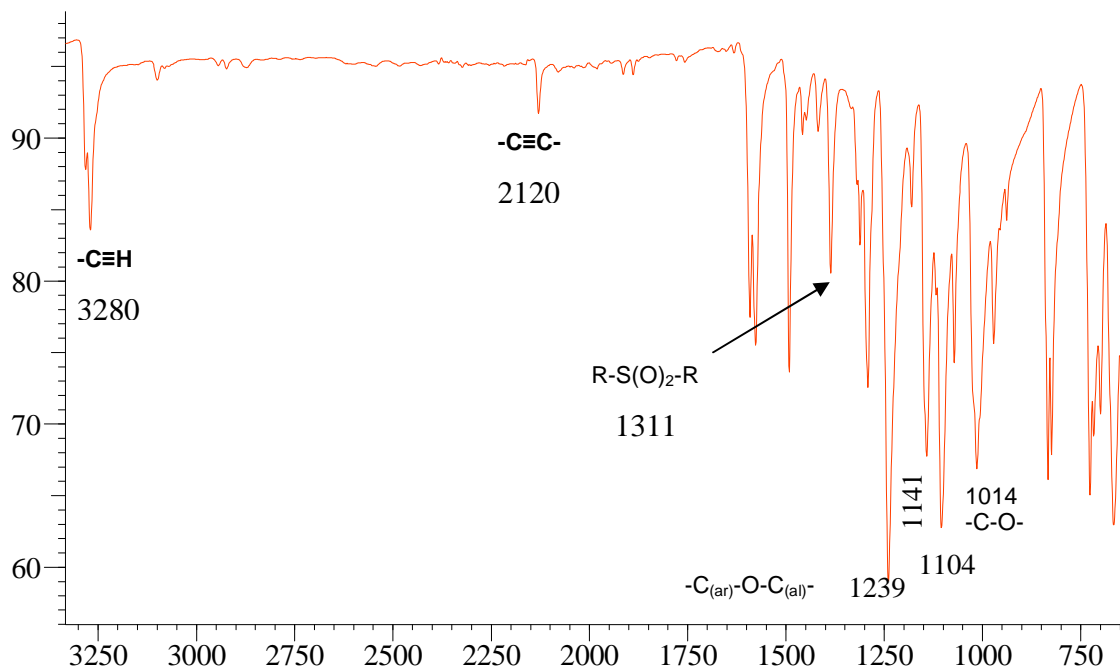


Figura 31. Espectro FTIR-ATR del compuesto **3b**.

Resonancia magnética nuclear de ^1H .

En la **Figura 32** se muestra el espectro de ^1H -RMN donde se observa fácilmente, dos dobletes centrados en 7.8 y 7.1 ppm que pertenecen a los protones aromáticos **H15** y **H14** respectivamente por último una señal característica del sistema que es el triplete en 3.6 ppm correspondiente al protón del acetileno terminal **H10**, la señal se acopla a través de la triple ligadura a tres enlaces de distancia a los hidrógenos del metileno vecino **H12**. En el mismo espectro aparece un doblete en 4.8 ppm, correspondiente a los **H12** vecino al átomo de oxígeno que se acopla a **H10**.

En la **tabla 13** se resumen los desplazamientos químicos de los hidrógenos de **3b**.

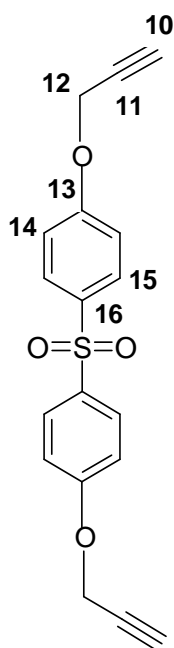


Tabla 13. Desplazamientos químicos de protones característicos para **3b**.

Átomo	Multiplicidad	Integración	δ (ppm)
10	triplete	2	3.6
12	doblete	4	4.9
14	doblete	4	7.1
15	doblete	4	7.8

A continuación se presenta el espectro de ^1H -RMN del compuesto **3b**.

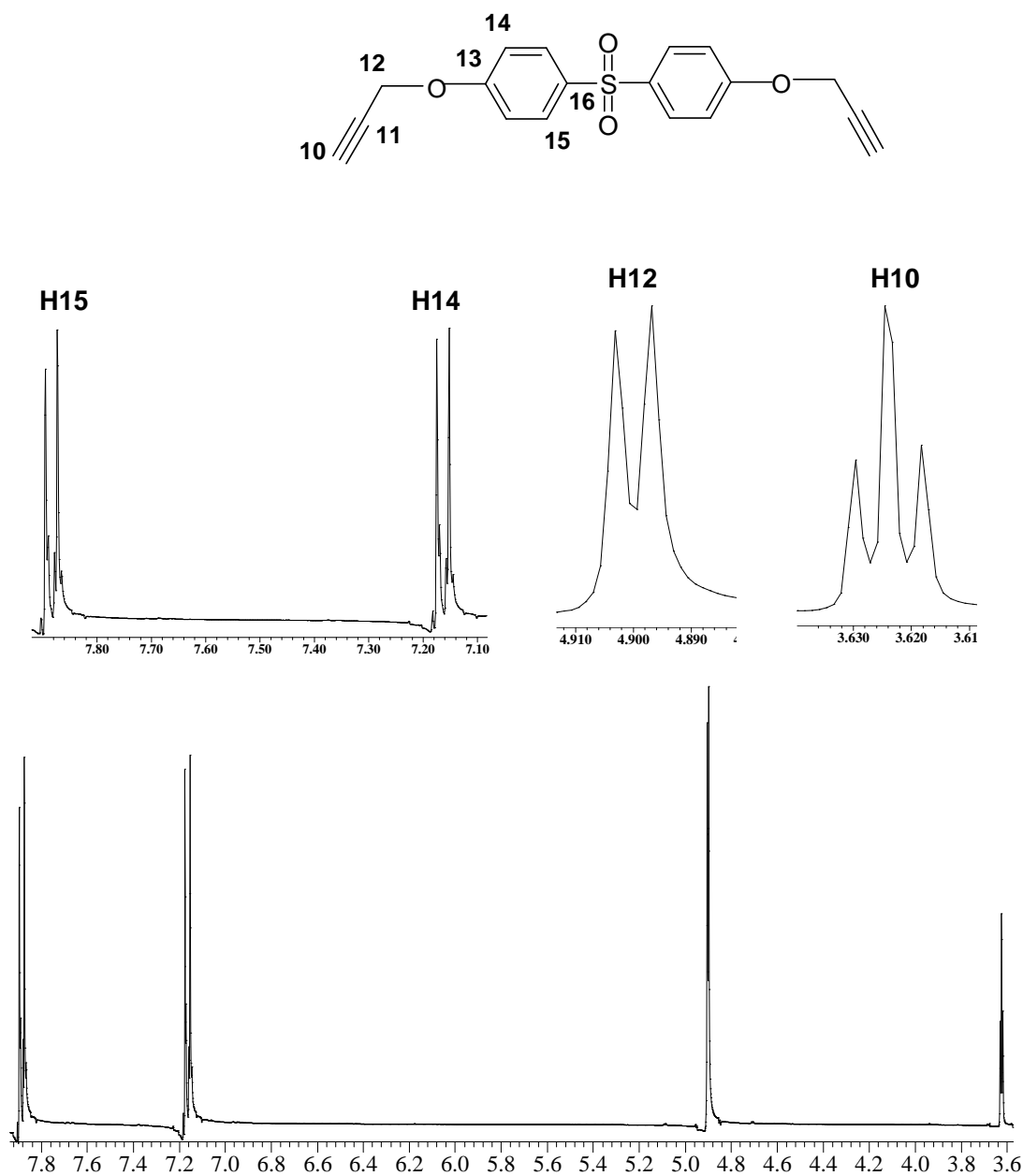


Figura 32. RMN ^1H en CDCl_3 , a 25 $^\circ\text{C}$, 400 MHz; del compuesto **3b**.

Resonancia magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

En la **Figura 33** se muestra la resonancia de carbono del monómero **3b**. Las señales más importantes que se observan son las correspondientes a los carbonos acetilénicos **C10** y **C11**, las cuales aparecen en 78.8 y 79.4 ppm respectivamente con lo cual se asegura la obtención del producto deseado.

En la **tabla 14** se presentan los desplazamientos químicos de los carbonos de **3b**.

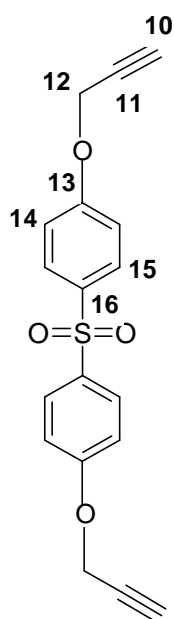


Tabla 14. Desplazamientos químicos de carbonos característicos para **3b**.

Átomo	δ (ppm)
10	78.8
11	79.4
12	56.4
13	161.2
14	116.1
15	129.7
16	134.5

A continuación se presenta el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **3b**.

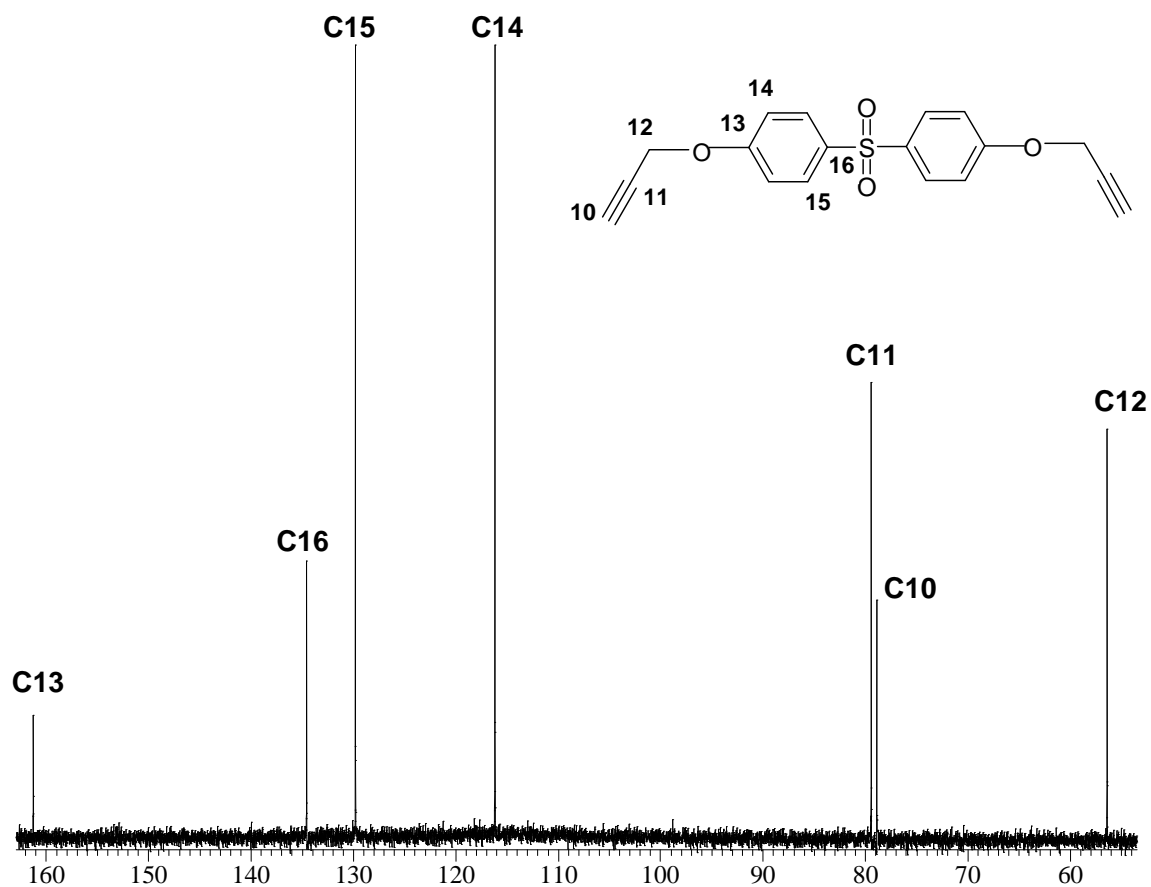


Figura 33. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 , a 25 °C, 100 MHz; del compuesto **3b**.

5.3 Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) **4a** , proporción 75:25.

Esta reacción ha sido descrita previamente en la literatura⁴⁴ utilizando *o*-diclorobenceno como disolvente, no obstante en este trabajo se empleo una mezcla de *o*-diclorobenceno/tolueno (2:1) para efectuar el acoplamiento oxidativo, porque se encontró que utilizando esta mezcla, se obtienen polímeros de alto peso molecular (alrededor de 70,000 Da), lo cual hace que este tipo de nuevos materiales puedan tener aplicaciones como posibles membranas en la permeación de gases.

Las unidades diacetilénicas contenidas en la cadena principal del copolímero requieren muy poca energía para entrecruzarse térmicamente o por efecto de la radiación solar. El copolímero **4a** es un sólido blanco soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, adquiere una tonalidad amarillenta al entrecruzarse haciéndose insoluble, esto ocurre después de que el polímero es expuesto al medio en estado sólido; para evitar esto se decidió almacenar los diferentes copolímeros en solución de cloroformo en frascos de color ámbar.

El análisis por GPC del polímero **4a** presenta un peso molecular promedio, M_n , de 69,800 Da y un índice de polidispersidad (PDI) de 1.135, este último valor se utiliza para darnos una idea de la heterogeneidad de la distribución de la masa molecular de las diferentes cadenas del polímero, mientras este valor se acerque más a uno más homogéneas en tamaño son las cadenas del polímero en estudio.

El análisis por TGA del copolímero obtenido presentó una temperatura de descomposición al diez por ciento ($T_{10\%}$) de 340°C, lo cual me indica la temperatura máxima a la que este material puede operar antes de degradarse en un diez por ciento.

5.3.1 Caracterización espectroscópica de 4a.

FT IR

En la **tabla 15** se muestran las bandas de absorción características del espectro FT IR del compuesto **4a**. En este espectro **Figura 34** es claro la desaparición de la banda de absorción del hidrógeno del acetileno terminal ($\text{-C}\equiv\text{H}$) en 3280 cm^{-1} , en su lugar aparece la banda de absorción del diacetileno ($\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-}$) en 2161 y 2117 cm^{-1} ; las demás bandas se conservan, lo que quiere decir que la polimerización por acoplamiento oxidativo se llevo a cabo exitosamente.

Tabla 15. Bandas de absorción características de **4a**.

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})
$\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-}$	2161, 2117
$\text{-CH}_2\text{-}$	2971
$\text{-CH}_3\text{-}$	2879
$\text{-C(CH}_3)_2\text{-}$	1181
$\text{-C}_{(\text{ar})}\text{-O-C}_{(\text{al})}\text{-}$ (fuerte)	1220
$\text{-C}_{(\text{ar})}\text{-O-C}_{(\text{al})}\text{-}$ (media)	1104
$\text{R-S(O)}_2\text{-R}$	1311 y 1141
-C-O-	1018

A continuación se presenta el espectro FT IR del compuesto **4a** cabe señalar la ausencia de la banda de absorción de acetileno terminal ($\text{-C}\equiv\text{H}$) en 3280 cm^{-1} .

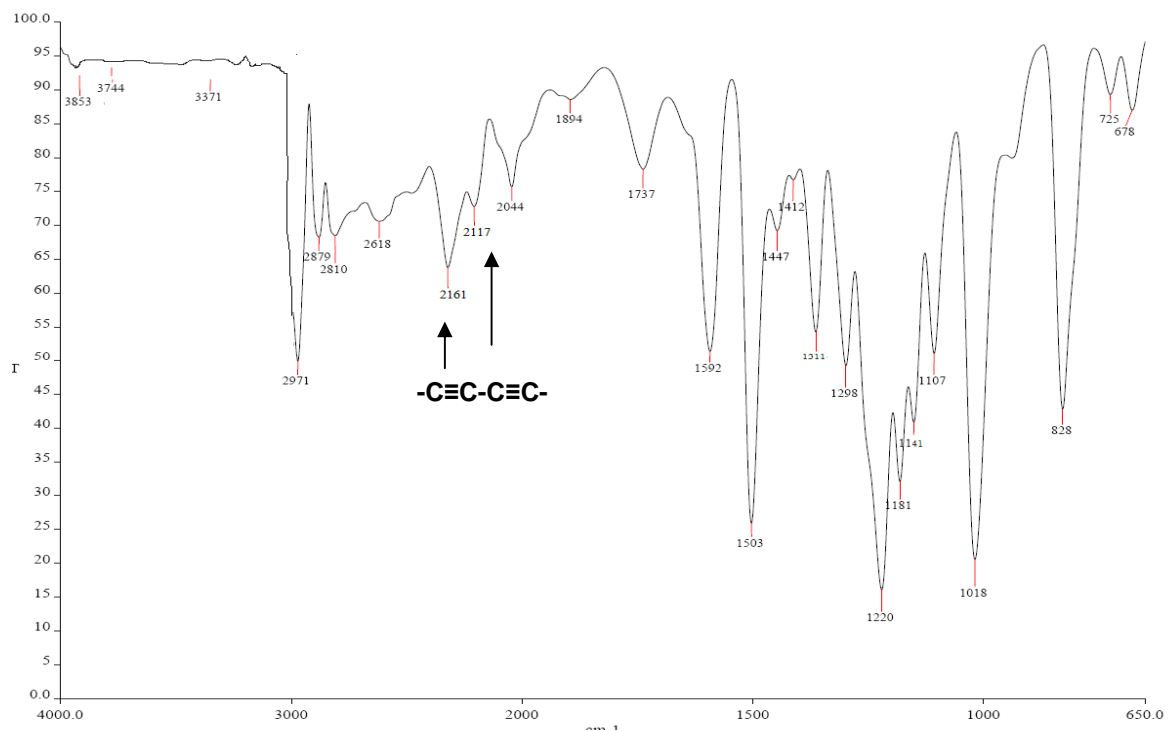


Figura 34. Espectro FTIR-ATR del copolímero **4a**.

Resonancia magnética nuclear de ^1H .

En la **Figura 35** se muestra el ^1H -RMN del copolímero **4a**. Una de las señales más importantes que permitirá identificar si la polimerización se efectuó, es la señal que corresponde al protón acetilénico terminal que desaparece después de la polimerización (tripleto en 2.53 ppm que se acopla al CH_2 a tres enlaces de distancia).

En lo que concierne a las demás señales, estas se conservan sin cambio aparente, se observan fácilmente, los dos dobletes centrados en 7.86 y 7.0 ppm que pertenecen a los protones aromáticos **H15** y **H14** respectivamente, un singulete en 4.7 ppm correspondiente a los protones del metileno **H12** (de menor intensidad), se observan también los dos dobletes centrados en 7.1 y 6.8 ppm que pertenecen a los protones aromáticos **H4** y **H5** respectivamente, un singulete en 4.7 ppm correspondiente a los protones del metileno **H7** (de mayor intensidad) y por último un singulete en 1.6 ppm el cual corresponde al los protones de los metilos **H1**.

En la **tabla 16** se resumen los desplazamientos químicos de los hidrógenos de **4a**.

Tabla 16. Desplazamientos químicos de protones característicos para **4a**.

Átomo	Multiplicidad	δ (ppm)
1	singulete	1.6
4	dobleto	7.1
5	dobleto	6.8
7	singulete	4.7
12	singulete	4.7
14	dobleto	7.0
15	dobleto	7.86

En la **Figura 35** se observan una señales de mayor intensidad unas que otras, esto es por que en el copolímero **4a** se encuentra en mayor proporción molar el monómero **3a** que el **3b** (75:25) respectivamente.

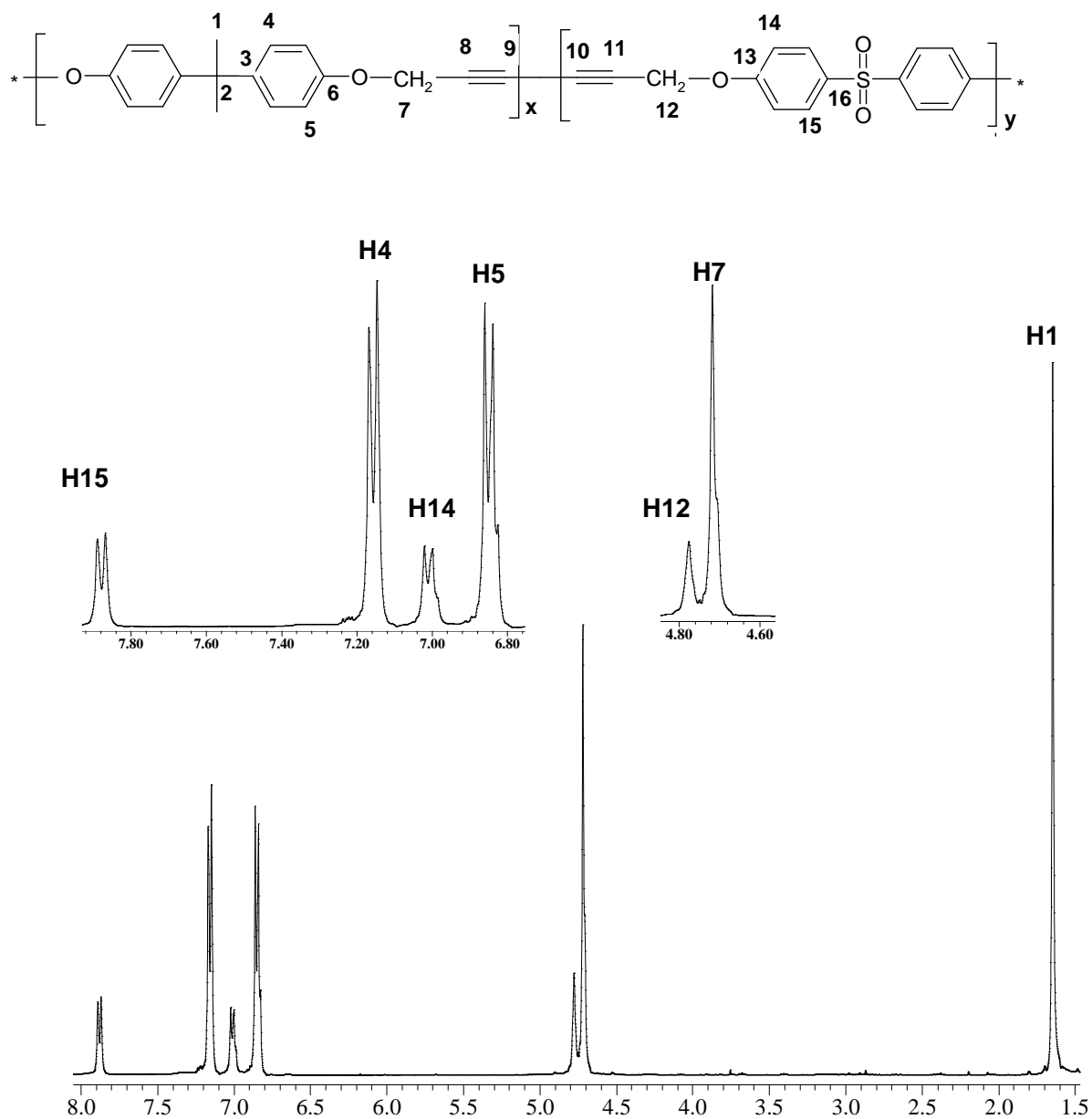


Figura 35 .RMN ^1H en CDCl_3 , a 25 $^\circ\text{C}$, 400 MHz; del copolímero **4a**.

Resonancia magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

En la **Figura 36** se muestra el espectro de RMN ^{13}C del copolímero **4a**, en donde las señales más importantes que se observan son las correspondientes a los carbonos acetilénicos **C8**, **C9**, **C10** y **C11** las cuales aparecen en 74.8, 70.9, 70.7 y 75.9 ppm respectivamente con lo cual se afirma que se llevo a cabo el acoplamiento oxidativo de **3a** y **3b**. En cuanto a las demás señales de carbono estas se conservan sin cambio alguno, en la **tabla 17** se resumen los desplazamientos químicos del copolímero **4a**.

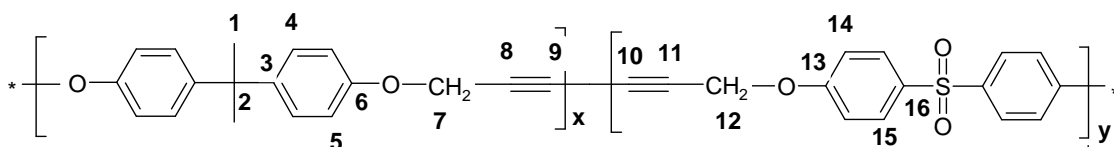


Tabla 17. Desplazamientos químicos de carbonos característicos para **4a**.

Átomo	δ (ppm)	Átomo	δ (ppm)
1	30.9	9	70.9
2	41.8	10	70.7
3	144.1	11	75.9
4	127.8	12	56.3
5	114.2	13	160.8
6	155.3	14	115.3
7	56.2	15	129.6
8	74.8	16	134.8

A continuación se presenta el espectro de RMN ^{13}C del compuesto **4a** **Figura 36** y una ampliación **Figura 37** de este mismo espectro.

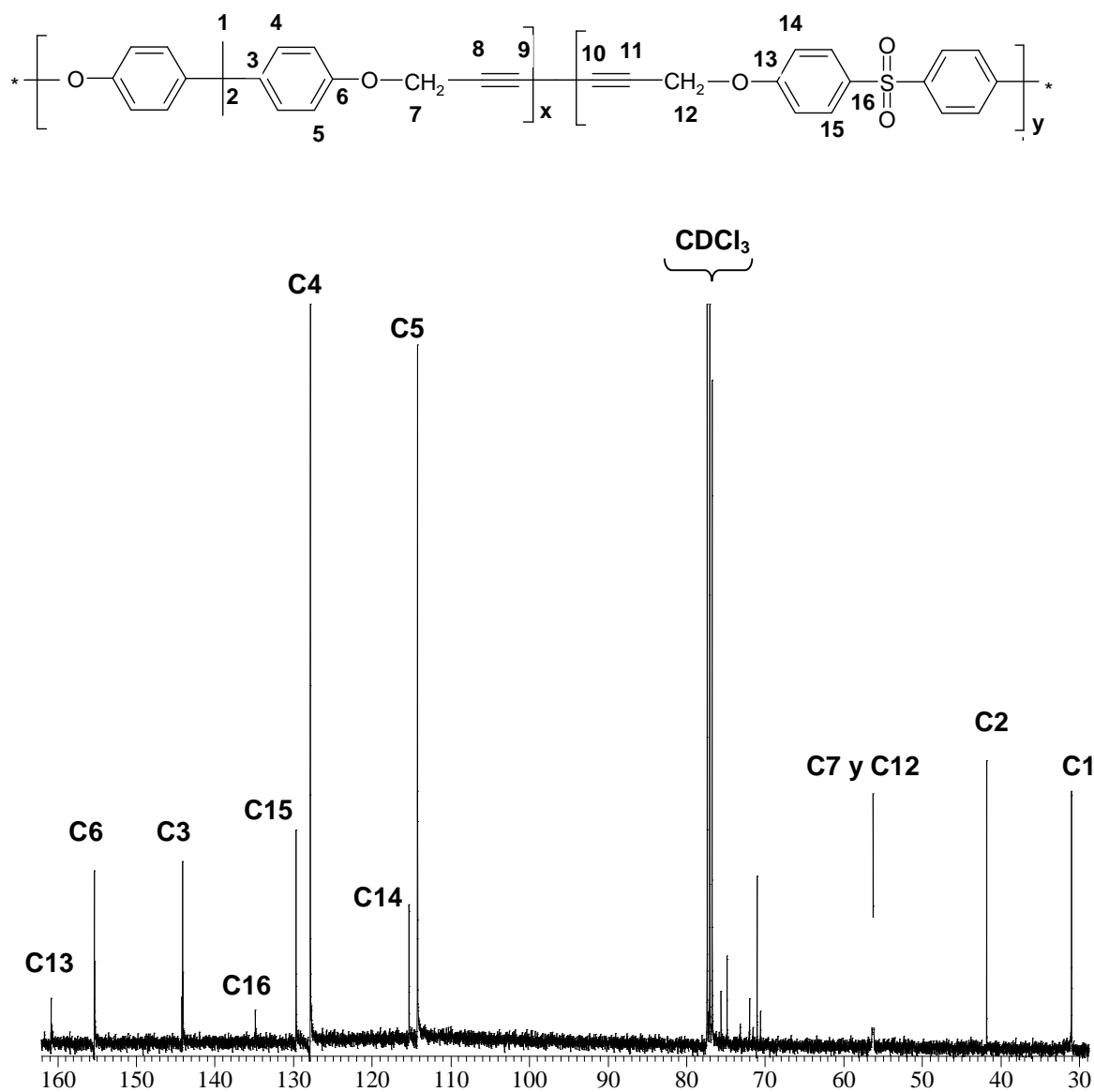


Figura 36. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 $^\circ\text{C}$, 100 MHz; del compuesto **4a**.

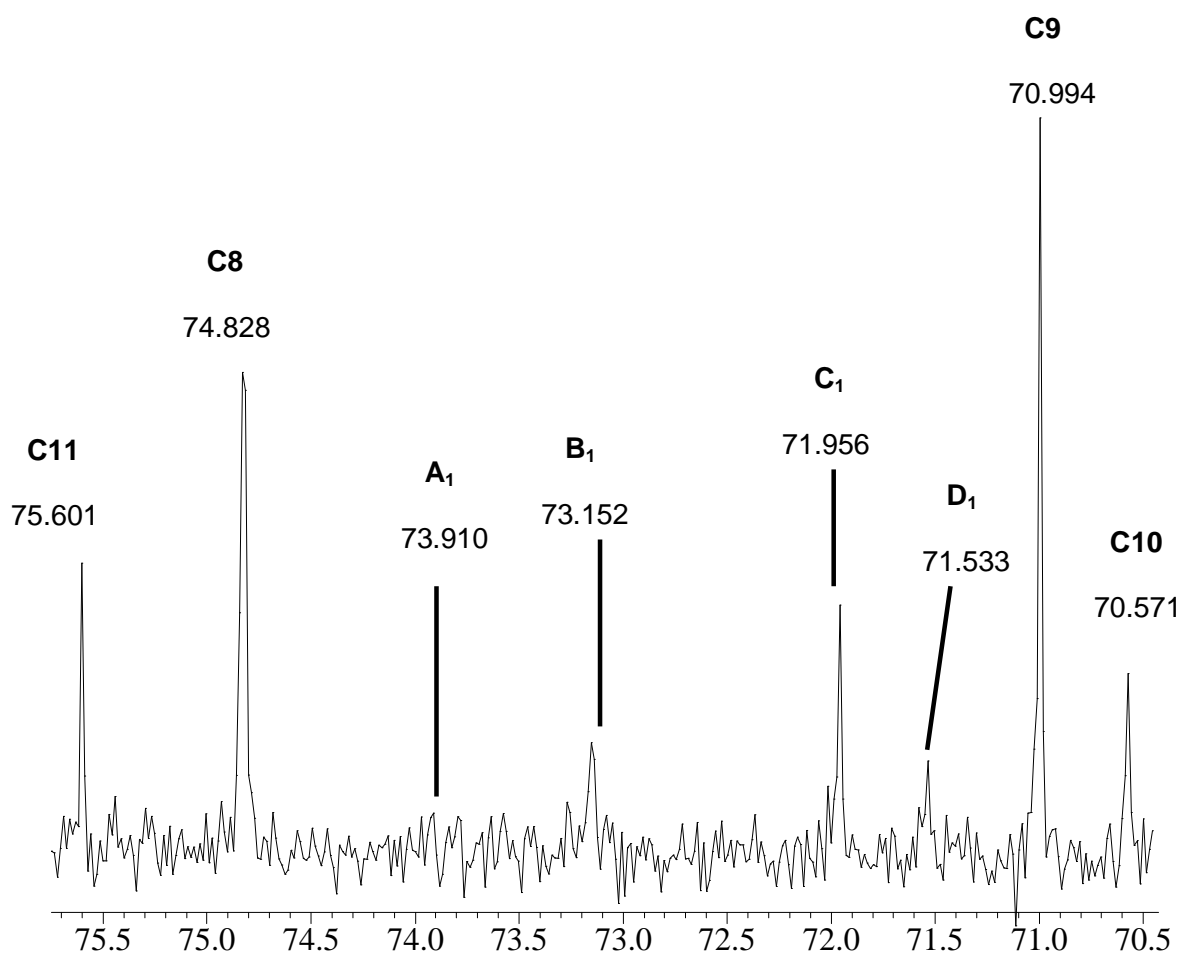


Figura 37. Ampliación de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 100 MHz ; del copolímero **4a**.

En la **Figura 37** compuesto **4a** presenta 8 señales diferentes, 4 de las cuales ya se han elucidado, y las cuatro restantes denominadas como **A₁**, **B₁**, **C₁** y **D₁** que corresponden a las posibles conformaciones que adoptan **3a** y **3b** en una cadena del copolímero, lo cual será discutido en la sección de conformaciones de copolímeros.

5.4 Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) **4b**, proporción 50:50.

El análisis por GPC del polímero **4b** muestra presenta un peso molecular promedio, M_n , 73,000 Da y un índice de polidispersidad (PDI) de 1.365, lo que nos indica que la distribución en el tamaño de las cadenas poliméricas es homogéneo.

El análisis por TGA del polímero obtenido presentó una temperatura de descomposición al diez por ciento ($T_{10\%}$) de 338°C, lo cual me indica la temperatura máxima a la que este material puede operar antes de descomponerse en un diez por ciento.

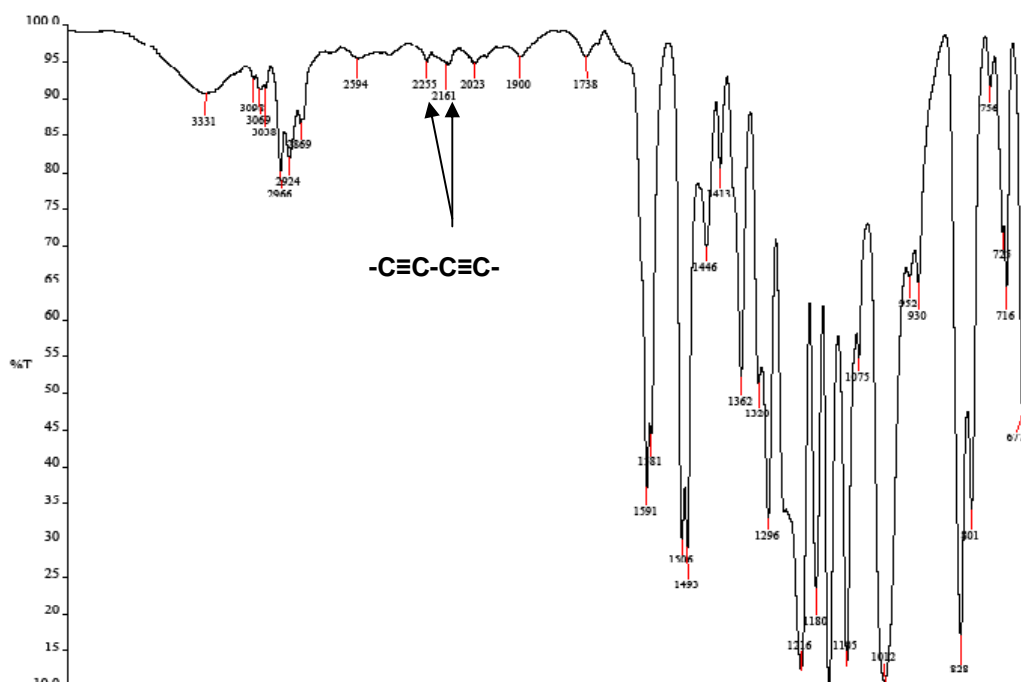
5.4.1 Caracterización espectroscópica de **4b**.

FT IR

En la **tabla 18** se muestran las señales características del espectro FT IR del compuesto **4b**. En la **Figura 38** se observa claramente la desaparición de la banda de absorción del acetileno terminal ($-C\equiv H$) en 3280 cm^{-1} , en su lugar aparece la banda de absorción del diacetileno ($-C\equiv C-C\equiv C-$) en 2161 y 2255 cm^{-1} ; las demás bandas se conservan, lo que quiere decir que la polimerización por acoplamiento oxidativo se llevo a cabo exitosamente.

Tabla 18. Bandas de absorción características de **4b**

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
-C≡C-C≡C-	2161, 2255
-CH₂-	2966
-CH₃-	2869
-C(CH₃)₂-	1180
-C_(ar)-O-C_(al)- (fuerte)	1216
-C_(ar)-O-C_(al)- (media)	1105
R-S(O)₂-R	1320 y 1145
-C-O-	1012

Figura 38. Espectro FTIR-ATR del copolímero **4b**.

Resonancia magnética nuclear de ^1H .

En la **Figura 39** se muestra el espectro de ^1H -RMN del copolímero **4b**, en el cual se observa claramente la desaparición del acetileno terminal (tripleto en 2.53 ppm que se acopla al CH_2 a tres enlaces de distancia). En lo que concierne a las demás señales, estas se conservan sin cambio aparente, se observan fácilmente, los dos dobletes centrados en 7.86 y 7.0 que pertenecen a los protones aromáticos **H15** y **H14** respectivamente, un singulete en 4.7 ppm correspondiente a los protones del metileno **H12** (ligeramente de menor intensidad), se observan también los dos dobletes centrados en 7.1 y 6.8 que pertenecen a los protones aromáticos **H4** y **H5** respectivamente, un singulete en 4.7 ppm correspondiente a los protones del metileno **H7** (ligeramente de mayor intensidad) y por último un singulete en 1.6 ppm el cual corresponde a los protones de los metilos **H1**. En la **tabla 19** se resumen los desplazamientos químicos de los hidrógenos de **4b**.

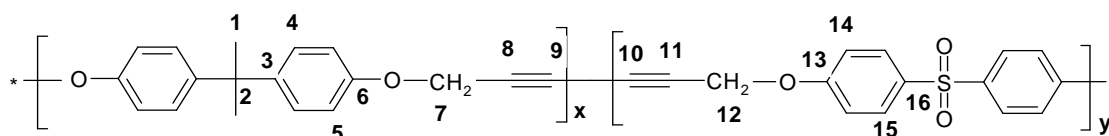
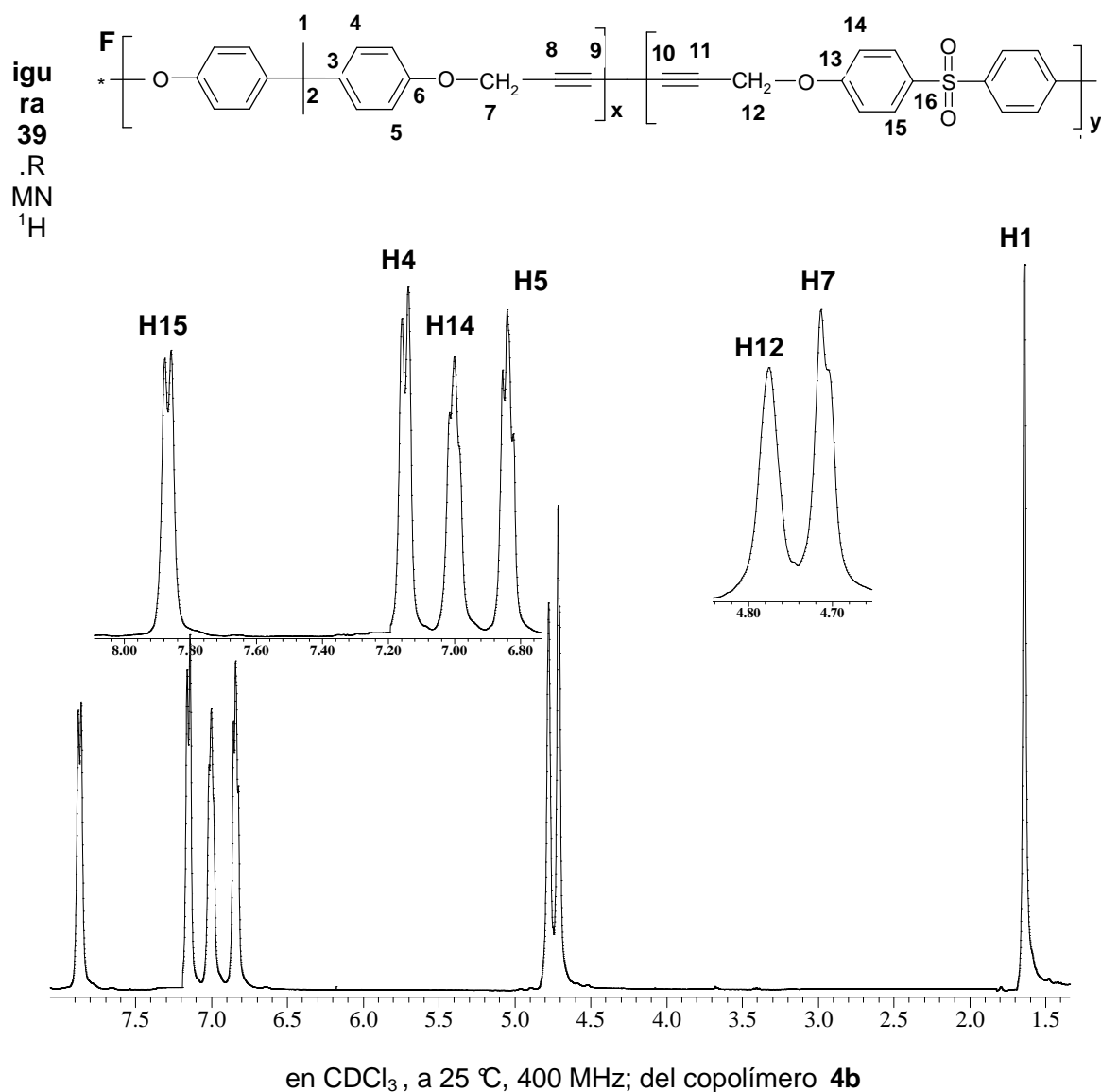


Tabla 19. Desplazamientos químicos de protones característicos para **4b**.

Átomo	Multiplicidad	δ (ppm)
1	singulete	1.6
4	doblete	7.1
5	doblete	6.8
7	singulete	4.7
12	singulete	4.7
14	doblete	7.0
15	doblete	7.86

En el espectro de la **Figura 39** se observan unas señales de mayor intensidad unas que otras, esto es por que en el copolímero **4b**, se a pesar que la proporción molar de ambos monómeros es igual (50:50), se aprecia ligeramente que predomina el homopolímero formado a partir de **3a**, que el formado a partir de **3b**.



Una posible explicación a esto es que la conformación espacial del monómero **3a** permite a los hidrógenos del acetileno estar ligeramente más disponibles estéricamente,

que los hidrógenos del monómero **3b**, quizá por que el tamaño de la nube electrónica del grupo sulfona que es mayor que la del grupo propano, ocasionando una reducción en el ángulo entre los grupos fenilo de **3b**, ocasionando que en esta molécula estos estén mas juntos y por ende mas juntos los hidrógenos acetilénicos, y por tanto más impedidos, es decir menos dispuestos estéricamente, menos reactivos con respecto a los hidrógenos de **3a**, para el acoplamiento oxidativo, dando con esto lugar a una mayor formación del homopolímero en bloque proveniente de **3a**, lo cual no quiere decir que el homopolímero en bloque de **3b** no se forme, si no que por lo antes mencionado se forma en menor proporción, para el caso que se esta analizando proporción molar (50:50).

Sin embargo debemos aclarar que la explicación dada, debe fundamentarse en algún calculo computacional para optimizar las geometrías de minima energía , para poder ver si es que existe un cambio significativo en el ángulo formado entre los carbonos **C16**, **C16'** y el átomo de azufre del monómero **3b**, con respecto al ángulo formado entre el **C3**, **C3'** y **C2** del monómero **3a**, debido a que esto no forma parte de los fines perseguidos en este trabajo, por tal razón no se realizó

Resonancia magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

En la **Figura 40** se observa la resonancia de ^{13}C -RMN del copolímero **4b**. Las señales más importantes que se pueden observar son las correspondientes a los carbonos acetilénicos **C8**, **C3**, **C10** y **C11** las cuales aparecen en 74.8, 70.9, 70.5 y 75.6 ppm respectivamente con lo cual se afirma que se llevo acabo el acoplamiento oxidativo de **3a** y **3b**.

En cuanto a las demás señales de carbono estas se conservan sin cambio alguno. En la **tabla 20** se presentan los desplazamientos químicos de los carbonos del copolímero **4b**.

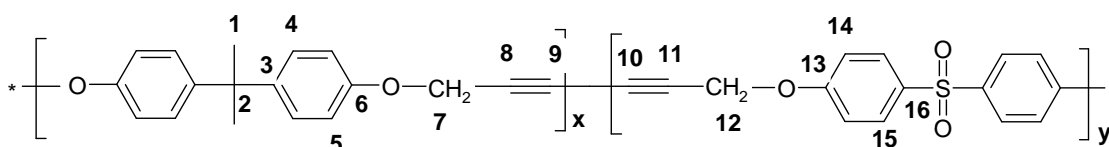


Tabla 20. Desplazamientos químicos de carbonos característicos para **4b**.

Átomo	δ (ppm)	Átomo	δ (ppm)
1	30.9	9	70.9
2	41.8	10	70.5
3	144.1	11	75.6
4	127.8	12	56.3
5	114.2	13	160.8
6	155.3	14	115.3
7	56.2	15	129.6
8	74.8	16	134.8

A continuación se presenta el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **4b** **Figura 40** y una ampliación **Figura 41**.

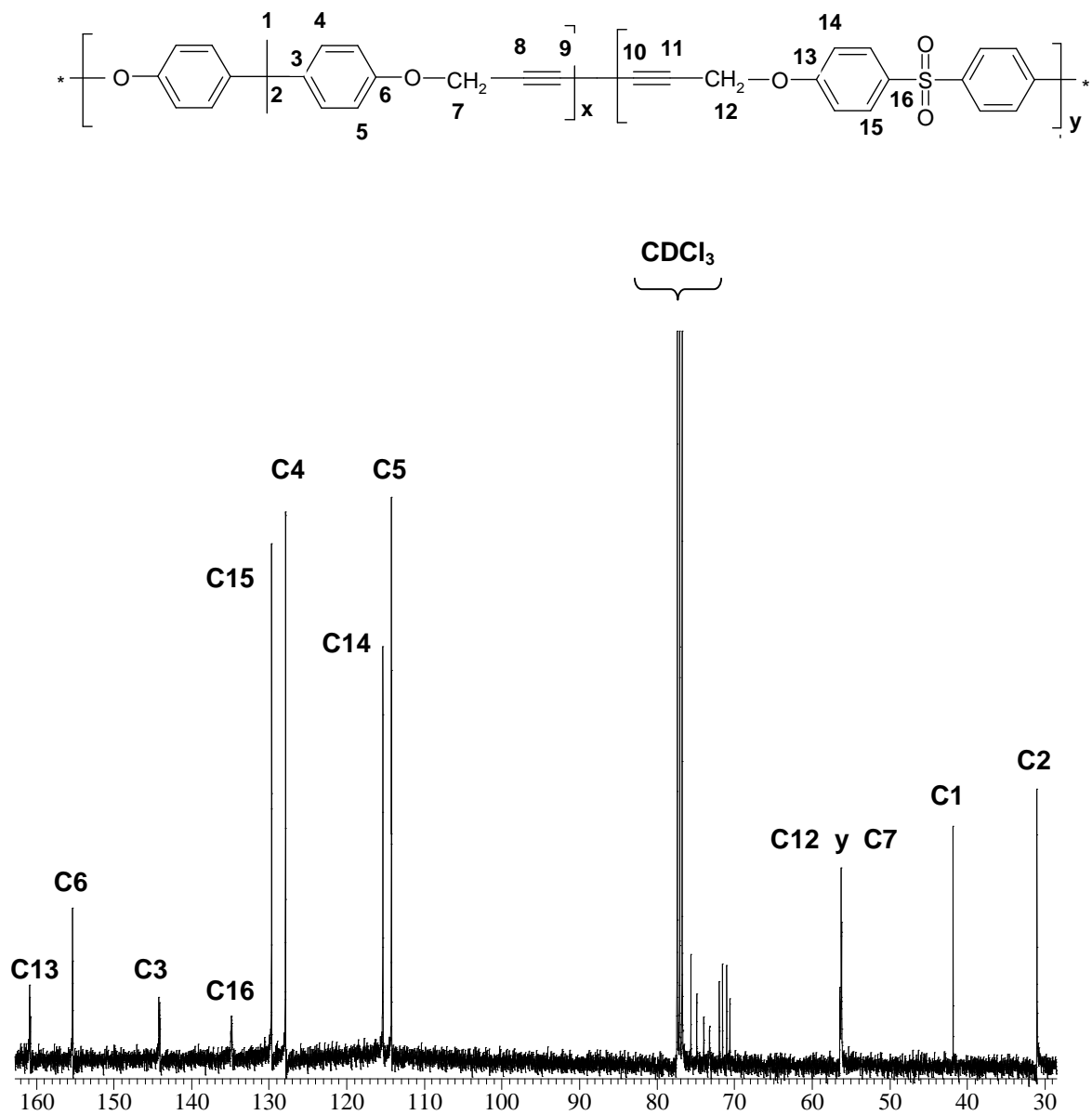


Figura 40. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del compuesto **4b**.

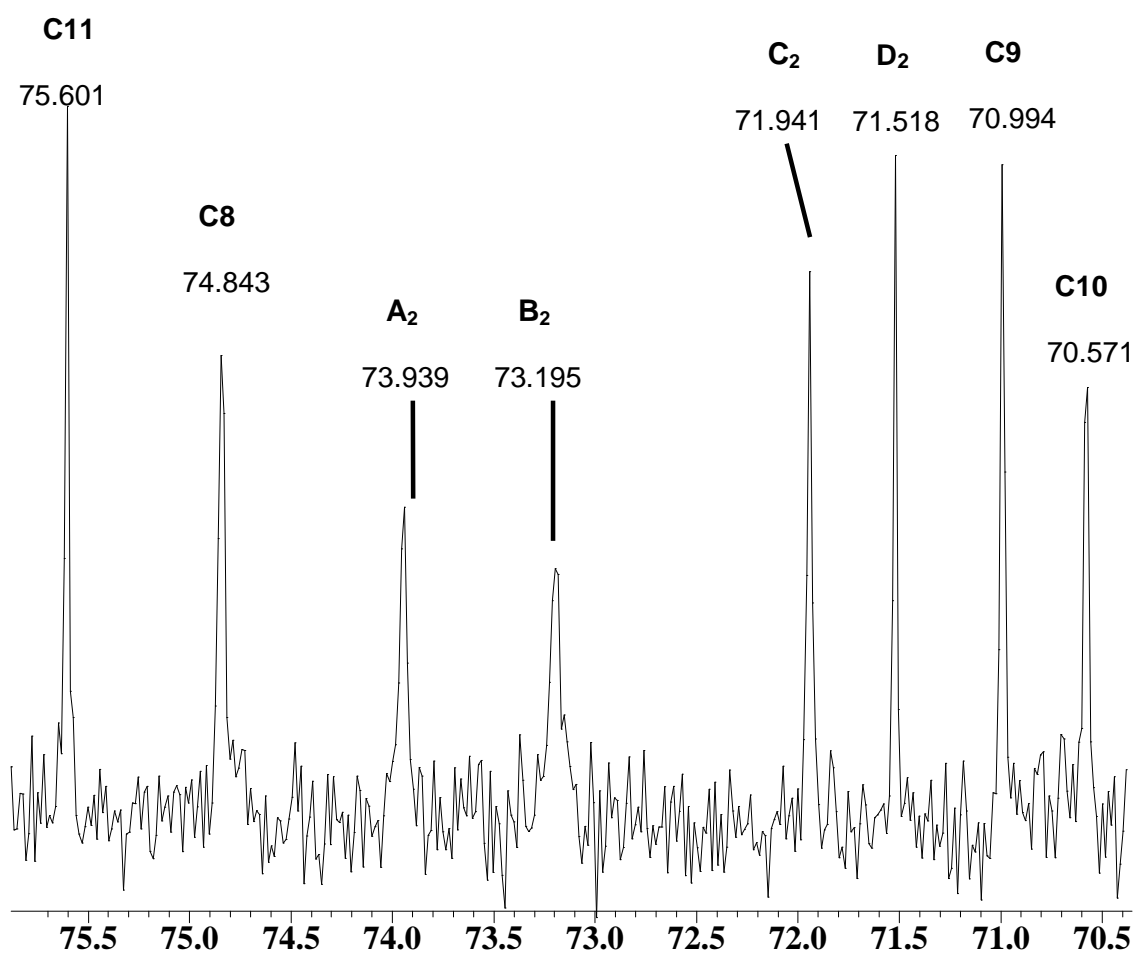


Figura 41. Ampliación de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 100 MHz ; del copolímero **4b**.

En la **Figura 41** se presentan 8 señales diferentes, 4 de las cuales ya se han elucidado, y las cuatro restantes denominadas como **A₂**, **B₂**, **C₂** y **D₂**, corresponden a las posibles conformaciones que adoptan **3a** y **3b** en una cadena del copolímero, esto será discutido posteriormente, en la sección de conformaciones de copolímeros.

5.5 Síntesis del poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) **4c**, proporción 75:25.

El análisis por GPC del polímero **4c** muestra un peso molecular promedio, M_n , de 77,000 Da y un índice de polidispersidad (PDI) de 1.156, lo que nos indica la heterogeneidad en la distribución del tamaño de las cadenas poliméricas, que para este caso es buena por que se encuentra en valores cercanos a uno.

El análisis por TGA del polímero obtenido presentó una temperatura de descomposición al diez por ciento ($T_{10\%}$) de 342 °C, lo cual me indica la temperatura máxima a la que este material puede operar antes de descomponerse en un diez por ciento.

5.5.1 Caracterización espectroscópica de **4c**.

FT IR

En la **tabla 21** se muestran las señales características del espectro FT IR del compuesto **4c**. En la **Figura 42**, el espectro muestra la clara desaparición de la banda de absorción del acetileno ($-C\equiv H$) en 3280 cm^{-1} , en su lugar aparece la banda de absorción del diacetileno ($-C\equiv C-C\equiv C-$) en 2161 y 2256 cm^{-1} ; las demás bandas se conservan, lo que quiere decir que la polimerización por acoplamiento oxidativo se llevo a cabo exitosamente.

Tabla 21. Bandas de absorción características de **4c**

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
-C≡C-C≡C-	2161, 2256
-CH₂-	2968
-CH₃	2868
-C(CH₃)₂-	1178
-C_(ar)-O-C_(al)- (fuerte)	1217
-C_(ar)-O-C_(al)- (media)	1104
R-S(O)₂-R	1318 y 1147
-C-O- (asi)	1011

A continuación se presenta el espectro FTIR-ATR de **4c**

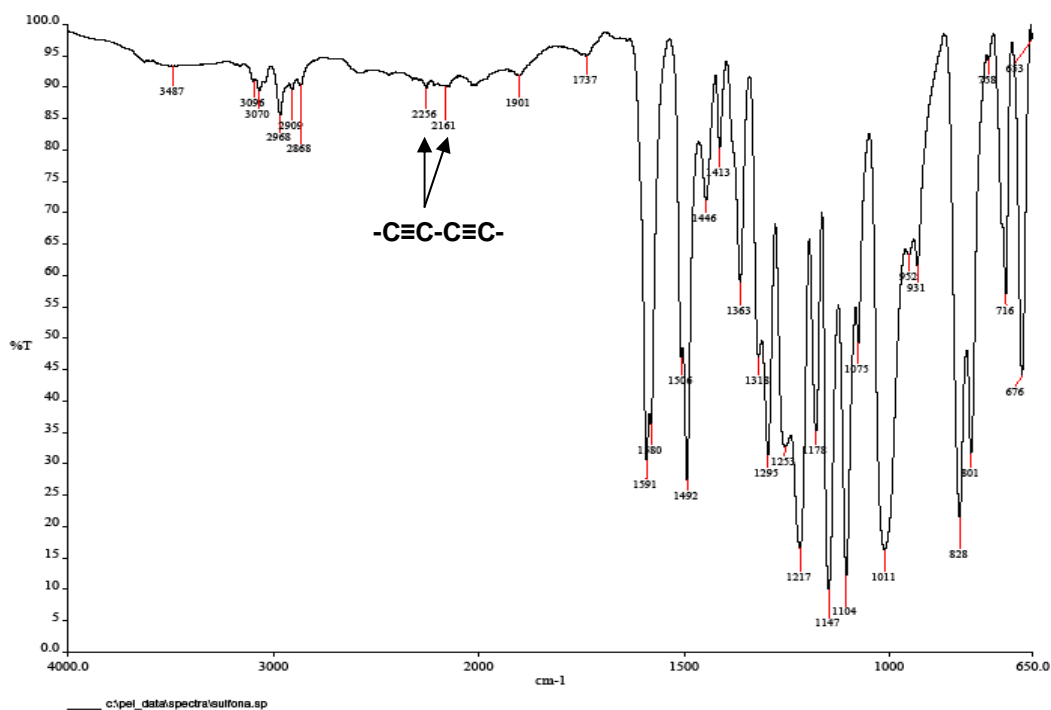


Figura 42. Espectro FTIR-ATR del copolímero **4c**

Resonancia magnética nuclear de ^1H .

En la **Figura 43** se muestra el espectro de ^1H -RMN del copolímero, **4c**, donde ya no se observa señal del hidrogeno del acetileno terminal, por lo cual se puede decir que la polimerización se llevo completamente.

En lo que concierne a las demás señales, estas se conservan sin cambio aparente, se observan fácilmente, los dos dobletes centrados en 7.88 y 7.15 ppm que pertenecen a los protones aromáticos **H15** y **H14** respectivamente, un singulete en 4.8 ppm correspondiente a los protones del metileno **H12** (de mayor intensidad), se observan también los dos dobletes centrados en 7.1 y 6.8 ppm que pertenecen a los protones aromáticos **H4** y **H5** respectivamente, un singulete en 4.8 ppm correspondiente a los protones del metileno **H7** (de menor intensidad) y por último un singulete en 1.5 ppm, el cual corresponde al los hidrógenos de los metilos **H1**. En la **tabla 22** se resumen los desplazamientos químicos de los hidrógenos para el compuesto **4c**.

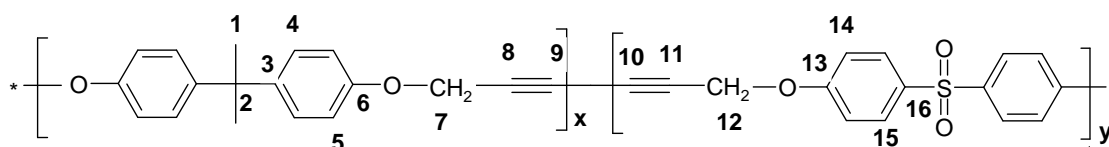


Tabla 22. Desplazamientos químicos de protones característicos para **4c**.

Átomo	Multiplicidad	δ (ppm)
1	singulete	1.5
4	doblete	7.1
5	doblete	6.8
7	singulete	4.8
12	singulete	5.0
14	doblete	7.15
15	doblete	7.8

En el espectro de la **Figura 43** se observan una señales de mayor intensidad unas que otras, esto es, porque en el copolímero **4c** como ya se menciona con anterioridad, se encuentra en menor proporción molar el monómero **3a** que el **3b** (25:75) respectivamente, siendo de mayor intensidad las señales correspondientes al monómero **3b**.

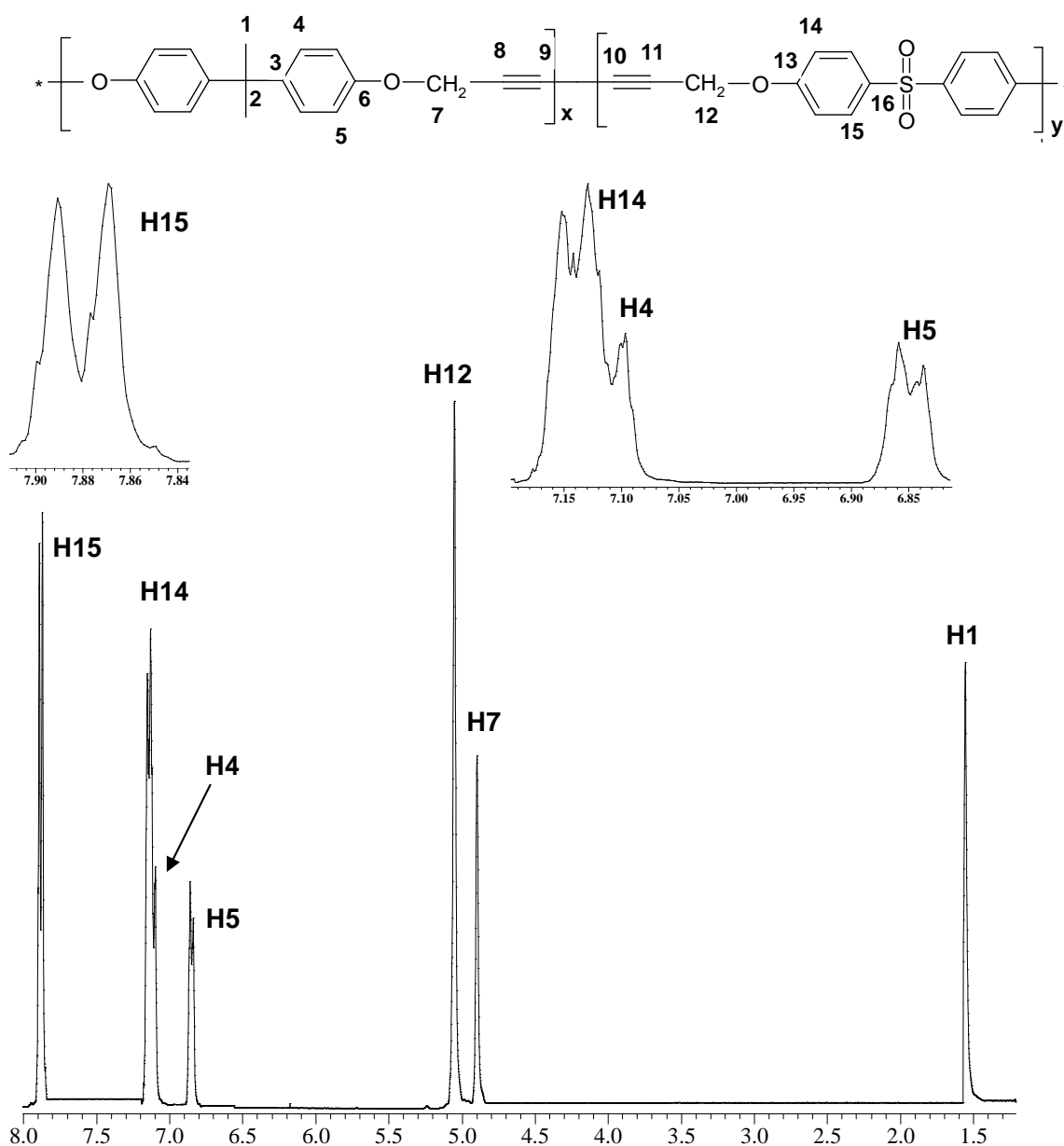


Figura 43 .RMN ^1H en DMSO- d_6 , a 25 $^\circ\text{C}$, 400 MHz; del copolímero **4c**

Resonancia magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

En la **Figura 44** se muestra la resonancia de carbono del copolímero **4c**. Las señales más importantes que se observan son las correspondientes a los carbonos acetilénicos **C8**, **C9**, **C10** y **C11** las cuales aparecen en 75.4, 70.9, 70.7 y 75.9 ppm respectivamente con lo cual se afirma que se llevo acabo el acoplamiento oxidativo de **3a** y **3b**. En cuanto a las demás señales de carbono estas se conservan sin cambio alguno, en la **tabla 23** se resumen los desplazamientos químicos de los carbonos de **4c**.

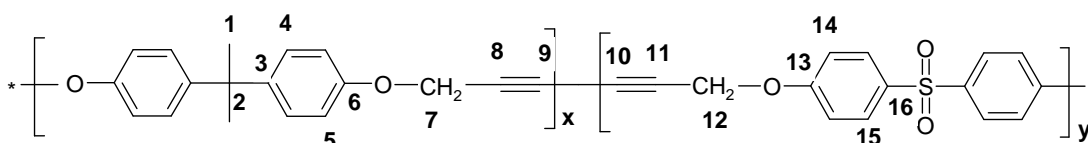


Tabla 23. Desplazamientos químicos de carbonos característicos para **10c**.

Átomo	δ (ppm)	Átomo	δ (ppm)
1	31.0	9	70.9
2	41.7	10	70.7
3	143.9	11	75.9
4	127.9	12	56.6
5	114.5	13	160.9
6	155.1	14	116.0
7	56.0	15	129.8
8	75.4	16	134.7

A continuación se presenta el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **4c** **Figura 44** y una ampliación **Figura 45**.

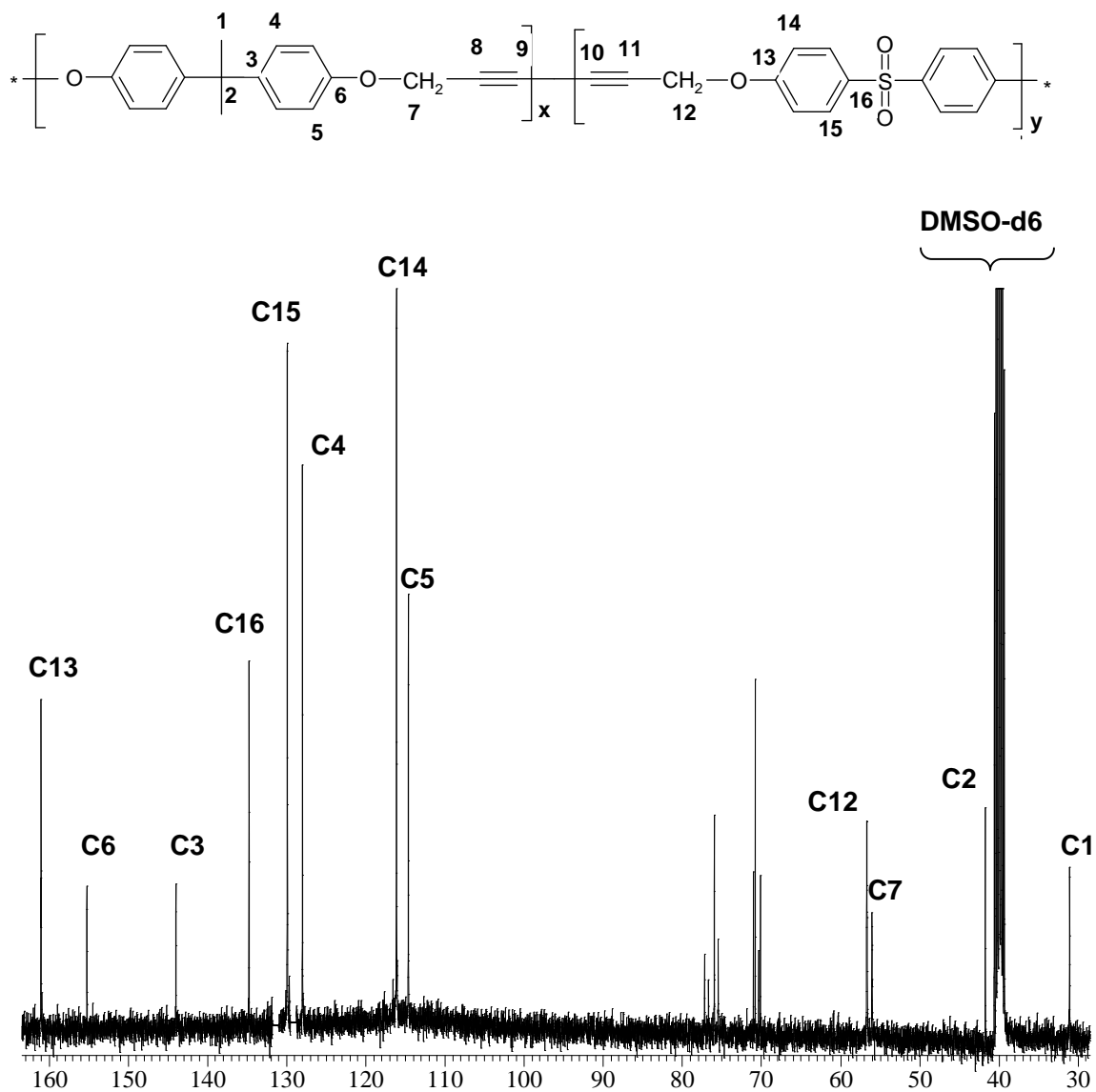


Figura 44. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO-d6, a 25 °C, 100 MHz; del compuesto **4c**.

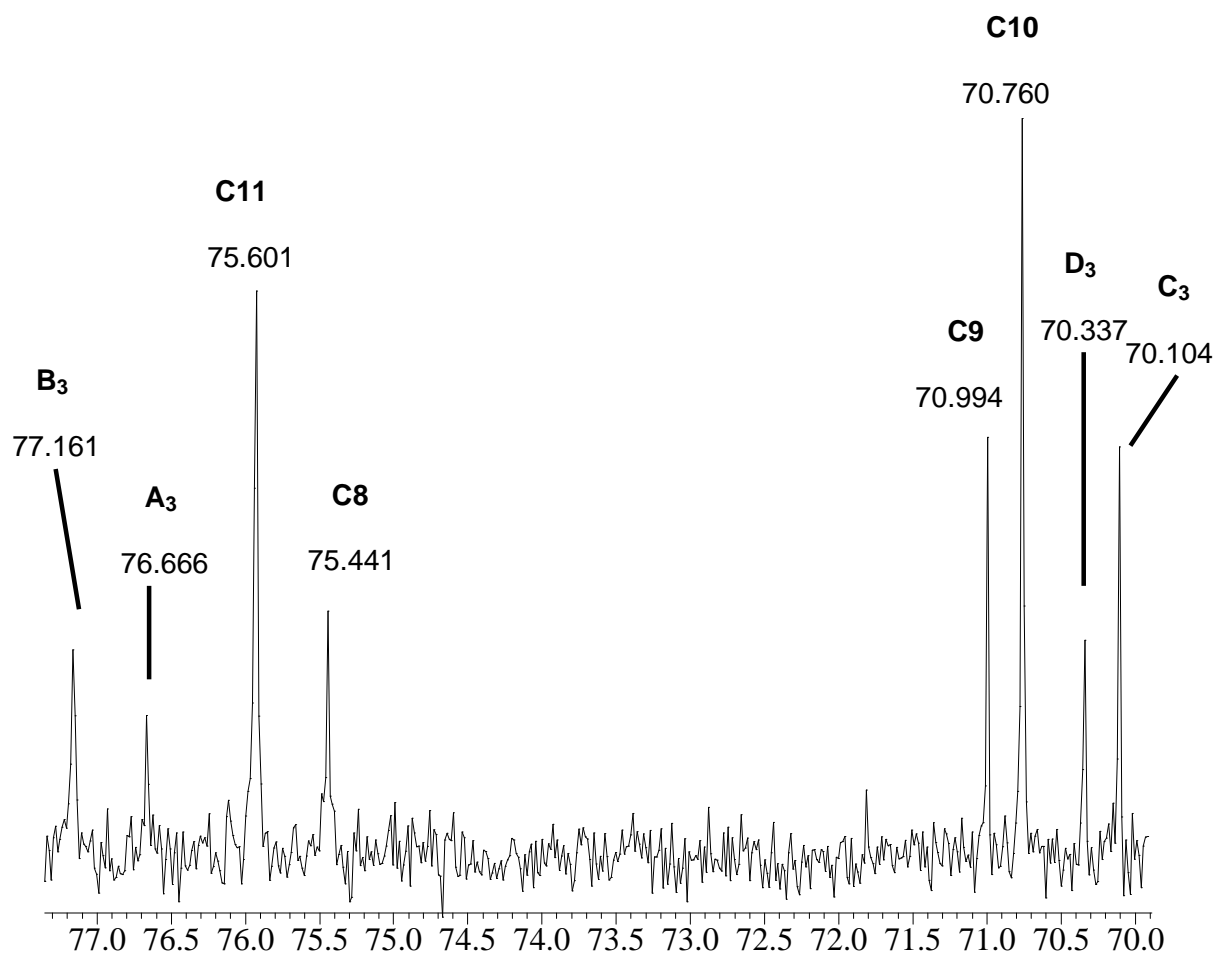


Figura 45. Ampliación de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO-d_6 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 100 MHz ; del copolímero **4c**

En la **Figura 45** se presenta la ampliación del espectro RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ dado que se presentan 8 señales diferentes, 4 de las cuales ya se han elucidado, las cuatro restantes denominadas como A_3 , B_3 , C_3 y D_3 que corresponden a las posibles conformaciones que adoptan **3a** y **3b** en una cadena del copolímero, lo cual será discutido posteriormente, en la sección conformaciones de copolímeros.

5.6 Conformaciones de copolímeros

Haciendo un análisis cualitativo de las intensidades y desplazamiento químico de las ocho señales encontradas a la presencia de ocho señales en el espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de los copolímeros **4a**, **4b** y **4c**, se procedió a realizar expansiones de esta zona comprendida entre 69 y 78 ppm **Figura 49**. Se presentan ocho señales por que en el proceso de síntesis, las moléculas poliméricas están sujetas a eventos aleatorios, por lo que la distribución de los monómeros dentro de la cadena polimérica es variada, es decir, se presentan diferentes arreglos conformacionales que adoptan los monómeros bisacetilénicos en función de la proporción molar de estos últimos **3a** y **3b**, específicamente podemos hablar de tres distintos tipos de arreglos los cuales son : Alternado, Aleatorio y en Bloques, en esta última pueden existir dos variantes, en las cuales predominen bloques de un monómero sobre el otro. Los posibles casos son presentados a continuación.

Bloques { A) Bloques compuestos mayoritariamente de **3a**
B) Bloques compuestos mayoritariamente de **3b**

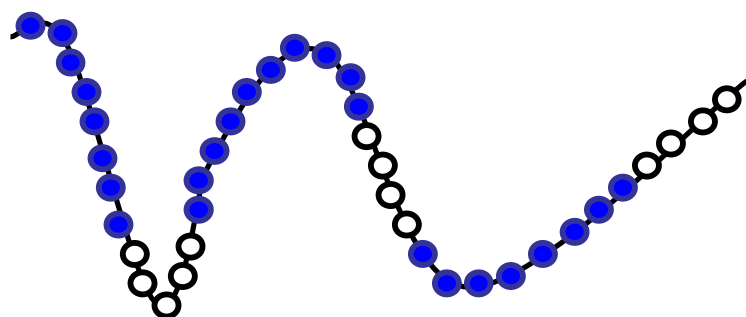
Alternado

Aleatorio

5.6.1 Conformación de *Bloques*

A) Bloques compuestos mayoritariamente del monómero **3a**.

Para este caso se tienen bloques del monómero **3a** (representado en azul) en mayor cantidad respecto a los bloques del monómero **3b** (representado en blanco) (**Figura 46**), entonces tengo acopladas “n” unidades de **3a** que conforman un bloque, las cuales me generan dos señales en el espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ que corresponden a **C8** en 74.8 ppm y **C9** en 70.9 ppm.

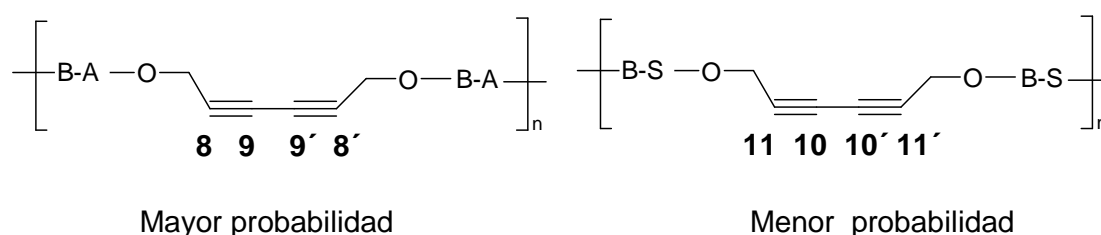


En mayor proporción monómero **3a**; copolímero **4a**
Figura 49-(A)

Figura 46. Esquema de copolímeros en bloque

Se propone que este tipo de copolímero mayoritariamente con bloques de **3a** en la cadena, se este formando por probabilidad, debido a que se tiene mayor proporción molar de este monómero, lo que hace posible que se tenga predominantemente copolímeros en bloque **Figura 46**, con respecto a las otras conformaciones de copolímeros posibles, aunque no por esto dejen de formarse, lo anterior tiene sustento en la **Figura 49-(A)**, en la cual se observa que la intensidad de las señales de **C8** y **C9** son mayores a las de las otras señales, indicando así la formación del copolímero en bloque de **3a** **Figura 49-(A)**.

En **Figura 49-(A)** se observa que algunas señales se aprecian ligeramente, estas mismas señales son ocasionadas por los otros posibles conformaciones, cabe resaltar las señales en 75.601 y 70.571 ppm, las cuales corresponden a **C11** y **C10** respectivamente, aparecen en una menor intensidad, lo que es congruente con la probabilidad que es pequeña de tener un copolímero en bloque formado a partir de **3b**.



Donde

B-A : 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano
 B-S : 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona

B) Bloques compuestos mayoritariamente del monómero **3b**.

Para este caso se tienen bloques construidos a partir del monómero **3b** (representado en blanco) en mayor cantidad respecto a los bloques del monómero **3a** (representado en azul) en una cadena polimérica, entonces tengo acopladas “n” unidades de **3b** que conforman un bloque, las cuales me generan dos señales en el espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ que corresponden a **C10** en 70.7 ppm y **C11** en 75.9 ppm (**Figura 49-(C)**)

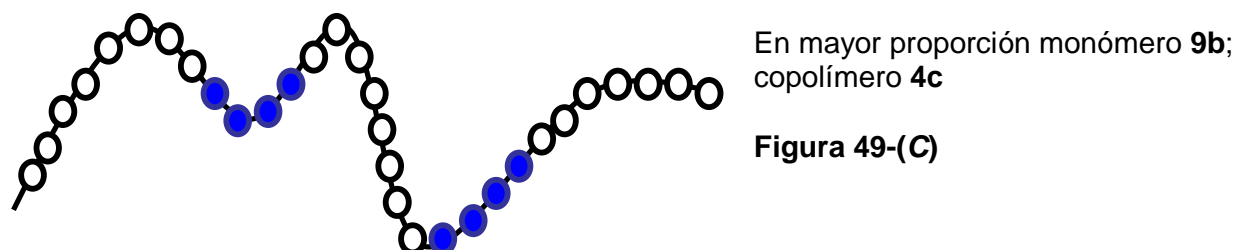
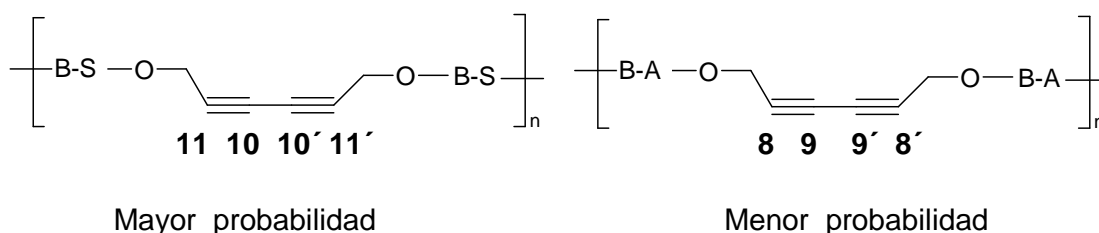


Figura 47. Esquema de copolímeros en bloque

Se propone que este tipo de copolímero con mayoría de bloques de **3b** en la cadena, se este formando por probabilidad, debido a que se tiene mayor proporción de este monómero, lo que hace posible que se tengan predominantemente copolímeros en bloque. **Figura 47**

La conformación antes propuesta corresponden al espectro de la **Figura 49-(C)**, y se sostiene tanto en el hecho de que la intensidad cualitativa de las señales del **C11** y **C10** son mayores a las de las otras señales, como por el desplazamiento químicos de **C11** y **C10** que es de 75.702 y 70.760 ppm respectivamente, en el mismo espectro se observa que para **C11** y **C10** (**Figura 49-(A y B)**) los desplazamientos químicos son de 75.601 y 70.571 respectivamente, los cuales son muy parecidos a **C11** y **C10** en la **Figura 49-(C)**, indicando con esto la formación del copolímero en bloque de **3b**; se observan que la intensidad de las otras señales es atenúan, estas mismas señales corresponden a los otros posibles conformaciones de copolímeros, cabe señalar las señales en 75.441 y 70.944 ppm, las cuales corresponden a **C8** y **C9** en **Figura 49-(A)** respectivamente, aparecen en una menor intensidad, lo que es congruente con una baja probabilidad de tener un copolímero en bloque a partir de **3a**.



Donde

B-A : 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano
 B-S : 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona

5.6.2 Conformaciones alternada y al azar

Ya se ha discutido y asignado las señales provenientes de los dos tipos de conformación en bloques posibles de cada uno de los monómeros utilizados en este trabajo, ahora falta la asignación de las señales denominadas como **A_{1,2,3}**, **B_{1,2,3}**, **C_{1,2,3}** y **D_{1,2,3}** presentes en todas las ampliaciones de los espectros de RMN ¹³C {¹H} de los diferentes copolímeros **Figura 49**.

Basándonos en las proporciones molares de ambos monómeros para **4a** (75:25) las señales marcadas como **A₁** y **D₁**, aparecen muy pequeñas respecto a **B₁** y **C₁** **Figura 49-(A)**, por tanto se está favoreciendo una conformación (azar o alternada) después de la de bloque en el copolímero **4a**, esta conformación es la de azar por la proporción molar utilizada **Figura 48 -(A)**, por que la proporción molar de **3a** y **3b** (75:25) en **4a** no es igual por tanto no se formaría de manera apreciable el copolímero con configuración alternada, por que se necesitaría una unidad de **3a** por una de **3b**, recordemos la proporción, siendo esto congruente con la baja probabilidad de tener el copolímero alternado, esto se apoya en las señales **A₁** y **D₁** que son muy pequeñas **Figura 49-(A)**, observemos las señales denominadas **B₁** y **C₁** las cuales tiene un desplazamiento químico de 73.152 y 71.956 ppm **Figura 49-(A)**, ahora en la **Figura 49-(B)**, los desplazamiento químico de **B₂** y **C₂** son 73.152 y 71.956 ppm respectivamente muy similares, pero ahora la intensidad de estas mismas señales se incrementa ligeramente con respecto a la **Figura 49-(A)**, esto es por que para esta figura se tiene una proporción (50:50), incrementando así la probabilidad de tener las conformaciones alternada y al azar, lo cual se puede apreciar en **Figura 49-(B)** para **B₂** y **C₂** se incrementa la intensidad de estas dos señales con respecto a la **Figura 49-(A)**, indicando con esto que las señales **B₁** y **C₁** corresponden a la conformación al azar y por tanto **B_{1,2,3}** y **C_{1,2,3}** también.

Ahora para la conformación alternada, al observar las intensidades de la señales para A_1 y D_1 , **Figura 49-(A)**, comparadas con A_2 y D_2 , **Figura 49-(B)**, estas últimas son más mayores, debido a que la proporción molar empleada en **4b** es (50:50), por que se incrementa, como ya se menciona la probabilidad de tener la conformación alternada, por que ahora si te tienen la misma cantidad de moles de cada uno de los dos monómeros, esto se apoya en la **Figura 49-(A)**, en donde la intensidad de A_1 y D_1 es menor que A_2 y D_2 **Figura 49-(A)**, mientras que para la **Figura 49-(C)** las señales A_3 y D_3 son las menor intensidad con respecto a las demás de este espectro por lo que se propone que estas correspondan a la conformación alternada por probabilidad debido a la proporción molar empleada para **4c** (25:75)

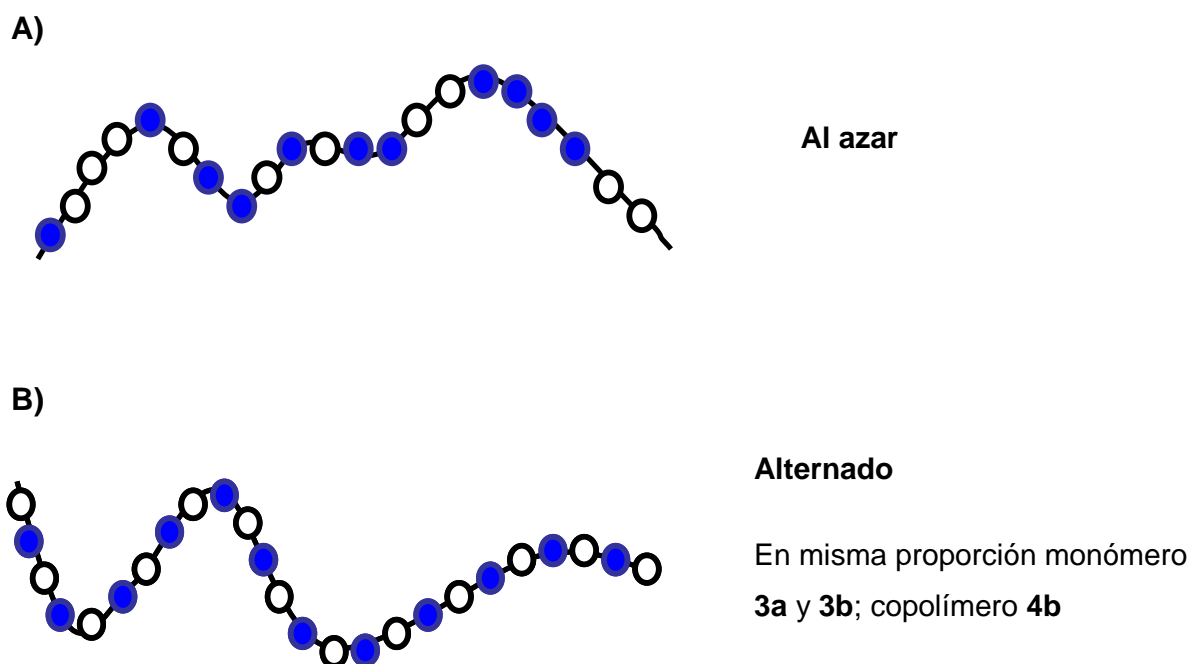


Figura 48. Esquema de copolímeros alternados y al azar.

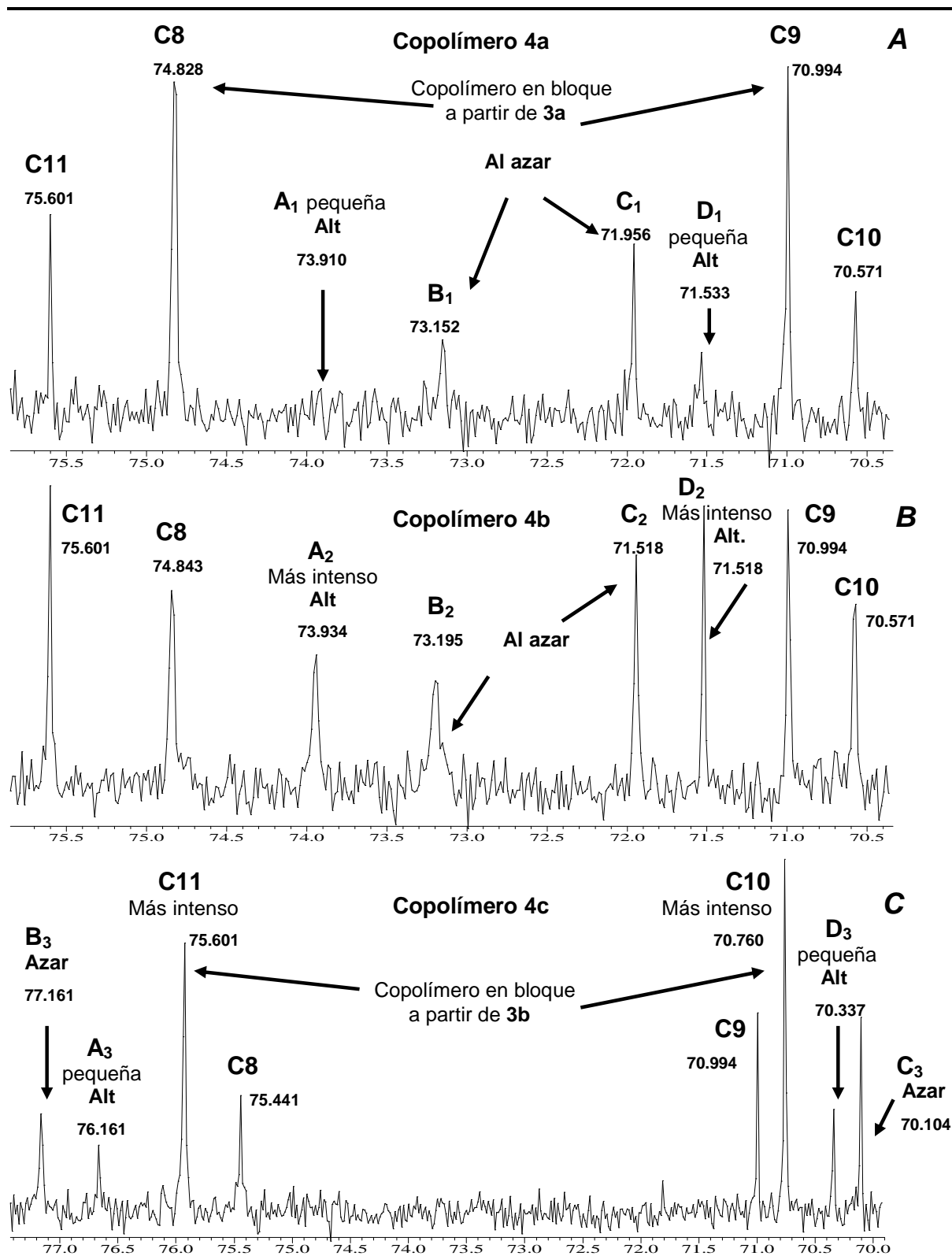


Figura 49. Comparación de ampliaciones RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ de los copolímeros (A) **4a** en CDCl_3 (B) **4b** en CDCl_3 y (C) **4c** en DMSO-d_6 .



6 Conclusiones

Conclusiones

- En este trabajo se sintetizaron exitosamente los copolímeros poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) (**4a 4b** y **4c**) a partir de 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano (**3a**) y 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona (**3b**).
- La caracterización por RMN de ^1H y ^{13}C , así como FT IR permitió identificar la estructura química de los copolímeros poli (4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano-co-4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona) (**4a 4b** y **4c**) y de los monómeros biscacetilénicos sintetizados 4,4'-dipropargiloxi-2,2-difenilpropano (**3a**) y 4,4'-dipropargiloxidifenil-sulfona (**3b**).
- Se encontró que el utilizar una mezcla de *o*-diclorobenceno y tolueno (2:1) como medio de polimerización para llevar a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo, resultó conveniente para la obtención de copolímeros con pesos moleculares elevados alrededor de 70,000 Da, lo cual es importante para una posible aplicación de estos nuevos materiales en la elaboración de membranas para permear gases.
- Al variar la proporción de ambos monómeros en no se encontró diferencia significativa en el peso molecular de los copolímeros (**4a 4b** y **4c**), pero se sabe que el grupo sulfona tiene afinidad por el CO_2 , por lo que se espera que el copolímero **4c**, (mayor proporción de **3b**), presente una mayor permeabilidad a este gas; aun falta por realizar estudios de permeabilidad de estos compuestos, ya que en este trabajo solo se enfocó a la síntesis y caracterización de los mismos.

Referencias

- (1) a) C. Glaser, *Ber. Dtsch.Chem. Ges.*, **1869**, 2, 422. b) C. Glaser, *Ann. Chem. Pharm.*, **1870**.154, 137.
- (2) A.S.Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 2928 b) A.S.Hay, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 3320.
- (3) M. Beristain, T. Ogawa, *Revista de la Sociedad Química de México*, **2002**, 46(1), 32-37.
- (4) N. T. Karangu, T. E.Girardeau,Sturgill, G. K. Rezac, H. W. Beckham, *Polymer* **2001**, 42(5), 2031-2037.
- (5) S. Hernandez, E.Castillo, T. Ogawa. *Polymer Bulletin* **2004**, 51 (5-6), 333-342.
- (6) C. Badarau, Wang, Zhi Yuan, *Macromolecules*, **2004**, 37(1), 147-153.
- (7) G. Huerta, L. Fomina, L. Rumsh and M. G. Zolotukhin, *Polymer Bulletin*, **2006** 57, 433–443.
- (8) S. Fomine, I.Posada, T.Ogawa, *Macromolecular Chemistry and Physics*,**1995**, 196(11), 3723-32.
- (9) Y. Zhao, K. Campbell, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 336.
- (10) Cecopieri Gómez M., Tesis de Doctorado, IIM, UNAM (**2007**)
- (11) Painter, Coleman, *Fundamentals of polymer science an introductory text*, Second Edition, CRC Press, USA (**1997**).
- (12) Young R. J. and Lovell P. A. *Introduction to Polymers*, Second Edition, CRC Press, USA (**1991**).
- (13) L.G. Wade JR. *Química Orgánica 5ª Edición*, Pearson Educación, S.A., Madrid (**2004**).
- (14) Muñoz Guerra S., *Estructura y caracterización de polímeros*. Barcelona, Publicacions d´ Abast S.L.L., (**2002**).
- (15) C.F. Salinas García. J.L. Rodríguez Viera. L.A. Paredes Quintero. J.M. Ramos Córdova. et al, *Ciencia y tecnología al servicio de México*.
- (16) Castillo Gálvez E. A. Tesis de licenciatura. Fac. Química, UNAM (**2004**)
- (17) Seymour R.B.; Carraher E.C., J. *Introducción a la Química de los Polímeros*; 1ª. ed.; Editorial Reverté, S.A.: España, 2002.
- (18) www.sinorg.uji.es

-
- (19) [www. quimicuba.com.ar/Alquinos](http://www.quimicuba.com.ar/Alquinos)
- (20) Viehe. *Chemistry of Acetylenes*. Ed. Dekker. New York Vol I pp 597- 647. And Vol II pp 640- 708,(1969).
- (21) A. de Meijere, S. Kozhuskov, T. Taumann, R. Boese, C. Puls, M. J. Conney, L. T. Scott, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 124.
- (22) a) L. Gou, J. D. Bradshaw, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**,243. b) F. Sondheimer, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5817.
- (23) M.F. Shotakovskii and A.V.Bogdanova, *The Chemistry of Diacetylenes*, John Wiley and Sons(1974)
- (24) I.A. Maretina and B.A. Trofimov, *Russian Chemical Reviews*, **2000**, 69, 591.
- (25) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2632.
- (26) J. Ducuing, *Non linear Spectroscopy*, Ed. N. Bloembergen & Ed. Enrico Fermi Course 44, Academic Press, New York, **1997**. b) T. Ogawa, *Progr. Polym. Sci.* **1995**, 20, 943. c) M. Ozaki, M. Liess, R. E. Renner, Z. V. Vanderly, K. Yoshiro, R. Sugimoto, *Synthetic Met.*, **1997**, 84, 511.
- (27) Q. Zhou, J. Carrol and T. Swager, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 1294.
- (28) R.R. Chance, G.N. Patel, E.A. Turi and Y.P. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1307.
- (29) C. Shi, K. Yang and Y. Cao, *Synthetic Metals*, **2005**, 154, 121.
- (30) T. Nakagawa, in *Industrial Application of Membranes for Gas Separation in Japan*. In D.R. Paul and Y.P. Yampol'skii (Eds.), in *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, FL., (1994), Chap. 9.
- (31) R.E. Kesting, A. K. Fritzsche. *Polymeric Gas Permeation Membranes*, John Wiley & Sons, Inc. Chapter III, (1993).
- (32) Diaz Becerril K. Tesis de Licenciatura, Fac. Química **2004**.
- (33) Palacios Martinez L., Tesis de Doctorado, Fac Ciencias, Universidad de Valladolid (1999).

-
- (34) Fiege, Helmut; Heinz-Werner Voges, Toshikazu Hamamoto, Sumio Umemura, Tadao Iwata, Hisaya Miki, Yasuhiro Fujita, et al Paulus (2002), *Phenol Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH.
- (35) http://pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC33756
- (36) Erickson, Britt E. (June 2, 2008). "Bisphenol A under scrutiny". *Chemical and Engineering News* (American Chemical Society) 86 (22): 36–39.
- (37) <http://terpconnect.umd.edu/~choi/MSDS/SigmaAldrich/BISPHENOL%2A.pdf>
- (38) www.pslc.ws/spanish/pes.htm
- (39) Bogdal D., Pielichowski J., Boron A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 2333-2337, **1997**.
- (40) Baeceló-Santana F., Palma J., *Materiales dentales: Conceptos básicos aplicados*, Ed. Trillas, México, D.F., **2004**.
- (41) Sastre R., De Aza S., San Román J., *J. Biomateriales*, Ed. Científicas, España, **2004**.
- (42) www.nylamid.com.mx/pdf/NylamidRadelRPPSU.pdf
- (43) Conley, R.T. *Espectroscopía infrarroja*, Ed. Alhambra, España **1979**, Cap. 1, 4, 5
- (44) R.M. Silverstein, F.X. Webster, D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th Ed., John Wiley and Sons, **2004**.
- (45) Koji Nakanishi y P.H. Solomon, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, Inc., **1977**
- (46) Pretsch, E., *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, Springer, Barcelona, **1998**
- (47) Joseph-Nathan, P. & Diaz, T.E. *Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear*
- (48) "*Organic Spectroscopy*". Brown, Floyd, Sainsbury. Ed. John Wiley & Sons, Inc..
- (49) *Polymer Characterization. Spectroscopic, Chromatographic, and Physical Instrumental Methods*, C. D. Craver Ed., *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, **1983**.
- (50) *Modern Methods of Polymer Characterization*, H.G. Barth, J.W. Mays, John Wiley & Sons, **1991**.
- (51) López Morales S. Tesis de maestría, IIM, UNAM, **2006**.