



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLÍMEROS  
HIPERRAMIFICADOS CON FRAGMENTOS TRIFENILMETANO**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Q. BRUNO ANTONIO PULIDO PONCE DE LEÓN**

TUTOR  
**DR. MIKHAIL ZOLOTUKHIN**  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MÉXICO D.F., JUNIO 2014





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

**Presidente** Dr. Joaquín Palacios Alquisira

*Facultad de Química, UNAM*

**Secretario** Dr. Ernesto Rivera García

*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM*

**Vocal** Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua

*Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM*

**Vocal** Dr. Humberto Vázquez Torres

*División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-Iztapalapa*

**Vocal** Dra. Patricia Guadarrama Acosta

*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM*

---

El proyecto de investigación fue desarrollado en

Laboratorio E-9, Edificio E.

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México DF.

Correo electrónico: *bpulido@unam.mx*

Agosto 2012 – Junio 2014.

Los resultados del proyecto de investigación fueron presentados en el Simposio de Estudiantes del IIM-UNAM, en el Congreso del Posgrado en Ciencias Químicas, QUIMIUNAM y en el Congreso Internacional de Materiales Poliméricos las dos primeras como ponencia y la tercera en modalidad cartel.

B. Pulido, M. Zolotukhin, *Synthesis of new polymers with triphenylmethane and triphenylamine fragments*, Congreso del Posgrado en Ciencias Químicas (QUIMIUNAM), México, Noviembre **2013**.

B. Pulido, M. Zolotukhin, *Study of linear and hyper branched polymer systems with triphenylmethane and triphenylamine fragments in the main chain synthesized by polyhydroxyalkylation reaction catalyzed by superacids*, Simposio de Estudiantes del Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, Agosto **2013**.

B. Pulido, M. Zolotukhin, *Synthesis and characterization of new polymers containing triphenylmethane and triphenylaryl fragments*, International Conference on Polymers and Advanced Materials (POLYMAT), México, Octubre **2013** (Anexo 6.5).

El cartel presentado obtuvo el premio a *“Mejor Cartel”* por parte de la *Royal Society Of Chemistry, UK*.

*A mi madre y a mi padre.*

*A Marijó.*

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mikhail Zolotukhin, inigualable tutor, siempre dispuesto a escuchar y compartir su conocimiento, experiencia y sabiduría. Por el tiempo y la paciencia.

A mis colegas del *Polyfun Group*, Alfredo Cruz, Edgar Ambriz, Enrique Caldera, Lilian Olvera, Olivia Hernández y Raymundo Marcial, por su consejo, asesoría, opinión, compañía y pláticas de sobremesa.

A los doctores Gabriel Ramos Ortiz y José Luis Maldonado Rivera del Centro de Investigaciones en Óptica-CONACyT por su guía, apoyo e instrucción en la determinación de los parámetros ópticos.

A la QFB. Damaris Cabrero Palomino del Laboratorio de Análisis Térmico - IIM por su sonriente disposición para realizar, analizar y discutir las propiedades térmicas de los materiales estudiados.

A las doctoras María del Pilar Carreón Castro y María del Carmen Gutiérrez del Instituto de Ciencias Nucleares - UNAM por su colaboración en la formación de monocapas de Langmuir.

Al Dr. Rubén Gaviño y al M. en C. Jorge Cárdenas del Instituto de Química – UNAM por la obtención y discusión de los espectros de RMN.

Al M. en C. Salvador López Morales del Laboratorio de Cromatografía-IIM por la determinación de pesos moleculares. Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez y al I.Q. Gerardo Cedillo por su apoyo en la resolución de espectros UV-VIS y RMN.

A mis colegas y amigos, Miguel TBL, Krisha MIB, Jorge MdCR, Sandy IHO, ANaOH, Julia Muñoz, Max AC, Arturo CJG, por su apoyo, consejos, asesoría y compañía.

Al CONACyT, por la beca otorgada para la realización de este proyecto de maestría, número de becario 273627.

*¡Gracias!*

# ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABLAS	V
ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA	VI
RESUMEN	VIII
1. INTRODUCCIÓN	- 1 -
2. ANTECEDENTES	- 4 -
2.1 POLÍMEROS HIPERRAMIFICADOS	- 5 -
2.2 POLIMEROS FUNCIONALES	- 8 -
2.3 FRAGMENTOS FUNCIONALES	- 10 -
2.3.1 Trifenilmetano ( <b>Tf</b> )	- 11 -
2.3.2 Benzotiadiazol ( <b>Bt</b> )	- 13 -
2.3.3 Fluoreno ( <b>Ff</b> )	- 14 -
2.3.4 Carbazol ( <b>Cz</b> )	- 15 -
2.4 SÍNTESIS DE POLÍMEROS	- 16 -
2.5 HIPÓTESIS	- 23 -
2.6 OBJETIVOS	- 23 -
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	- 25 -
3.1 MATERIALES	- 25 -
3.2 REACTIVOS	- 26 -
3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	- 27 -
3.3.1 Caracterización y purificación de monómeros, catalizadores y disolvente	- 27 -
3.3.2 Metodología de síntesis de polímeros	- 28 -
3.3.2.1 Síntesis de Polímeros <b>A</b> y <b>B</b>	- 28 -
3.3.2.2 Síntesis de Polímeros <b>C</b> y <b>D</b>	- 29 -
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	- 30 -
3.4.1 Pruebas de solubilidad de polímeros	- 30 -
3.4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier ( <b>FT-IR</b> )	- 31 -
3.4.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C ( <b>RMN</b> )	- 31 -
3.4.4 Espectroscopia ultravioleta-visible ( <b>UV-VIS</b> )	- 31 -
3.4.5 Análisis Termo Gravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido ( <b>TGA</b> y <b>DSC</b> )	- 32 -
3.4.6 Cromatografía de Permeación en Gel ( <b>GPC</b> )	- 32 -
3.4.7 Microscopía de Fuerza Atómica ( <b>AFM</b> )	- 33 -
3.4.8 Recubrimiento por centrifugación (Spin Coating)	- 33 -
3.4.9 Monocapas de Langmuir ( <b>ML</b> )	- 33 -

3.4.10	Método de esfera integradora ( <b>EI</b> ) para medir eficiencias cuánticas	- 35 -
3.4.11	Absorción de dos fotones ( <b>TPA</b> )	- 35 -
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 37 -
4.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS FUNCIONALES	- 37 -
4.1.1	Síntesis de monómeros funcionales	- 37 -
4.1.2	Caracterización de monómeros funcionales	- 38 -
4.1.3	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear ( <b>RMN</b> )	- 44 -
4.2	MECANISMO DE REACCIÓN	- 52 -
4.3.1	Síntesis y caracterización de polímero <b>A</b>	- 55 -
4.3.2	Síntesis y caracterización de polímero <b>B</b>	- 61 -
4.3.3	Síntesis y caracterización de polímero <b>C</b>	- 66 -
4.3.4	Síntesis y caracterización de polímero <b>D</b>	- 72 -
4.4	ANÁLISIS DE ARQUITECTURA MOLECULAR	- 78 -
4.5	SOLUBILIDAD	- 90 -
4.6	PESOS MOLECULARES Y ANÁLISIS TÉRMICO	- 90 -
4.7	FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	- 98 -
4.7.1	Recubrimiento por centrifugación (Spin Coating)	- 98 -
4.7.2	Monocapas de Langmuir ( <b>ML</b> )	- 100 -
4.8	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	- 105 -
4.8.1	Espectroscopia <b>UV-VIS</b>	- 105 -
4.8.2	Esfera integradora ( <b>EI</b> ), eficiencia cuántica ( $\phi$ ), absorción de dos fotones ( <b>TPA</b> ).	- 107 -
5.	CONCLUSIONES	- 111 -
6.	ANEXOS	- 112 -
7.	BIBLIOGRAFÍA	- 125 -



# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Monómeros bajo estudio, <b>NFIS</b> (1), <b>NF</b> (2) & <b>NEC</b> (3).	- 1 -
Figura 1.2. Polímeros sintetizados, nombrados con las letras <b>A</b> , <b>B</b> , <b>C</b> y <b>D</b> .	- 3 -
Figura 2.1. Diagrama de una arquitectura hiperramificada.	- 6 -
Figura 2.2. Formación de polímero hiperramificado a partir de un monómero <b>AB<sub>2</sub></b> .	- 6 -
Figura 2.3. Polifenileno hiperramificado ( <b>HP</b> ).	- 7 -
Figura 2.4. Síntesis del radical trifenilmetilo ( <b>Tf</b> •).	- 12 -
Figura 2.5. Reacciones químicas para la obtención de radicales <b>Tf</b> .	- 13 -
Figura 2.6. (a) 2,1,3-Benzotiadiazol ( <b>Bt</b> ); (b) 1,2,5-Tiadiazol.	- 14 -
Figura 2.7. Estructura del fluoreno ( <b>FI</b> ).	- 15 -
Figura 2.8. Estructura del carbazol ( <b>Cz</b> ).	- 16 -
Figura 2.9. Reacción general de hidroxialquilación.	- 18 -
Figura 2.10. Síntesis de polímero con fragmento <b>Tf</b> 1.	- 18 -
Figura 2.11. Síntesis de polímero con fragmento <b>Tf</b> 2.	- 18 -
Figura 2.12. Síntesis de polímero con fragmento <b>Tf</b> 3.	- 19 -
Figura 2.13. Síntesis de polímero fluorado con feniléter en catálisis superácida.	- 20 -
Figura 2.14. <b>HP</b> , a partir de monómero <b>AB<sub>2</sub></b> en catálisis ácida.	- 21 -
Figura 2.15. <b>HP</b> , a partir de monómero <b>AB<sub>2</sub></b> en catálisis superácida.	- 21 -
Figura 3.1. Montaje de destilación de disolventes orgánicos al vacío.	- 27 -
Figura 3.2. Ejemplo de montaje de reacción.	- 28 -
Figura 3.3. Diagrama de niveles de energía.	- 35 -
Figura 4.1. Ruta de síntesis del monómero <b>NF</b> .	- 37 -
Figura 4.2. Ruta de síntesis del monómero <b>NFIS</b> .	- 38 -
Figura 4.3. Espectro de <b>FT-IR</b> monómero <b>NFIS</b> .	- 39 -
Figura 4.4. Espectro de <b>FT-IR</b> de monómero <b>NF</b> .	- 41 -
Figura 4.5. Espectro de <b>FT-IR</b> monómero <b>NEC</b> .	- 41 -
Figura 4.6. Átomos numerados para <b>NFIS</b> , <b>NF</b> y <b>NEC</b> .	- 44 -
Figura 4.7. Espectro de <sup>1</sup> H-NMR en CDCl <sub>3</sub> monómero <b>NFIS</b> .	- 47 -
Figura 4.8. Espectro de <sup>1</sup> H-NMR en CDCl <sub>3</sub> del monómero <b>NF</b> .	- 47 -
Figura 4.9. Espectro de <sup>13</sup> C-NMR en CDCl <sub>3</sub> del monómero <b>NFIS</b> .	- 51 -
Figura 4.10. Espectro de <sup>13</sup> C-NMR en CDCl <sub>3</sub> del monómero <b>NF</b> .	- 51 -
Figura 4.11. Mecanismo de reacción general para la reacción de polihidroxialquilación en catálisis ácida.	- 52 -
Figura 4.12. Reacción de síntesis del Polímero <b>A</b> .	- 56 -
Figura 4.13. Espectro <b>FT-IR</b> del Polímero <b>A</b> .	- 57 -
Figura 4.14. Estructura del Polímero <b>A</b> ( <b>NFIS+NEC</b> ) con átomos numerados.	- 58 -
Figura 4.15. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN en CDCl <sub>3</sub> del Polímero <b>A</b> .	- 59 -
Figura 4.16. Espectro de <sup>13</sup> C-RMN en CDCl <sub>3</sub> del Polímero <b>A</b> .	- 60 -
Figura 4.17. Detalle <sup>13</sup> C-NMR en CDCl <sub>3</sub> , región C's cuaternarios aromáticos, Polímero <b>A</b> .	- 60 -
Figura 4.18. Detalle <sup>13</sup> C-NMR DEPT90 en CDCl <sub>3</sub> , región CH aromáticos, Polímero <b>A</b> .	- 61 -
Figura 4.19. Reacción de síntesis del Polímero <b>B</b> .	- 62 -
Figura 4.20. Espectro <b>FT-IR</b> del Polímero <b>B</b> .	- 63 -
Figura 4.21. Estructura del Polímero <b>B</b> ( <b>NF+NEC</b> ) con átomos numerados.	- 64 -

Figura 4.22. Espectro de <b>H<sup>1</sup>-RMN</b> en CDCl <sub>3</sub> del Polímero <b>B</b> .	- 64 -
Figura 4.23. Espectro de <b>C<sup>13</sup>-RMN</b> en CDCl <sub>3</sub> del Polímero <b>B</b> .	- 65 -
Figura 4.24. Detalle <b><sup>13</sup>C-NMR</b> en CDCl <sub>3</sub> , región C's cuaternarios aromáticos, Polímero <b>B</b> .	- 65 -
Figura 4.25. Detalle <b><sup>13</sup>C-NMR DEPT90</b> en CDCl <sub>3</sub> , región CH aromáticos, Polímero <b>B</b> .	- 66 -
Figura 4.27. Espectro <b>FT-IR</b> del Polímero <b>C</b> .	- 68 -
Figura 4.28. Estructura del Polímero <b>C (NFIS-AUTO)</b> con átomos numerados.	- 69 -
Figura 4.29. Espectro de <b>H<sup>1</sup>-RMN</b> en CDCl <sub>3</sub> del Polímero <b>C</b> .	- 70 -
Figura 4.30. Espectro de <b>C<sup>13</sup>-RMN</b> en CDCl <sub>3</sub> del Polímero <b>C</b> .	- 71 -
Figura 4.31. Detalle <b><sup>13</sup>C-RMN</b> , en CDCl <sub>3</sub> región C's cuaternarios aromáticos, Polímero <b>C</b> .	- 71 -
Figura 4.32. Detalle <b><sup>13</sup>C-RMN DEPT90</b> en CDCl <sub>3</sub> , región CH aromáticos, Polímero <b>C</b> .	- 72 -
Figura 4.33. Reacción de síntesis del Polímero <b>D</b> .	- 73 -
Figura 4.34. Espectro <b>FT-IR</b> del Polímero <b>D</b> .	- 74 -
Figura 4.35. Estructura del Polímero <b>D</b> con átomos numerados.	- 75 -
Figura 4.36. Espectro de <b><sup>1</sup>H-RMN</b> en CDCl <sub>3</sub> del Polímero <b>D</b> .	- 75 -
Figura 4.37. Espectro de <b>C<sup>13</sup>-RMN</b> en CDCl <sub>3</sub> del Polímero <b>D</b> .	- 76 -
Figura 4.38. Detalle <b><sup>13</sup>C-NMR</b> en CDCl <sub>3</sub> , región C's cuaternarios aromáticos, Polímero <b>D</b> .	- 77 -
Figura 4.39. Detalle <b><sup>13</sup>C-NMR DEPT90</b> en CDCl <sub>3</sub> , región CH aromáticos, Polímero <b>C</b> .	- 77 -
Figura 4.40. Crecimiento de un <b>HP's</b> a partir de un monómero <b>AB<sub>2</sub></b> .	- 79 -
Figura 4.41. Monómeros con sitios de reacción selectivos.	- 80 -
Figura 4.42. Ejemplo de <b>HP</b> (Sistema <b>D</b> ) mostrando los tipos de unidades posibles.	- 81 -
Figura 4.43. Ejemplo de <b>HP</b> (Sistema <b>B</b> ) mostrando los tipos de unidades posibles.	- 82 -
Figura 4.44. Síntesis de monómero mediante <b>CMM</b> .	- 83 -
Figura 4.45. Detalle de las señales de <b><sup>1</sup>H-NMR</b> (en CDCl <sub>3</sub> ) para el fragmento <b>Tf</b> .	- 88 -
Figura 4.46. Posibles fragmentos <b>Tf</b> para los Sistemas <b>A</b> y <b>B</b> .	- 89 -
Figura 4.47. Termograma de <b>TGA</b> en N <sub>2</sub> y aire del sistema <b>A</b> .	- 92 -
Figura 4.48. Termograma de <b>TGA</b> en N <sub>2</sub> y aire del sistema <b>B</b> .	- 92 -
Figura 4.49. Termograma de <b>TGA</b> en N <sub>2</sub> y aire del sistema <b>C</b> .	- 93 -
Figura 4.50. Termograma de <b>TGA</b> en N <sub>2</sub> y aire del sistema <b>D</b> .	- 93 -
Figura 4.51. Termograma de <b>DSC</b> en N <sub>2</sub> para el sistema <b>A</b> .	- 94 -
Figura 4.52. Termograma de <b>DSC</b> en N <sub>2</sub> para el sistema <b>B</b> .	- 95 -
Figura 4.53. Termograma de <b>DSC</b> en N <sub>2</sub> para el sistema <b>C</b> .	- 95 -
Figura 4.54. Termograma de <b>DSC</b> en N <sub>2</sub> para el sistema <b>D</b> .	- 96 -
Figura 4.55. Topografía 1D (izq.) y 2D (der.) del polímero <b>C</b> , la resolución es de 60 μm.	- 98 -
Figura 4.56. Imágenes de <b>AFM</b> que muestran la topografía de la película del sistema <b>C</b> . 1D (izq.); 2D (der.); 3D (abajo).	- 99 -
Figura 4.57. Micrografía de <b>AFM</b> de una película delgada del monómero <b>NFIS</b> .	- 99 -
Figura 4.58. Esquema general de las fases de las monocapas de Langmuir ( <b>ML</b> ).	- 101 -
Figura 4.59. Isotermas de Langmuir.	- 102 -
Figura 4.60. Curvas de histéresis de las <b>ML</b> .	- 103 -
Figura 4.61. Esquema de empaquetamiento de monocapas, rígido (arriba), compacto (abajo).	- 104 -
Figura 4.62. Espectros de absorción de <b>UV-VIS</b> de los polímeros.	- 105 -

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Principales monómeros, catalizadores y disolvente utilizados en el proyecto de investigación.....	- 26 -
Tabla 3.2. Parámetros de síntesis del <b>Sistema A</b> .....	- 29 -
Tabla 3.3. Parámetros de síntesis del <b>Sistema B</b> .....	- 29 -
Tabla 3.4. Parámetros de síntesis del <b>Sistema C</b> .....	- 30 -
Tabla 3.5. Parámetros de síntesis del <b>Sistema D</b> .....	- 30 -
Tabla 3.6. Parámetros para la síntesis de monocapas de Langmuir ( <b>ML</b> ).....	- 34 -
Tabla 3.7. Parámetros para las curvas de histéresis de las <b>ML</b> .....	- 34 -
Tabla 4.1. Asignación de señales <b>FT-IR</b> para monómero <b>NFIS</b> .....	- 40 -
Tabla 4.2. Asignación de señales <b>FT-IR</b> para monómero <b>NF</b> .....	- 42 -
Tabla 4.3. Asignación de señales <b>FT-IR</b> para monómero <b>NEC</b> .....	- 43 -
Tabla 4.4. Asignación de señales de <b><sup>1</sup>H-NMR</b> para monómeros.....	- 46 -
Tabla 4.5. Correlación C-H por <b>HMQC</b> para <b>NFIS</b> .....	- 48 -
Tabla 4.6. Correlación <b><sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H</b> por <b>HMBC</b> para <b>NFIS</b> . (Izquierda).....	- 49 -
Tabla 4.7. Asignación de <b><sup>13</sup>C</b> 's cuaternario para <b>NFIS</b> (Derecha).....	- 49 -
Tabla 4.8. Asignación de señales de <b><sup>13</sup>C-RMN</b> para los monómeros.....	- 50 -
Tabla 4.9. Optimización de condiciones de reacción del Polímero <b>A</b> .....	- 56 -
Tabla 4.10. Optimización de condiciones de reacción del Polímero <b>B</b> .....	- 62 -
Tabla 4.11. Optimización de condiciones de reacción del Polímero <b>C</b> .....	- 67 -
Tabla 4.12. Optimización de condiciones de reacción del Polímero <b>D</b> .....	- 73 -
Tabla 4.13. Señales y áreas de señales representativas de <b><sup>1</sup>H-NMR</b> .....	- 85 -
Tabla 4.14. Grados de ramificación ( <b>DB</b> ).....	- 86 -
Tabla 4.15. Fórmulas y grados de conversión ( <b>X</b> ).....	- 87 -
Tabla 4.16. $\delta$ para los átomos de C del fragmento <b>Tf</b> .....	- 89 -
Tabla 4.17. Solubilidad de los polímeros.....	- 90 -
Tabla 4.18. Pesos moleculares y análisis térmico.....	- 91 -
Tabla 4.19. Cálculo de grados de polimerización.....	- 97 -
Tabla 4.20. Parámetros de Monocapas de Langmuir ( <b>ML</b> ).....	- 103 -
Tabla 4.21. Parámetros de espectroscopia <b>UV-VIS</b> .....	- 106 -
Tabla 4.22. Cálculo de eficiencias cuánticas con Esfera Integradora ( <b>EI</b> ).....	- 108 -
Tabla 4.23. Determinación de factor de sección transversal $\sigma$ .....	- 109 -

## ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA

ATR	Reflectancia total atenuada
ABn	Monómero con una funcionalidad A y n funcionalidad B.
AFM	Microscopia de fuerza atómica
AπD	Aceptor pi donador
Bc	Bencilo (fragmento funcional)
Bz	Benzotiadiazol (fragmento funcional)
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CMM	Metodología de acoplamiento de monómero
Cz	Carbazol (fragmento funcional)
DB	Grado de ramificación
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona
DEPT	Aumento sin distorsión por transferencia de polarización.
DIO	p-Dioxano
DMF	Dimetilformamida
DMM	Metodología de monómero doble
DMSO	Dimetilsulfóxido
EI	Esfera Integradora
EO	Electro óptico
FI	Fluoreno (fragmento funcional)
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
GAP	Brecha HOMO-LUMO
GPC	Cromatografía por permeación en gel
HMBC	Correlación heteronuclear cuántica múltiple
HMQC	Correlación heteronuclear de enlace múltiple
HOMO	Orbital ocupado de más alta energía
HP's	Polímeros hiperramificados
LB	Langmuir-Blodgett
LUMO	Orbital desocupado de más baja energía
M <sub>N</sub>	Peso molecular en número
MSA	Ácido metanosulfónico
M <sub>w</sub>	Peso molecular en peso.
NEC	N-etil-carbazol
NF	4-(4-(9,9-dimetilfluoren-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol-7-il)carbaldehído
NFIS	4-(4-(9,9-dimetilfluoren-2-il)-2,1,3-benzothiadiazol-7-il)benzaldehído
NLO	Óptica no lineal (non-linear-optics)
NLT	Transmisión no lineal
NMP	N-Metilpirrolidona
OE	Opto electrónico
OLED's	Diodos orgánicos emisores de luz

OPV's	Materiales orgánicos fotovoltaicos
PDI	Polidispersidad
RMN	Resonancia magnética nuclear
RPM	Revoluciones por minuto
SDBS	Base de datos de espectros de compuestos orgánicos
SEA	Sustitución electrofílica aromática
SHG	Generación de segundos armónicos.
SMM	Metodología de monómero único
TCE	Tetracloroetano
$T_d$	Temperatura de descomposición
Tf	Trifenilmetano (fragmento funcional)
TFA	Ácido trifluoroacético
Tf-OH	Trifenilmetanol (fragmento funcional)
TFSA	Ácido trifluorometansulfónico ó Ácido tríflico
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TPA	Absorción de dos fotones
TPEF	Fluorescencia excitada de dos fotones
Tríflico (Ácido)	Ácido trifluorometansulfónico
UV-VIS	Ultravioleta visible
X	Grado de conversión
$\sigma$	Factor de sección transversal
$\phi$	Eficiencia cuántica

\* \* \* \* \*

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se determinaron condiciones óptimas de síntesis de cuatro polímeros hiperramificados con grupos funcionales de interés para la optoelectrónica (trifenilmetano, fluoreno, carbazol y benzotiadiazol). Todos los materiales exhibieron un grado de ramificación superior al 0.5 estadístico (2 de ellos con 1.0). La síntesis se llevó a cabo mediante la reacción de polihidroxiálquilación superácida (con los ácidos **TFSA** y **TFA**) mediante la autocondensación y co-polimerización de monómeros funcionales del tipo **AB<sub>2</sub>** y **A<sub>2</sub>**. Los materiales fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas (**FT-IR-ATR**, **RMN**, **UV-VIS**) y térmicas (**TGA** y **DSC**) así como **GPC**. Se obtuvieron las isothermas y curvas de histéresis de monocapas de Langmuir (**ML**) de los materiales. Se obtuvieron micrografías de **AFM** de películas delgadas preparadas mediante spin-coating. Se determinaron los parámetros ópticos (eficiencia cuántica  $\phi$  y factor de sección transversal  $\sigma$ ). Los materiales sintetizados mostraron propiedades de interés para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

# 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales forman parte de la historia de la civilización, se encuentran profundamente asentados en nuestra cotidiana visión del mundo. El desarrollo y avance de una sociedad ha estado ligado a la habilidad de producir y manipular materiales para satisfacer nuestras necesidades. Metales, cerámicos, polímeros, composites, semiconductores, son algunos tipos de materiales. La actual perspectiva para muchos de ellos está enfocada en el desarrollo de materiales inteligentes y su aplicación en tecnología. La ciencia de materiales investiga las relaciones existentes entre la estructura de un material y sus propiedades [1].

El estudio de la relación entre la estructura molecular de una sustancia y sus propiedades macroscópicas ha permitido reunir suficiente información para que sea posible el diseño racional de materiales para su aplicación en tecnologías específicas. Con base en la arquitectura molecular y la presencia y combinación de ciertos grupos funcionales se puede desarrollar la modulación fina de ciertas propiedades (como la respuesta a radiación electromagnética, potenciales eléctricos, campos magnéticos, presión mecánica, pH, etc.) [2]. Los materiales orgánicos, en particular los polímeros, representan una opción en crecimiento en el área de dispositivos optoelectrónicos debido a su versatilidad y bajo costo de producción.

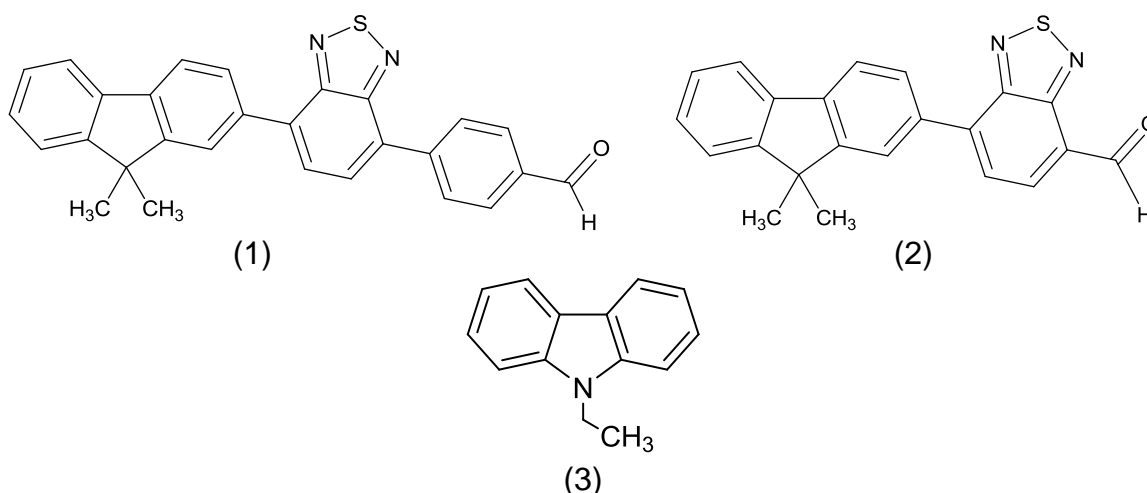


Figura 1.1. Monómeros bajo estudio, **NFIS** (1), **NF** (2) & **NEC** (3).

En el presente trabajo de investigación fue estudiado un conjunto de nuevos polímeros hiperramificados sintetizados por condensación a partir de monómeros carbonílicos y aromáticos, los cuales son susceptibles de experimentar una reacción de polihidroalquilación en catálisis ácida. Dichos monómeros se muestran en la Figura 1.1. Los nuevos polímeros que se sintetizaron utilizando derivados del benzaldehído con heterociclos aromáticos mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática (**SEA**). Los grupos funcionales presentes en los monómeros (fluoreno (**Fl**), benzotiadiazol (**Bt**) y carbazol (**Cz**)), son ampliamente utilizados por sus propiedades optoelectrónicas. La caracterización de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas, térmicas y ópticas.

En la última década, un grupo de investigación en el IIM-UNAM ha desarrollado un método de síntesis de polímeros que ha permitido obtener una enorme familia de materiales que han sido aplicados exitosamente en dispositivos optoelectrónicos y membranas de separación de gases [3,4]. La síntesis de estos materiales se lleva a cabo mediante un proceso versátil, en un solo paso (*one pot*), libre de metales, con monómeros disponibles, de fácil purificación y disposición de residuos, y con la generación de agua como subproducto de la reacción de policondensación.

La reacción de polimerización es de sustitución electrofílica aromática tipo Friedel-Crafts en la que el catalizador es un superácido como el ácido trifluorometanosulfónico (**TFSA**) o el ácido trifluoroacético (**TFA**). De esta manera se busca tener un control de la acidez en el sistema catalítico, y por tanto en la reactividad del compuesto carbonílico. Asimismo, estos catalizadores ofrecen, entre sus ventajas, una fácil preparación y purificación, así como un medio de reacción homogéneo, debido a que los monómeros son generalmente solubles en estos medios y su eliminación tras la síntesis es sencilla y eficiente. Durante el desarrollo del proyecto fueron se encontraron las mejores condiciones de reacción.

En la Figura 1.2 se muestran las estructuras de los cuatro materiales sintetizados. Los polímeros **C** y **D** son producto de la autocondensación de los monómeros **NFIS** y **NF** respectivamente, con funcionalidad **AB<sub>2</sub>**. Los Polímeros **A** y **B** son producto



de la copolimerización de los monómeros **NFIS** y **NF** respectivamente con el monómero **NEC**, con una funcionalidad del tipo **A<sub>2</sub>**.

La polimerización de este tipo de monómeros da lugar a polímeros hiperramificados, un término acuñado por Kim & Webster [5], el cual se refiere a una arquitectura molecular arborescente lo que le confiere al material propiedades físicas y químicas de interés.

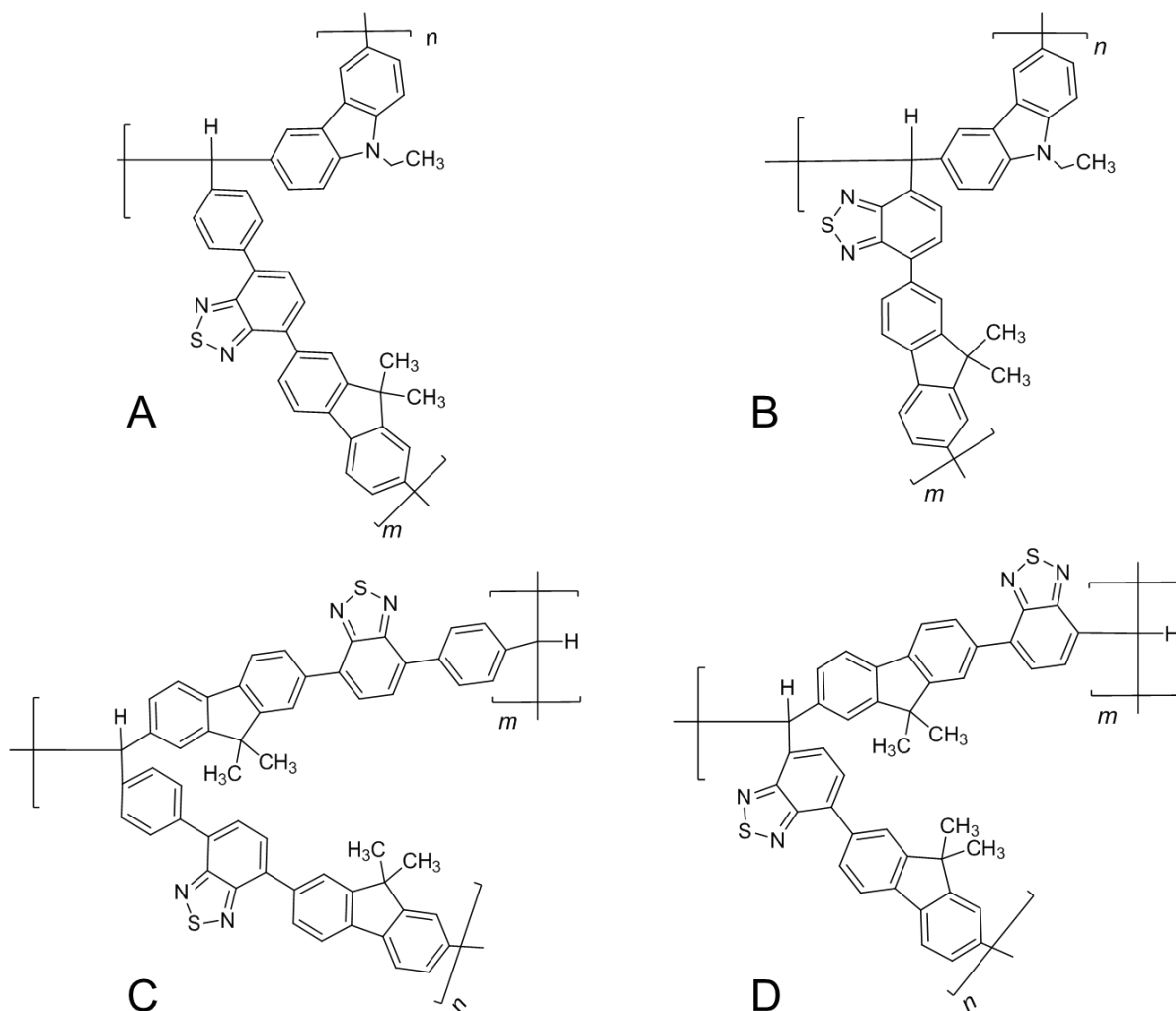


Figura 1.2. Polímeros sintetizados, nombrados con las letras **A**, **B**, **C** y **D**.

## 2. ANTECEDENTES

Vivimos en un mundo complejo en busca de soluciones sencillas. A lo largo de la historia, el progreso de la humanidad ha estado ligado a su capacidad para crear y manipular materiales, para satisfacer y generar necesidades. El conocimiento empírico que permitió la transformación y aplicación de maderas, metales, rocas, cerámicos, vidrio, lana, seda, sentó las bases de una *protociencia*, la alquimia, cuyo objetivo máximo se volvió encontrar la piedra filosofal, objeto mítico capaz de transformar los metales vulgares en oro y conceder la vida eterna, objetivo que hasta donde sabemos, nunca se ha conseguido. Con el nacimiento de la química, hace unos 250 años, se hizo a un lado la unidireccional y oscura búsqueda de la piedra filosofal en favor de una tarea mucho más diversa y tangible, expresada claramente en el enorme impacto que tuvieron, a partir de la revolución industrial, los colorantes, los medicamentos, y los fertilizantes sintéticos y, un poco más tarde, los polímeros.

En 100 años, los polímeros sintéticos han cambiado por completo nuestra manera de vivir el mundo. Estos materiales nos visten, cobijan, transportan, protegen, y envuelven; ellos poseen una enorme variabilidad de propiedades físicas y químicas que los hacen presentes desde en naves espaciales hasta dentro de nuestros cuerpos. Estos materiales han tomado un papel indispensable dentro de una sociedad cuya creciente demanda por nuevos materiales motiva el trabajo de investigación con el propósito de alcanzar propiedades de vanguardia [6].

El término polímero se deriva de los términos griegos “*poli*” (πολυ) y “*meros*” (μερος) que significan “muchos” y “partes” respectivamente; un polímero es, por tanto, una gran molécula compuesta de muchas pequeñas unidades repetidas (los monómeros) unidas mediante enlaces químicos covalentes. Las reacciones químicas a través de las cuales los monómeros se combinan para formar un polímero son llamadas polimerizaciones. Puede haber cientos, miles o millones de moléculas de monómeros unidas dentro de la (*macro*) molécula que conforma al polímero. Cuando se habla de polímeros, se está haciendo referencia a material con

un peso molecular dentro del orden de cientos, miles (o millones) de  $g/mol$  [7]. Los polímeros naturales como las proteínas, la celulosa y la seda fueron sintetizados mediante procesos de policondensación. La policondensación es el proceso de polimerización favorito de la naturaleza debido a que el bajo cambio en entropía permite que ocurra a bajas temperaturas. La síntesis de polímeros mediante procesos de policondensación juega un papel único en la historia de la química en general, y en particular, en la química de polímeros [8].

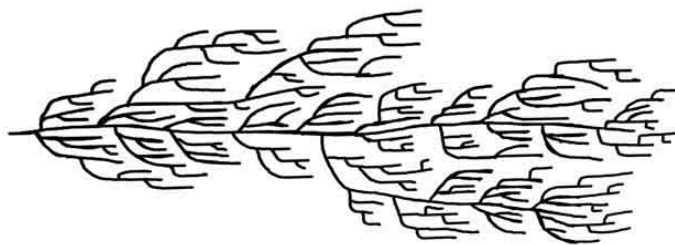
## 2.1 POLÍMEROS HIPERRAMIFICADOS

En la ciencia de materiales, la correlación entre estructura y arquitectura molecular con las propiedades macroscópicas del polímero es fundamental. Estas propiedades dependen en gran medida de los grupos funcionales presentes, los cuales dan al polímero su carácter funcional. Por otro lado, el papel que juega la arquitectura molecular tiene un efecto en propiedades físicas como solubilidad y estabilidad térmica. Uno de los principales retos en la ciencia de los polímeros es la síntesis controlada de arquitecturas moleculares multifuncionales mediante la incorporación de grupos funcionales específicos [9].

A principios de los años 80's una oleada de entusiasmo inundó al grupo de investigación en polímeros de DuPont debido a un método que permitía la síntesis de materiales con distintas arquitecturas. Los polímeros con forma de estrella que poseían un gran número de grupos funcionales activos en la periferia llamó particularmente la atención, debido a que las películas delgadas de estos polímeros estrella exhibían una excepcional dureza al ser sometidos a agentes de entrecruzamiento, incluso a bajas temperaturas [10].

El término “hiperramificado” aplicado a una arquitectura polimérica fue acuñado por Kim y Webster, y se refiere a un tipo de ramificación de tipo “arbolado”. Este tipo de ramificación es una invención de la evolución, el cual se encuentra presente tanto

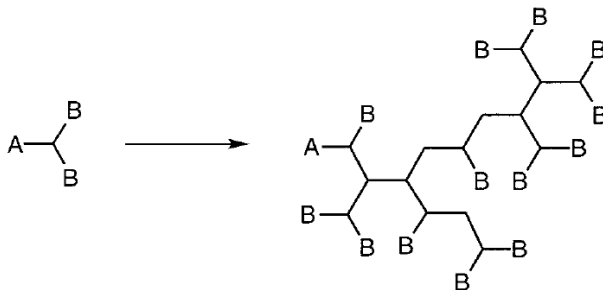
en plantas y animales, por ejemplo en la amilopectina y el glucógeno, respectivamente. En la Figura 2.1 se aprecia el ejemplo de este tipo de arquitectura.



*Figura 2.1. Diagrama de una arquitectura hiperramificada.*

El descubrimiento de los polímeros hiperramificados atrajo la curiosidad alrededor de aquellas arquitecturas poliméricas en las cuales las ramificaciones son más densas y, por tanto, el número de grupos funcionales es mayor. Desde el principio se previó que este tipo de polímeros podían ser obtenidos mediante polimerización por condensación de monómeros del tipo **AB<sub>x</sub>**. Los polímeros con este tipo de arquitecturas se han estudiado ampliamente y han sido el objeto de varios libros de texto [11].

La síntesis de los polímeros hiperramificados (**HP's**) muestra mucha similitud con los polímeros lineales convencionales. Los polímeros hiperramificados son típicamente preparados por polimerización de monómeros del tipo **AB<sub>n</sub>**. Cuando *x* es 2 o mayor, la polimerización da lugar a polímeros altamente ramificados, siempre y cuando el grupo A reaccione exclusivamente con el grupo B de la otra molécula, como se puede ver en la Figura 2.2.



*Figura 2.2. Formación de polímero hiperramificado a partir de un monómero **AB<sub>2</sub>**.*

Los **HP's** muestran similitudes en sus propiedades con respecto a los dendrímeros y es posible obtenerlos en reacciones en un solo paso, lo cual representa una enorme ventaja en costo y tiempo con respecto a los dendrímeros que requieren procesos de reacción/protección/desprotección por cada generación. Esta situación permite su producción a gran escala y su aplicación en el sector industrial. La construcción de polímeros con estructura controlada con mayor similitud a los dendrímeros ha sido obtenida a través de la preparación de **HP's** derivados de monómeros del tipo **AB<sub>2</sub>**.

En lo últimos 15 años, los **HP's** han recibido mucha atención debido a sus únicas propiedades químicas y físicas así como para su aplicación como recubrimientos, aditivos, liberación de drogas y genes, como bloques de construcción macromoleculares, en nanotecnología y en general en las ciencias supramoleculares. En la Figura 2.3 se muestra uno de los primeros **HP's** obtenidos por Kim & Webster.

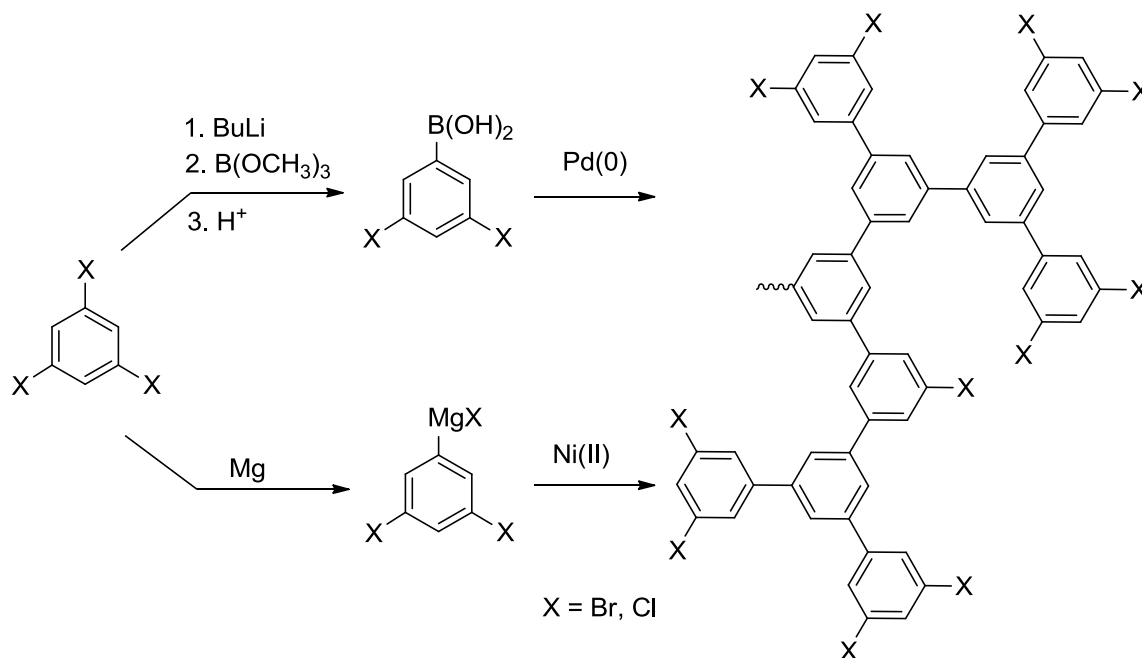


Figura 2.3. Polifenileno hiperramificado (**HP**).

La síntesis de **HP's** se clasifica de acuerdo al modo en el cual pueden ser preparados: metodología de un solo monómero (*Single Monomer Methodology*, **SMM**) y metodología de dos monómeros (*Double Monomer Methodology* **DMM**). En

las polimerizaciones del tipo **SMM** de un monómero **AB<sub>n</sub>** o **AB<sub>n</sub>** latente da lugar a moléculas hiperramificadas. La **SMM** puede ser llevada a cabo por, al menos, cuatro técnicas: (1) policondensación de monómeros **AB<sub>n</sub>**, (2) polimerización por autocondensación de monómeros vinílicos, (3) policondensación por apertura de anillo y (4) polimerización por transferencia de protón. En lo que respecta a **DMM**, la polimerización directa de dos monómeros adecuados da lugar al polímero hiperramificado [12].

El grado de ramificación (*degree of branching*, **DB**) es uno de los parámetros moleculares que pueden describir a los **HP's** debido su estructura ramificada contiene un gran número de grupos terminales. El **DB** está relacionado con las propiedades físicas de los polímeros, tales como temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), el grado de cristalinidad y viscosidad en solución y en fundido. De acuerdo con el análisis cinético basado en la igual reactividad de los grupos funcionales y monómeros (i. e. polimerización aleatoria), el máximo valor para el **DB** no puede exceder 0.5 para polímeros hiperramificados obtenidos a partir de monómeros **AB<sub>2</sub>** [13]. La determinación del **DB** puede llevarse a cabo mediante la cuantificación de grupos funcionales utilizando métodos espectroscópicos como **RMN** y **FT-IR**. El **DB**, junto con otros parámetros, como el avance de reacción y la polidispersidad permiten una precisa descripción de la arquitectura molecular.

## 2.2 POLIMEROS FUNCIONALES

Existe un tipo clasificación particular de materiales poliméricos llamados “*polímeros funcionales*”, los cuales son definidos como un polímero que presenta reactividad química específica o posee una propiedad física, biológica o farmacológica característica. Algunos ejemplos típicos son polímeros con actividad catalítica, unión selectiva con ciertas especies químicas, transporte de carga eléctrica o conversión de luz en energía [14].

La funcionalidad de estos polímeros se debe a las unidades individuales de grupos funcionales presentes en la estructura polimérica, que pueden formar parte de la

cadena principal o ser grupos colgantes aledaños a la misma; así mismo, pueden formarse durante la síntesis o mediante la posterior modificación del material polimérico.

La funcionalización de polímeros para la obtención de materiales optoelectrónicos es un área en crecimiento, la idea esencial es la interacción (respuesta) de un material con cierto tipo de radiación. Esta idea ha ganado mucha atención debido al amplio espectro de sus aplicaciones; por ejemplo, en ingeniería de recubrimientos y en sistemas microelectromecánicos [15].

Los fenómenos optoeléctricos (**OE**) están relacionados con la interacción de un campo eléctrico con un proceso óptico. Actualmente, la relevancia tecnológica de los efectos **OE** se ha incrementado debido a las varias aplicaciones en los dispositivos de comunicación óptica. En busca de nuevos materiales **OE**, se han explorado compuestos orgánicos y, de particular interés, sistemas poliméricos. Aunque los polímeros son baratos y de fácil procesabilidad, poseen una desventaja térmica en comparación con sus homólogos inorgánicos, limitando sus aplicaciones potenciales. A pesar de ello, se está dedicando un gran esfuerzo en la investigación de polímeros **OE** [16], los cuales deben cumplir con ciertos criterios estructurales para ser considerados.

Los grupos funcionales orgánicos que poseen una estructura centro-asimétrica y contienen electrones  $\pi$  deslocalizados (*fragmentos conjugados*) presentan comportamiento de **NLO** (*Non Linear Optics*), un tipo de comportamiento **OE**. En estos casos, un fragmento Electro-Donador y otro Electro-Aceptor se unen mediante un sistema de electrones  $\pi$  (abreviado como **A $\pi$ D**). Los polímeros con **NLO** de segundo orden tienen potenciales aplicaciones técnicas, por ejemplo en la modulación e interrupción (*switching*) electróptica y/o en la generación de segundos armónicos (*Second-Harmonic Generation* **SHG**). Actualmente existen materiales comerciales disponibles para este tipo de aplicaciones [17]. Se han explorado una gran cantidad de materiales, y al día actual, la investigación está focalizada a la optimización de propiedades secundarias como la estabilidad térmica, adhesión o

expansión térmica, propiedades que dependen fuertemente de la arquitectura molecular.

Fundamentalmente, existen dos categorías de sistemas poliméricos con **NLO** de segundo orden, generalmente llamados sistemas poliméricos electro-ópticamente activos [18]: (1) sistemas huésped/anfitrión que consisten en soluciones sólidas (un soluto disuelto en la matriz polimérica) de una pequeña cantidad de compuestos **A $\pi$ D** embebidos en el material; (2) sistemas que consisten en polímeros con fragmentos **A $\pi$ D** incorporados dentro de la cadena principal o como fragmentos laterales [19]. En este último caso la rigidez de la matriz polimérica puede ser mejorada mediante el entrecruzamiento químico.

En el presente trabajo se sintetizan y estudian sistemas del segundo tipo, donde los fragmentos funcionales electro-ópticamente activos se encuentran unidos químicamente a la estructura polimérica. A continuación, se discute brevemente la naturaleza e interés en los grupos funcionales presentes en los sistemas bajo estudio.

## 2.3 FRAGMENTOS FUNCIONALES

Existen tres maneras de generar estos fragmentos funcionales en una estructura polimérica; la primera es que el monómero posea el fragmento funcional en su estructura desde el principio, la segunda es que el grupo funcional se genere como resultado de la ruptura y formación de enlaces involucrados en la reacción de polimerización y la tercera es mediante la modificación química del polímero al someterlo a una reacción química que dé lugar al grupo funcional.

Debido a sus relevantes propiedades, los grupos funcionales carbazol (**Cz**), fluoreno (**Fl**), y benzotiazol (**Bt**) son particularmente importantes para el diseño molecular de nuevos compuestos orgánicos multifuncionales. En este proyecto se utilizan monómeros que contienen estos tres grupos funcionales. La propiedad clave en estos sistemas moleculares con fragmentos fuertemente aceptores es la



significativa redistribución de carga seguida de la excitación y la consecuente formación de estados de transferencia de carga, los cuales son responsables de sus propiedades espectroscópicas. Este tipo de sistemas ha sido ampliamente investigado tanto experimental como teóricamente. Adicionalmente, la incorporación de grupos **Fl** y **Bt** dentro de la estructura polimérica ha sido ampliamente estudiado y ha probado ser una poderosa técnica para obtener materiales orgánicos con propiedades físicas adecuadas para su uso en optoelectrónica. Los estados de transferencia de carga poseen energías mucho más bajas que los estados excitados de los grupos funcionales por separado, por tanto la incorporación de **Bt** ofrece un modo de reducir la brecha **HOMO-LUMO** y desplazar la fluorescencia hacia mayores longitudes de onda. Un 4° grupo funcional, el triarilmetano (**Tf**) merece atención pues se forma como consecuencia de la reacción de polimerización y posee gran potencial sintético. En las siguientes secciones se revisan brevemente las principales características de estos grupos funcionales.

### 2.3.1 Trifenilmetano (**Tf**)

El trifenilmetano (**Tf**) es de gran relevancia para la química de radicales. Durante el S. XIX el entendimiento de compuestos orgánicos apenas comenzaba a evolucionar. La teoría de los radicales libres surgió de forma prometedora, gracias a Moses Gomberg que, en 1900, reportó la síntesis de un radical libre estable; la síntesis se muestra en la Figura 2.4 (1) y en la Figura 2.4 (2). La reacción del radical **Tf** con O<sub>2</sub>, reacción que ayudó a elucidar la estructura del radical el **Tf**, tuvo un impacto inmediato y promovió el rápido desarrollo de la química de radicales en el S. XX [20].

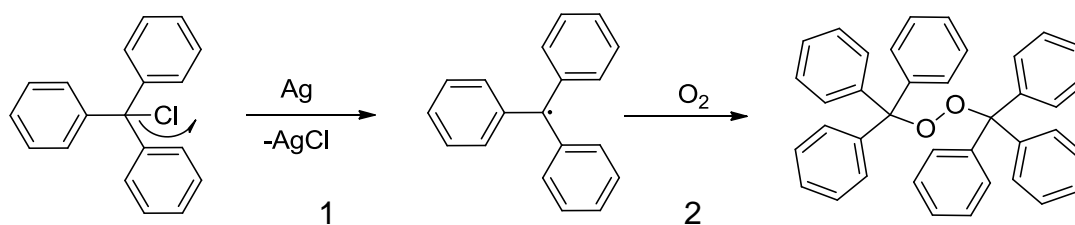


Figura 2.4. Síntesis del radical trifenilmetilo (**Tf•**).

Las bases teóricas para el entendimiento de los radicales libres fueron inicialmente establecidas por G. N. Lewis en 1916. Su propuesta sobre enlaces a partir de pares de electrones y la posibilidad de sistemas con número non de electrones fue fuertemente influenciada por los trabajos pioneros de Gomberg, Schlenk y McBride [21]. Posteriormente fue posible realizar cálculos de la distribución de densidad de espín. Además, la fluorescencia por inducción de láser y la espectroscopia de emisión son otras técnicas experimentales mediante las cuales se puede caracterizar el fragmento **Tf**.

En conclusión, el descubrimiento de radicales estables **Tf•** fue de gran interés e importancia para la cimentación de la teoría electrónica de la química orgánica. La comprobación de la existencia de radicales libres con diferentes niveles de estabilidad dio lugar a muchos avances en la química teórica y su aplicación práctica, así como a una variedad de reacciones con radicales libres, como las polimerizaciones y sustituciones, que son de gran importancia industrial. De acuerdo con lo anterior se considera al **Tf** un fragmento de gran potencial para su aplicación en materiales orgánicos sintéticos debido a su accesible tratamiento químico para la obtención de radicales estables [22]. En la Figura 2.5 se muestran algunas rutas reportadas para la obtención de polímeros con radicales **Tf** en su estructura.

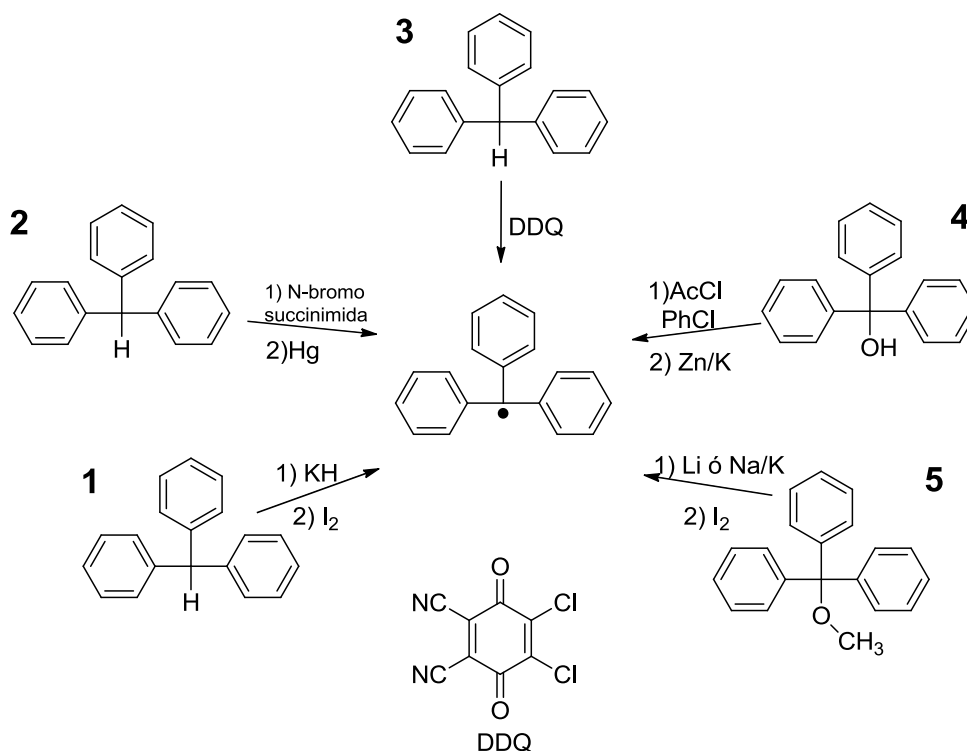


Figura 2.5. Reacciones químicas para la obtención de radicales **Tf**.

Las reacciones presentadas en la Figura 2.5 son: (1) Reducción con metal alcalino seguida de oxidación con yodo; (2) Bromación seguida de reducción con mercurio; (3) Deshidrogenación oxidativa con **DDQ**; (4) Reducción con aleación zinc-potasio; (5) Reducción con metal alcalino seguida de oxidación con yodo. De estas técnicas el uso de **DDQ**, es una de las alternativas más accesibles. La química del **Tf** así como sus aplicaciones pueden extenderse a sistemas de la forma triarilmetanos, donde los grupos arilos pueden ser anillos aromáticos (heterociclos).

### 2.3.2 Benzotiadiazol (**Bt**)

El benzotiadiazol (**Bt**), Figura 2.6.a, es un compuesto aromático derivado del tiadiazol (Figura 2.6.b), el cual es un heterociclo aromático con átomos de S y N. Se ha mostrado que los pigmentos con fragmentos benzotiadiazol **Bt** poseen espectros de absorción más anchos (lo cual implica absorción de un mayor número de

longitudes de onda) y una menor brecha (*gap*) **HOMO-LUMO** [23]. El **Bt** es un fragmento electro-atractor que puede ser conjugado con un fragmento electro-donador para formar olíómeros o polímeros con valores pequeños de energía en la brecha **HOMO-LUMO** mediante un sistema **AπD**.

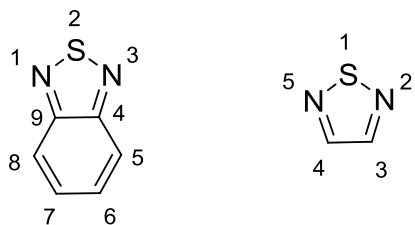


Figura 2.6. (a) 2,1,3-Benzotriazol (**Bt**); (b) 1,2,5-Triazol.

Debido a su efecto en la magnitud de la brecha y a sus propiedades para transporte de carga, el **Bt** ha sido ampliamente utilizado en el diseño de celdas solares y en dispositivos electrocrómicos en copolímeros conjugados de tiofeno [24,25].

### 2.3.3 Fluoreno (**Fl**)

El fluoreno (**Fl**), Figura 2.7, es un hidrocarburo policíclico aromático, conocido por su intensa fluorescencia violeta (de la cual viene su nombre) [26]. Los olíómeros conjugados basados en **Fl** representan una emergente clase de materiales que complementan las propiedades de sus análogos poliméricos. Actualmente, existe una enorme diversidad de estructuras accesibles con versátiles métodos de síntesis a través de distintas reacciones de acoplamiento. Emisiones en verde, rojo y blanco también son posibles mediante la inserción de los sustituyentes adecuados, los materiales basados en **Fl** poseen rápido transporte de carga bipolar, lo cual es una característica muy importante en semiconductores orgánicos. [27]

Existen varias reacciones de acoplamiento carbono-carbono que son empleadas para sintetizar olíómeros a partir de monómeros de fluoreno. Entre ellas se encuentran el acoplamiento de Yamamoto, el acoplamiento de Suzuki (el más utilizado), y la arilación de Friedel-Crafts (poco usada) [28].

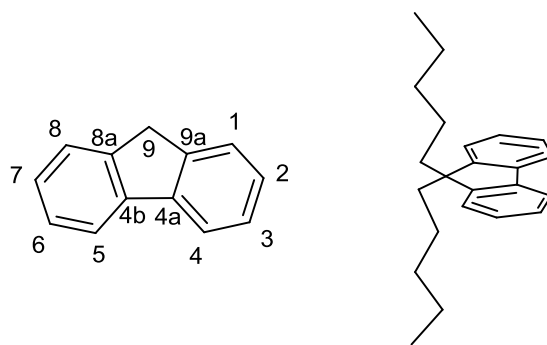


Figura 2.7. Estructura del fluoreno (**FI**).

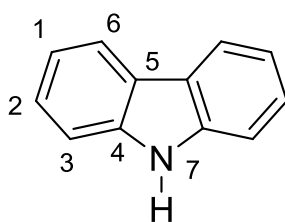
Los polímeros y oligómeros basados en **FI** pueden emitir luz azul profundo con una eficiencia mayor a 99 % en solución y 90 % en películas sólidas, propiedades poco comunes en esta región del espectro. Debido a que los grupos enlazados en la posición 9 del **FI**, se encuentran perpendiculares al sistema  $\pi$  conjugado. Estos sustituyentes permiten modular la solubilidad y las propiedades de agregación de forma independiente a sus propiedades electrónicas. Los polímeros con fluoreno en su estructura han jugado un papel importante en electrónica orgánica y fotónica, exhiben emisión eficiente de luz polarizada, prolongada electroluminiscencia y un prometedor desempeño en celdas solares orgánicas [29].

#### 2.3.4 Carbazol (**Cz**)

El carbazol (**Cz**), Figura 2.8, es un compuesto aromático heterocíclico. Es un triciclo que consiste en un anillo de pirrol con dos anillos de benceno fusionados por dos enlaces. El carbazol es un 9-azafluoreno, además es isoelectrónico al fluoreno. Los polifluorenos han sido ampliamente investigados debido a su gran potencial como emisores azules en **OLED's**. Los polímeros basados en carbazol funcionan como donadores electrónicos debido al átomo de nitrógeno, esto se ve expresado en los altos valores de energía **HOMO**, en comparación con sus homólogos de fluoreno. Los derivados de carbazol poseen una estructura conjugada plana y buenas propiedades transporte de huecos. [30] Por otro lado las distintas sustituciones en

la posición 7 permite modular sus propiedades de solubilidad y de empaquetamiento en estado sólido (películas).

Debido a estas propiedades, los polímeros y oligómeros basados en carbazol han sido investigados como materiales para sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos como transistores y **LED's**. Los policarbazoles son de particular interés como emisores azules para **LED's**, los cuales, a diferencia de los polifluorenos, no presentan los efectos de la emisión en verde debida a los productos de oxidación.



*Figura 2.8. Estructura del carbazol (Cz).*

Se pueden obtener compuestos orgánicos multifuncionales mediante la unión química de varios fragmentos moleculares comunes para dar lugar a complejas moléculas o polímeros que poseen combinadas las propiedades físicas, ópticas, térmicas y químicas necesarias para su exitosa aplicación en dispositivos orgánicos.

Muchas propiedades moleculares pueden ser modificadas mediante la incorporación de grupos orgánicos funcionales específicos responsables de características particulares dentro de la estructura molecular.

## 2.4 SÍNTESIS DE POLÍMEROS

En la actualidad la química ha tenido que adaptarse a los nuevos requerimientos de una sociedad que se compromete con su entorno. Estas demandas, concentradas en el decálogo de la química verde son un llamado a la sustentabilidad, a garantizar que nuestras acciones presentes no pongan en riesgo las oportunidades de las

generaciones futuras. La química, en su papel de crear mundo, lanza diariamente una enorme cantidad de sustancias nuevas de las cuales debe hacerse responsable. Esto es un doble reto que necesita conjugar el desarrollo innovador de métodos de síntesis con la obtención de materiales con propiedades de interés.

La polimerización por pasos y, en particular, las reacciones de policondensación son muy utilizadas para la síntesis de polímeros funcionales debido a la gran variedad de monómeros disponibles y a las distintas reacciones que pueden ocurrir entre ellos [31]. En general los procesos de síntesis de polímeros hiperramificados se realizan mediante reacciones de acoplamiento C-C, C-O, C-N, C-S, C-Si. En lo que respecta a los acoplamientos C-C, se tienen cuatro rutas principales: los acoplamientos catalizados por Ni y Pd con monómeros aromáticos con grupos C-B(OR)<sub>2</sub>, C-Cl, C-Br; los acoplamientos catalizados por Pd (reacción de Heck); la sustitución nucleofílica de grupos C-Cl por carbaniones, y por último, la sustitución electrofílica en catálisis ácida de grupos aromáticos (fenil-éteres) por cetonas o aldehídos.

La desventaja en el uso de métodos catalizados por metales es la dificultad en la purificación de los polímeros del catalizador residual. Estas impurezas metálicas tienen un efecto importante en las propiedades electrónicas y magnéticas de los polímeros, además de representar un riesgo para la salud. En lo que respecta al uso de catálisis libre de metales, como la catálisis ácida, se ha reportado la síntesis de gran número de polímeros lineales que contienen fragmentos triarilmetano en la cadena principal.

La condensación en catálisis ácida de compuestos aromáticos con aldehídos o cetonas es conocida como reacción de hidroxialquilación, los primeros ejemplos de este tipo de reacción datan de 1872. La hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática (**SEA**), del tipo de Friedel-Crafts (Figura 2.9). Es pertinente mencionar que los métodos de síntesis de la química orgánica no siempre pueden aplicarse a la química de síntesis de polímeros; sin embargo, en el caso de la reacción de hidroxialquilación de aldehídos y cetonas con grupos aromáticos en

catálisis ácida se ha encontrado un excelente campo de aplicación para la ciencia de los polímeros [32].

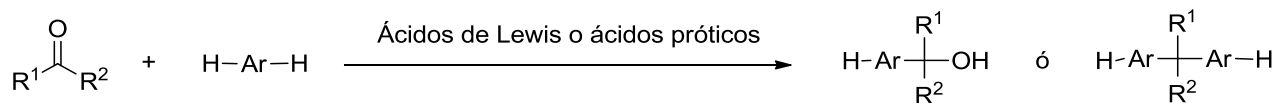


Figura 2.9. Reacción general de hidroxialquilación.

Como se mencionó anteriormente, el fragmento **Tf** (y similares) son excelentes candidatos para generar una desproporción electrónica dentro del material que tenga como consecuencia un importante cambio en las propiedades magnéticas y eléctricas del polímero. A continuación se muestran ejemplos de síntesis de polímeros con fragmentos **Tf** mediante policondensaciones en catálisis ácida. Estos polímeros han sido modificados posteriormente mediante su reacción con **DDQ** (Figura 2.5).

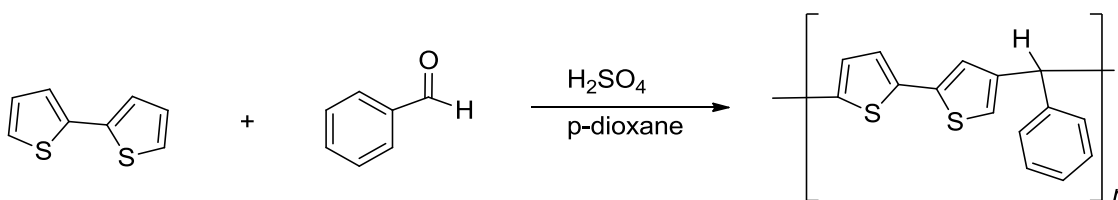


Figura 2.10. Síntesis de polímero con fragmento **Tf** 1.

Jenekhe S. A. et al. [33] sintetizaron una familia de compuestos análogos al que se muestra en la Figura 2.10 y reportan pesos moleculares alrededor de 3000 g/mol con valores de **PDI** alrededor de 1, llegando en casos excepcionales a 22000 g/mol con una **PDI** de 7. Sin embargo, los rendimientos para este tipo de síntesis oscilan alrededor del 60 %.

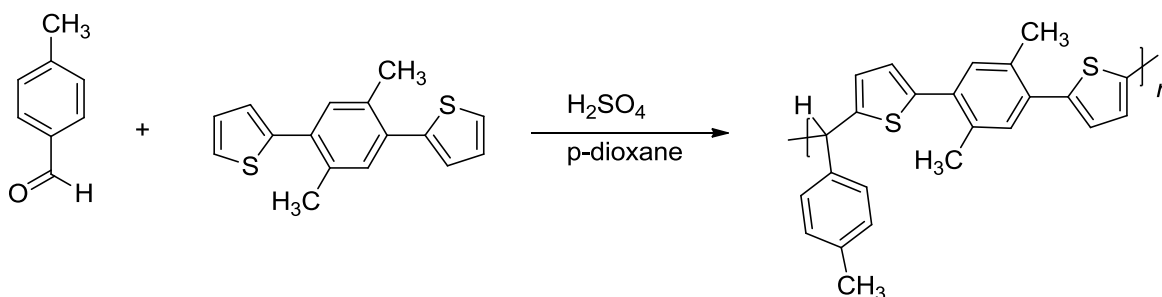


Figura 2.11. Síntesis de polímero con fragmento **Tf** 2.



Qinghui et al. [34] trabajaron sobre un conjunto de polímeros homólogos al mostrado en la Figura 2.11, los cuales poseen buenas propiedades electrónicas (baja banda gap), pese a ello los pesos moleculares reportados son bajos (desde 195 g/mol hasta 3227 g/mol) y corresponden a la obtención de oligómeros lineales.

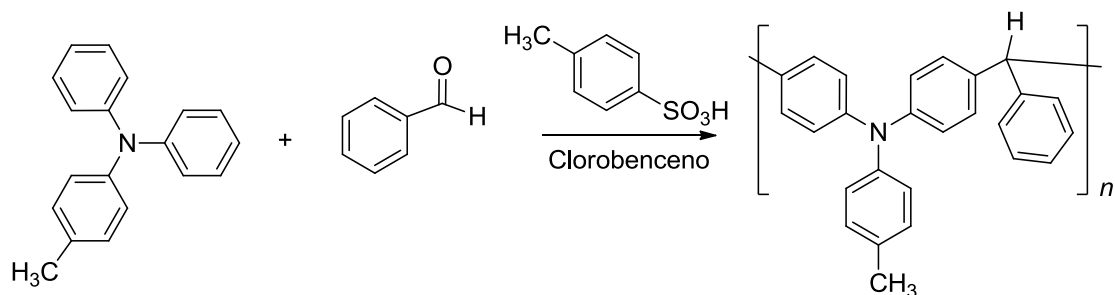


Figura 2.12. Síntesis de polímero con fragmento Tf 3.

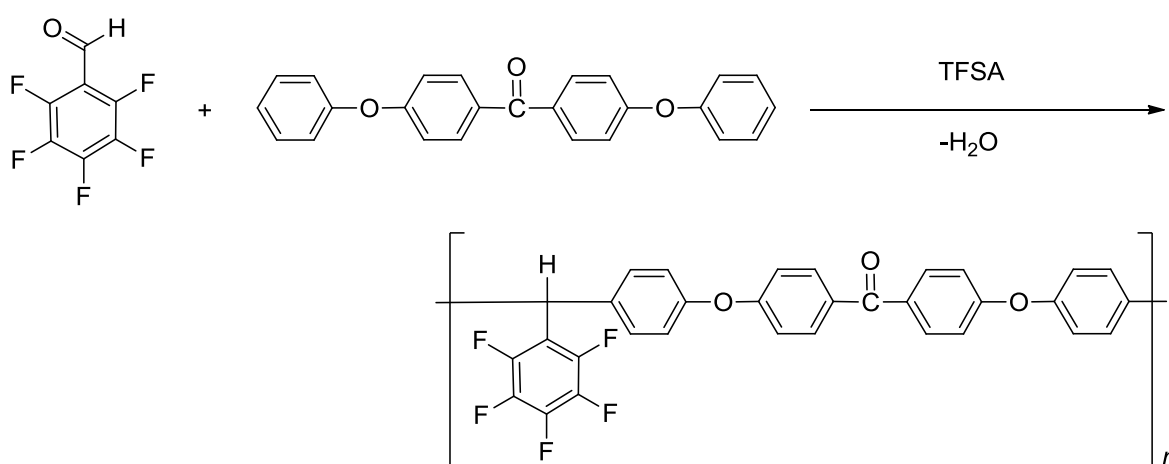
Por último Tidarat [35] sintetizó un polímero mostrado en la Figura 2.12, cuyas condiciones de reacción requieren una temperatura de alrededor de 100 °C y pese a que obtienen pesos moleculares altos, como 305 000 g/mol, reportan una **PDI** de 22. Por lo tanto, es un método poco selectivo que da lugar a un material no uniforme.

Con base en los ejemplos anteriores resulta conveniente el desarrollo de un método de síntesis que permita obtener polímeros de altos pesos moleculares, baja polidispersidad, altos rendimientos, libres de metales y condiciones suaves de reacción. El acoplamiento C-C de grupos aromáticos con grupos carbonilos por catálisis ácida mediante la reacción de polihidroalquilación ha mostrado excelente avance mediante el uso de superácidos. Recientemente se ha desarrollado una ruta sintética de polímeros a través de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos [36]. Por definición, se considera superácido a toda sustancia más ácida que el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 100 % (ácido sulfúrico fumante).

El método ideal para la síntesis de polímeros hiperramificados debe ser eficiente y que permita la fácil purificación, procesamiento y caracterización del polímero. Además de esto, es deseable que la síntesis se lleve a cabo en condiciones ambiente de temperatura y presión. Como se ha mencionado, el descubrimiento y desarrollo de nuevas reacciones para la síntesis de polímeros comprende uno de los más fascinantes tópicos en la ciencia de polímeros. En principio, existen dos

direcciones básicas en esta área; la primera involucra nuevas reacciones a través de nuevos grupos funcionales, y la segunda se enfoca en mejorar reacciones existentes mediante nuevos catalizadores, monómeros poco comunes, etc.

En años recientes, investigadores del IIM-UNAM [37] han trabajado y explorado ampliamente la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos. Entre los trabajos reportados está la síntesis de polímeros del tipo mostrado en la Figura 2.13 el cual alcanza un peso molecular de 391 400 g/mol con una **PDI** de 2.1 lo cual hace referencia al control de la reacción.



*Figura 2.13. Síntesis de polímero fluorado con feniléter en catálisis superácida.*

La aplicación de superácidos como catalizadores, tanto en la reacción de Friedel-Craft como en la hidroxialquilación ha sido muy exitosa [38], esta vía de síntesis de polímeros ofrece ventajas de índole ambiental contra aquellas que utilizan metales como catalizadores [39]. Además de que este tipo de reacciones ocurren a temperatura y presión ambiente, están libres de metales y tienen rendimientos cercanos al 100 %. Y, como se ha mostrado, dan lugar a polímeros de alto peso molecular y baja polidispersidad.

Dependiendo del tipo de monómeros que se utilicen (de su funcionalidad) se pueden tener tres tipos de policondensaciones, definidas por Flory [40]:

“Policondensación lineal”. Este término es utilizado para las policondensaciones que dan lugar exclusivamente a polímeros lineales.

“Policondensación en dos dimensiones”, resultado de la policondensación de monómeros  $a-b$  y  $a_2 + b_2$ .

“Policondensación en tres dimensiones”, este término incluye la policondensación de monómeros multifuncionales como  $ab_n$  y  $a_2 + b_n$  con  $n > 2$ .

Una aplicación directa del acoplamiento C-C para la síntesis de polímeros hiperramificados mediante la reacción de polihidroalquilación en catálisis ácida fue presentado por Ueda (Figura 2.14) [41] y posteriormente utilizando catálisis superácida por Smet (Figura 2.15 [42]). Utilizando ácido tríflico para polimerizar monómeros  $AB_2$ . En ambos casos se reportó un grado de ramificación del 100 %.

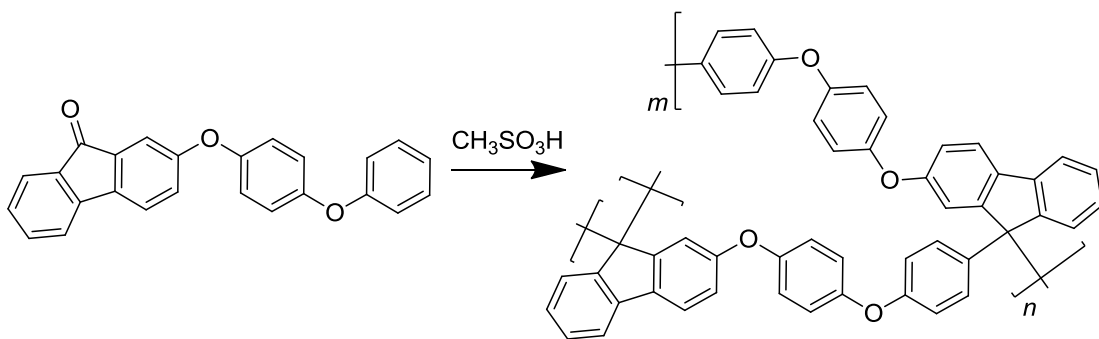


Figura 2.14. **HP**, a partir de monómero  $AB_2$  en catálisis ácida.

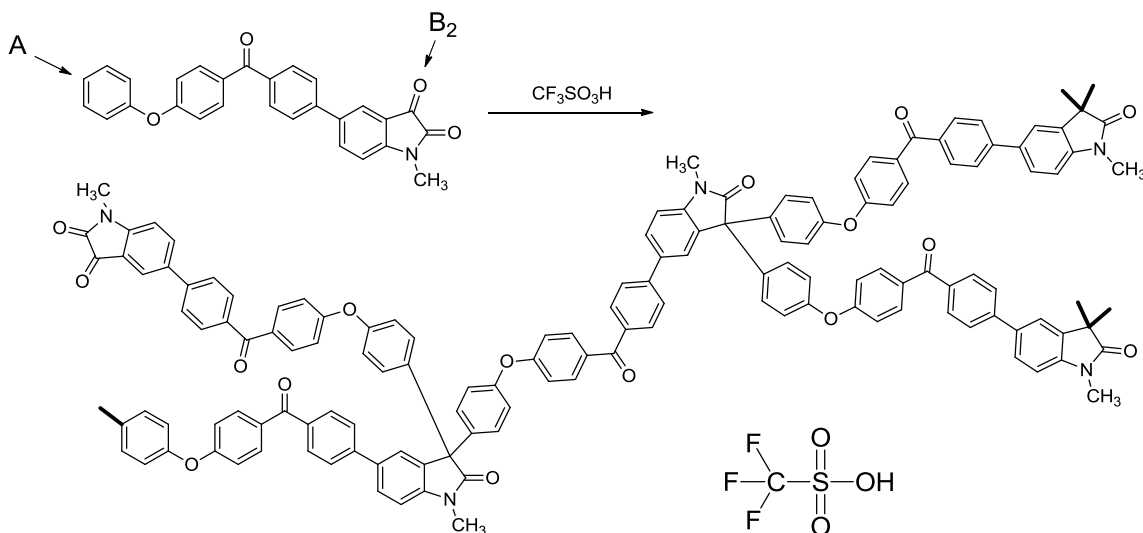


Figura 2.15. **HP**, a partir de monómero  $AB_2$  en catálisis superácida.

De acuerdo a los hechos presentados, la polihidroalquilación catalizada por superácidos es un método de síntesis que ha probado su efectividad, y se puede proponer como un método eficiente para la síntesis de polímeros hiperramificados con fragmentos funcionales de interés. En conclusión, el sistema de trabajo del presente proyecto de investigación se encuentra firmemente sustentado y representa un nicho para la exploración de propiedades y aplicaciones de interés tecnológico.

\* \* \* \* \*

\*

## 2.5 HIPÓTESIS

Con base en el marco teórico y los antecedentes mencionados, se generan las siguientes hipótesis para respaldar el proyecto de investigación:

### Hipótesis 1

*“La aplicación de la reacción de polihidroalquilación en catálisis superácida como parte de la **SMM**<sup>1</sup> y **CMM**<sup>2</sup> es un procedimiento eficiente en la síntesis de polímeros hiperramificados con fragmentos funcionales del tipo **DπAπD**<sup>3</sup> a partir de monómeros **AB<sub>2</sub>** y **A<sub>2</sub>**.”*

### Hipótesis 2

*“La arquitectura molecular (ramificaciones) y las grupos funcionales en la estructura principal (**FI**, **Cz**, **Bt** y **Tf**), proporcionarán al polímero hiperramificado propiedades potenciales<sup>4</sup> para su aplicación en optoelectrónica.”*

## 2.6 OBJETIVOS

A partir de estas hipótesis se plantean los objetivos generales y particulares que encauzan las actividades desarrolladas en el presente estudio.

- GENERAL

Sintetizar y caracterizar una familia de nuevos polímeros hiperramificados con fragmentos funcionales **DπAπD** a través de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos.

---

<sup>1</sup> Single Monomer Methodology

<sup>2</sup> Couple Monomer Methodology

<sup>3</sup> Polímeros conjugados Donador-Aceptor-Donador

<sup>4</sup> Propiedades de solubilidad, de agregación, de formación de membranas, brecha HOMO-LUMO, etc.

- PARTICULARES

1. Purificar y caracterizar el monómero comercial **NEC** y los monómeros **NF** y **NFIS**, así como los reactivos involucrados en la metodología de síntesis.
2. Realizar ensayos de reacción y determinar las condiciones de síntesis óptimas (catalizador, tiempo, concentración, temperatura, relación estequiométrica, etc.) para la obtención de los polímeros hiperramificados.
3. Llevar a cabo pruebas de solubilidad y caracterización estructural mediante **<sup>1</sup>H-RMN**, **<sup>13</sup>C-RMN** y **FT-IR**, con objeto de determinar la estructura molecular de los productos de síntesis.
4. Determinar las propiedades térmicas (**T<sub>g</sub>** y **T<sub>d</sub>**) de los materiales mediante **TGA** y **DSC**.
5. Evaluar los parámetros de distribución de peso molecular (**M<sub>n</sub>**, **M<sub>w</sub>** y **PDI**) mediante **GPC**.
6. Formar películas delgadas mediante el método de recubrimiento por centrifugación (*Spin Coating*) y caracterizarlas mediante **AFM**.
7. Formar monocapas de Langmuir (**ML**) (interfase agua/aire) mediante el método de la cuba de Langmuir y realizar curvas de histéresis para determinar la estabilidad de las monocapas.
8. Llevar a cabo la caracterización óptica de los materiales mediante las siguientes técnicas: **UV-VIS** para hallar los máximos de absorción, **TPA**, calcular las eficiencias cuánticas de luminiscencia mediante el método de la esfera integradora (**EI**).

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

A lo largo del presente capítulo se enlistan los principales materiales y reactivos utilizados, se detallan los procesos de purificación y caracterización de los catalizadores, disolventes y monómeros que lo requieran. Además, de forma clara y concisa se describe la metodología de síntesis y el montaje de reacción para cada uno de los cuatro **Sistemas (A, B, C y D)** bajo estudio. Por último, se explican brevemente los fundamentos y parámetros de las técnicas de caracterización utilizadas.

#### 3.1 MATERIALES

El material de laboratorio utilizado para la síntesis de polímeros está constituido por equipamiento estándar, sin ningún aditamento especial, constituido por:

- Matraces Erlenmeyer de 10 y 25 mL de boca esmerilada con tapa.
- Vasos de precipitados (10, 25, 50, 100, 500, 1000 mL).
- Barras de agitación magnética.
- Pipetas graduadas (0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, y 25 mL).
- Parrilla eléctrica con agitación.
- Termómetro de vidrio con mercurio (-20 °C a 400°C).
- Cajas Petri de 5cm de diámetro como baños de temperatura.
- Tubos de ensayo de 5 mL con fondo plano.

El material de vidrio (matraces, pipetas y tapones), que se utiliza para las reacciones de síntesis, se lava de forma rigurosa y es secado en estufa a 70 °C.

En el caso de las destilaciones se utilizaron:

- Matraces tipo bola de boca esmerilada (25, 50, 100, 250, 500, 1000 mL).
- Condensador de vidrio recto.
- Trampa de vidrio para disolventes (*dedos fríos*).
- Barras de agitación magnética con cubierta de teflón.
- Parrilla eléctrica con agitación magnética y calentamiento.
- Columnas de destilación Vigreux y de dos esferas.

## 3.2 REACTIVOS

Los monómeros **NFIS** y **NF** fueron sintetizados (*Anexo 6.1*) dentro del grupo de colaboradores y posteriormente caracterizados. El resto de los reactivos se obtienen de *Sigma-Aldrich*<sup>®</sup>. El monómero **NEC** es recristalizado de etanol y tanto disolventes como catalizadores se purifican mediante destilación.

*Tabla 3.1. Principales monómeros, catalizadores y disolvente utilizados en el proyecto de investigación.*

Nombre	PM	Abreviatura	Pureza %	pf / pe / d <sup>5</sup>
<b>Monómeros</b>				
4-(4-(9,9-dimetilfluoren-2-il)-2,1,3-benzothiadiazol-7-il)benzaldehído	432.54	<b>NFIS</b>	95	224.23 \ - \ sol
4-(4-(9,9-dimetilfluoren-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol-7-il)carbaldehído	356.44	<b>NF</b>	96	122.5 \ - \ sol
<i>N</i> -Etil-Carbazol	195.26	<b>NEC</b>	97	69 \ 166 \ sol
<b>Catalizadores y reactivos</b>				
Ácido Trifluorometanosulfónico	150.08	TFSA	98	\ -40 \ 162 \ 1.69
Ácido Trifluoroacético	114.02	TFA	99	-15.4 \ 72.4 \ 1.49
<b>Disolventes</b>				
Cloruro de metileno	83.93	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	99.8	\ -97 \ 38 \ 1.33
Cloroformo	119.38	CHCl <sub>3</sub>	99.8	\ -63 \ 61 \ 1.49
Tetrahidrofurano	72.11	THF	99.9	\ -108.5 \ 66 \ 0.89
<i>N</i> -Metil-2-pirrolidona	99.13	NMP	99.5	\ -24 \ 203 \ 1.03
Acetonitrilo	41.05	MeCN	99.8	\ -45 \ 82 \ 0.786

Clave: PM = Peso Molecular; pf = Punto de Fusión °C; pe = Punto de Ebullición °C; d = densidad g/mL

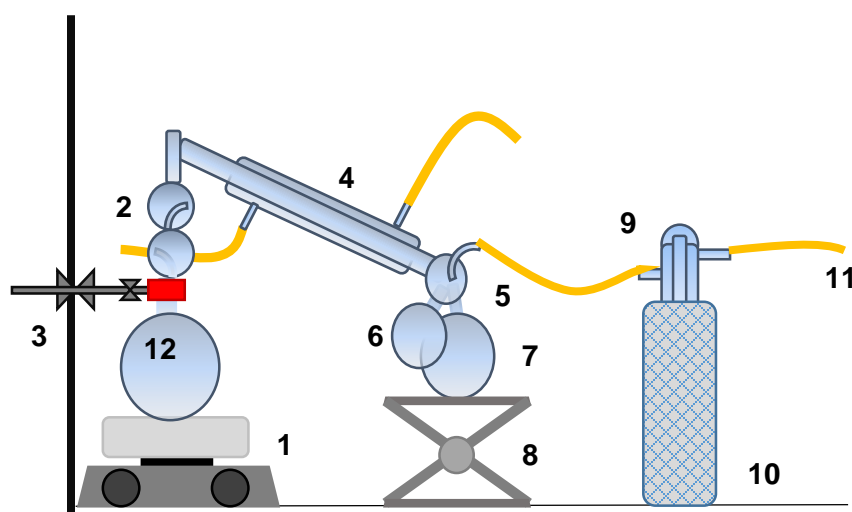
<sup>5</sup> Se indica la densidad para aquellos reactivos en estado líquido a 25 °C, para los reactivos en estado sólido, no se reporta valor de densidad.



### 3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.3.1 Caracterización y purificación de monómeros, catalizadores y disolvente

Dada la importancia de obtener polímero puros, todos los reactivos involucrados en las reacciones deben poseer una alta pureza. En el caso de los catalizadores, la presencia de impurezas provoca una importante disminución en la reactividad, especialmente la presencia de agua en el **TFSA**.



*Figura 3.1. Montaje de destilación de disolventes orgánicos al vacío.*

1. Parrilla de calentamiento y agitación magnética; 2. Condensador de vidrio de dos esferas; 3. Pinzas; 4. Condensador; 5. "Vaquita" de vidrio; 6. Matraz de bola para colecta de cabeza; 7. Matraz de bola para colecta de cuerpo; 8. Elevador manual; 9. "Dedos fríos" de vidrio para condensación de gases; 10. Vaso Dewar; 11. Salida a bomba de vacío; 12. Matraz de destilación.

Los disolventes, fueron destilados en el equipo mostrado en la Figura. 3.1. Se utilizó un sistema de baja presión para evitar altas temperaturas que puedan provocar riesgos de explosión así como para acelerar el proceso de destilación; se utilizó nitrógeno líquido dentro del vaso Dewar para condensar los vapores provenientes de la destilación y evitar que dañen el sistema de válvulas de la bomba de vacío. El uso de una columna de destilación de dos esferas de vidrio con trampa, es de gran ayuda para evitar que el disolvente proyectado por la ebullición violenta alcance el condensador y contamine el destilado.

### 3.3.2 Metodología de síntesis de polímeros

La optimización de las variables de síntesis se llevó a cabo en *microreactores*, los cuales consistieron en tubos de ensayo recortados con fondo plano cubiertos con *Parafilm*<sup>®</sup>. Se utilizaron volúmenes de reacción de 1 a 2 mL, con el propósito de reducir la cantidad de residuos generados. Una vez encontradas las mejores condiciones de reacción se escaló el sistema para producir material suficiente para el análisis y caracterización.

El montaje instrumental para la síntesis de los cuatro sistemas poliméricos se lleva a cabo de manera similar, de acuerdo a la Figura 3.2, variando según el caso, tiempo, concentración y catalizador. Para todas las reacciones de síntesis se utilizó  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente y baño de temperatura a 0 °C (agua/hielo).

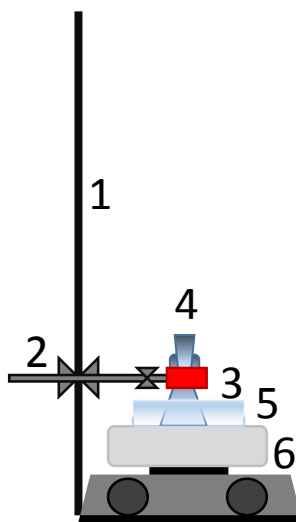


Figura 3.2. Ejemplo de montaje de reacción.

. 1. Soporte universal; 2. Pinzas; 3. Matraz Erlenmeyer; 4. Tapón de vidrio esmerilado; 5. Baño de hielo; 6. Parrilla con agitación magnética.

#### 3.3.2.1 Síntesis de Polímeros **A** y **B**

La síntesis de los polímeros **A** y **B** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de una sola boca de 5 mL equipado con agitador magnético. Los monómeros junto con el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (purificado por destilación) fueron mezclados y disueltos. Posteriormente se

adicionó el **TFA** como catalizador y la mezcla de reacción se mantuvo a 0 °C durante determinado tiempo, la dispersión resultante fue vertida en metanol. El sólido obtenido se filtró en embudo Hirsch y se lavó repetidas veces con una mezcla de metanol/NaOH. Las condiciones particulares para cada síntesis se muestran a continuación:

Tabla 3.2. *Parámetros de síntesis del Sistema A.*

<b>Sistema A</b>	Nombre	Masa (g)	mmoles	Volumen (mL)	[Conc.]
Monómero 1	<b>NFIS</b>	0.600	1.39	NA	0.4
Monómero 2	<b>NEC</b>	0.271	1.39	NA	0.4
Catalizador	<b>TFA</b>	2.623	23.00	1.8	6.4
Disolvente	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.394	28.19	1.8	7.8

Clave: [Conc.] = concentración molar (mol/L); mmoles = milimoles; NA = no aplica.

	Temperatura	Tiempo	Rendimiento
<b>Sistema A</b>	0 °C	2h:30min	82 %

Tabla 3.3. *Parámetros de síntesis del Sistema B.*

<b>Sistema B</b>	Nombre	Masa (g)	mmoles	Volumen (mL)	[Conc.]
Monómero 1	<b>NF</b>	0.153	0.43	NA	0.3
Monómero 2	<b>NEC</b>	0.084	0.43	NA	0.3
Catalizador	<b>TFA</b>	1.026	9.00	0.7	6.4
Disolvente	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.931	10.96	0.7	7.8

Clave: [Conc.] = concentración molar (mol/L); mmoles = milimoles; NA = no aplica.

	Temperatura	Tiempo	Rendimiento
<b>Sistema B</b>	0 °C	4h:40min	71 %

### 3.3.2.2 Síntesis de Polímeros C y D

La síntesis de los polímeros **C** y **D** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de una sola boca de 5 mL equipado con agitador magnético. El monómero fue disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Posteriormente se adicionó el **TFSA** como catalizador y la mezcla de reacción se mantuvo a 0 °C durante determinado tiempo, la dispersión resultante fue vertida en metanol. El sólido obtenido se filtró en embudo Hirsch y se lavó

repetidas veces con una mezcla de metanol/NaOH. Las condiciones particulares para cada síntesis se muestran a continuación:

Tabla 3.4. Parámetros de síntesis del **Sistema C**.

<b>Sistema C</b>	Nombre	Masa (g)	mmoles	Volumen (mL)	[Conc.]
Monómero	<b>NF</b>	0.800	1.84	NA	0.3
Catalizador	<b>TFSA</b>	2.020	13.50	1.2	2.4
Disolvente	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5.852	68.90	4.4	12.3

Clave: [Conc.] = concentración molar (mol/L); mmoles = milimoles; NA = no aplica.

	Temperatura	Tiempo	Rendimiento
<b>Sistema C</b>	0 °C	25 min	85 %

Tabla 3.5. Parámetros de síntesis del **Sistema D**.

<b>Sistema D</b>	Nombre	Masa (g)	mmoles	Volumen (mL)	[Conc.]
Monómero	<b>NF</b>	0.300	0.84	NA	0.3
Catalizador	<b>TFSA</b>	1.700	4.00	0.4	1.4
Disolvente	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.192	37.5	2.4	13.4

Clave: [Conc.] = concentración molar (mol/L); mmoles = milimoles; NA = no aplica.

	Temperatura	Tiempo	Rendimiento
<b>Sistema D</b>	0 °C	40 min	83 %

## 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización de los materiales sintetizados fueron utilizadas diversas técnicas analíticas, las cuales son brevemente descritas a continuación.

### 3.4.1 Pruebas de solubilidad de polímeros

Estas pruebas permiten conocer los medios adecuados para el procesamiento y análisis de los polímeros sintetizados. En general las pruebas de solubilidad se realizan tomando 0.01 g del polímero en tubo de ensayo con varios disolventes orgánicos comunes. Se observa si el polímero permanece insoluble, se hincha o se solubiliza; de permanecer insoluble se aplica ligero calentamiento. Asimismo se presta atención a cambios de color, precipitaciones, aparición de geles, etc.

### 3.4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica analítica permite la identificación del tipo de grupos funcionales orgánicos presentes en la muestra. Para la obtención de los espectros IR se preparan pastillas del polímero puro en punzón con ayuda de prensa donde se aplica una presión no mayor a 400  $\text{psi}/\text{cm}^2$ . El barrido de número de onda ( $1/\lambda$ ) se hace de 600 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, con espectrómetro **FT-IR NICOLET IS10** con accesorio **ATR** (Reflectancia Total Atenuada). Los espectros se toman de las secciones más homogéneas y lisas de la muestra. Para el análisis de los datos espectroscópicos se utilizó la base de datos **SDBS** [43].

### 3.4.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ (RMN)

La espectroscopia de **RMN** permite elucidar la estructura molecular (conectividad de los átomos). Las estructuras de los polímero obtenidos fue determinada mediante **RMN** de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en equipo Bruker-Advance de 400 MHz aplicando frecuencias de pulsos correspondientes a los experimentos **DEPT90**<sup>6</sup>, **DEPT135**. También se realizaron experimentos de **RMN 2D**<sup>7</sup>: **HMBC**<sup>8</sup> y **HSQC**<sup>9</sup>.

Las muestras se preparan con una concentración de entre 40 y 80  $\text{mg}/\text{mL}$  de disolvente *deuterado* ( $\text{CDCl}_3$ ).

### 3.4.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectroscopia **UV-VIS** ofrece información sobre la estructura electrónica de las sustancias. La mayoría de las transiciones **HOMO-LUMO** de moléculas orgánicas

---

6 *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer 135 ° ; 90 °.*

7 *Resonancia Magnética Nuclear en Dos Dimensiones.*

8 *Heteronuclear Multiple Bond Correlation.*

9 *Heteronuclear Multiple Quantum Correlation.*

acontecen en este intervalo del espectro electromagnético ( $\approx 100-800$  nm). Los espectros **UV-VIS** realizados para este trabajo de investigación se realizaron en un espectrofotómetro **UV-VIS**, cubriendo un intervalo de longitud de onda de 100 a 850 nm utilizando celdas de cuarzo de 3 mL con 1 cm de longitud.

### 3.4.5 Análisis Termo Gravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (**TGA** y **DSC**)

La caracterización térmica de los polímeros es fundamental en vías de determinar sus potenciales aplicaciones. La termoestabilidad y propiedades de los polímeros obtenidos así como los cambios que sufren en función de la variación de la temperatura son determinados mediante **TGA**<sup>10</sup> y **DSC**<sup>11</sup>.

El análisis por **TGA** se realizó con aproximadamente 4 mg de muestra de polímero, en atmósfera de nitrógeno y en aire, con una velocidad de calentamiento de  $10$  °C/min, para este análisis se empleó un analizador térmico **TA Instruments SDTQ 600** en portamuestras de aluminio.

El análisis por **DSC** mide la diferencia de energía calórica absorbida o emitida entre una pequeña muestra de polímero (alrededor de 5 mg) sellada dentro de un portamuestras de aluminio y un portamuestras de aluminio vacío como referencia a lo largo de un programa de calentamiento. Esta técnica es usada principalmente para determinar la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión ( $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$ ).

### 3.4.6 Cromatografía de Permeación en Gel (**GPC**)

La Cromatografía por Permeación en Gel (**GPC**<sup>12</sup>), también conocida como Cromatografía por Exclusión Por Tamaño (**SEC**), es una técnica utilizada para determinar la distribución promedio de peso molecular en una muestra polimérica. Como el nombre lo implica, esta técnica separa los polímeros de acuerdo a su

---

<sup>10</sup> Thermogravimetric Analysis.

<sup>11</sup> Differential Scanning Calorimetry.

<sup>12</sup> Gel Permeation Chromatography.

tamaño o radio hidrodinámico. Esto es logrado mediante la inyección de una pequeña cantidad de solución polimérica (100-400  $\mu\text{L}$  con una concentración de 0.01-0.6 %) dentro de una columna que contiene un relleno poroso. Las moléculas más pequeñas pueden entrar en los poros, y por tanto, su tiempo de retención es mayor; en contraste, las moléculas grandes atraviesan una trayectoria más corta y su tiempo de retención es menor.

### 3.4.7 Microscopía de Fuerza Atómica (**AFM**)

El Microscopio de Fuerza Atómica (**AFM**<sup>13</sup>) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton. Al analizar una muestra, es capaz de registrar continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos 200  $\mu\text{m}$  de longitud. Para la caracterización de las películas delgadas se utilizó un microscopio *Nanosurf EasyScan 2 AFM*.

### 3.4.8 Recubrimiento por centrifugación (Spin Coating)

El método de *spin-coating* permite la formación de películas delgadas de polímeros a partir de sus soluciones. Las propiedades de la película dependen de la viscosidad de la solución, la velocidad de rotación, el tiempo de rotación y el soporte utilizado.

Se prepararon películas a partir de soluciones de THF y  $\text{CHCl}_3$  con una concentración de 2  $\text{mg/mL}$ . Las soluciones fueron agitadas mediante ultrasonido durante 15 min y filtradas antes de depositarse sobre la placa de vidrio de 2 cm por lado. El tiempo de rotación fue de 1 min a una velocidad de 1000 rpm.

### 3.4.9 Monocapas de Langmuir (**ML**)

Los compuestos tradicionales utilizados para preparar monocapas de Langmuir consisten en materiales anfifílicos que poseen una parte hidrofílica (cabeza) y otra

---

<sup>13</sup> *Atomic Force Microscope.*

hidrofóbica (cola). Desde 1980 un gran número de materiales se han utilizado para producir monocapas de Langmuir, algunas de ellas con carácter semi-anfifílico, incluyendo macromoléculas y polímeros. Las monocapas de Langmuir han sido ampliamente usadas para la fabricación de películas de Langmuir-Blodgett (**LB films**), las cuales se forman mediante la transferencia de las monocapas a un substrato sólido como láminas de cuarzo [44].

Una monocapa de Langmuir o monocapa insoluble es una capa de una molécula de espesor de un compuesto orgánico insoluble distribuido sobre una subfase acuosa. Desde 1980 un gran número de materiales se han utilizado para producir monocapas de Langmuir, algunas de ellas con carácter semi-anfifílico, incluyendo macromoléculas y polímeros.

En las Tablas 3.6 y 3.7 se muestran las condiciones utilizadas para la preparación de las monocapas de Langmuir y las posteriores curvas de histéresis.

*Tabla 3.6. Parámetros para la síntesis de monocapas de Langmuir (ML).*

Sistema	Inyección (µl)	Concentración (mg/mL)	Temperatura °C
A	200	3	23
B	200	1	19
C	100	1	20
D	100	1	21

*Tabla 3.7. Parámetros para las curvas de histéresis de las ML.*

Sistema	Inyección (µl)	Concentración (mg/mL)	Temperatura °C	Ciclos	Presión Máxima mN/m
A	200	3	19	6	20
B	200	1	20	6	25
C	100	1	20	6	20
D	100	1	21	6	25

Las monocapas de Langmuir son ampliamente usadas para la fabricación de películas de Langmuir-Blodgett (**LB films**), las cuales se forman mediante la transferencia de las monocapas a un substrato sólido [45].



### 3.4.10 Método de esfera integradora (**EI**) para medir eficiencias cuánticas

El método de la esfera integradora (**EI**) ha sido ampliamente usado para la medición de las propiedades ópticas de superficies, películas y fuentes de luz. La luz de una fuente colocada en el centro de la esfera es reflejada en las paredes internas de la **EI** [46]. Este método proporciona una simple y precisa manera de determinar el rendimiento cuántico de luminiscencia. Al utilizar la esfera integradora, mucho de la anisotropía óptica es eliminada debido a las reflexiones en la superficie interna de la esfera y del portamuestra (celda de cuarzo) [47].

### 3.4.11 Absorción de dos fotones (**TPA**)

La absorción simultánea de dos fotones (**TPA**<sup>14</sup>) de igual energía puede ocurrir en el caso de que el haz de un láser (pulsos de *ps* o *fm*) se focalice en un material [48,49]. El proceso, descrito en la Figura 3.3 está relacionado con la excitación de la molécula de un nivel de energía  $h\nu_1 = 2h\nu_2$  mediante la absorción simultánea de dos fotones de energía  $h\nu_2$ .

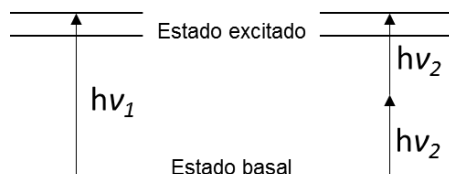


Figura 3.3. Diagrama de niveles de energía.

Se prepararon disoluciones de las muestras a una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M. Éstas fueron colocadas en celdas de cuarzo de 1 cm. Las muestras fueron irradiadas por un láser de 700 nm.

---

<sup>14</sup> Two Photon Absortion.

Además, la fluorescencia de dos fotones puede funcionar para medir las secciones transversales del **TPA**, cuando el estado excitado de fluorescencia es alcanzado mediante **TPA**. En los experimentos de transmisión de **NLO**, la transmisión de una muestra (*transmitancia*),  $T_r$ , se mide como función de la intensidad de entrada,  $I_0$ . A intensidades de incidencia mayores, el fenómeno de **TPA** es proporcional a  $I_0^2$  y, por tanto, existe una relación lineal entre  $1/T_r$  e  $I_0$ .

$$\frac{1}{T_r} = \frac{I_0}{I} = 1 + a_2 I_0 L$$

En este caso,  $L$  es el ancho de la muestra,  $a_2$  es el coeficiente de absorción del proceso de absorción de dos fotones.

\* \* \* \* \*

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS FUNCIONALES

#### 4.1.1 Síntesis de monómeros funcionales

Los monómeros carbonílicos utilizados en el presente estudio fueron diseñados con el propósito de combinar fragmentos funcionales con propiedades de interés. Los monómeros **NF** y **NFIS** cuentan con un grupo funcional fluoreno (**FI**) enlazado a un grupo benzotiadiazol (**Bt**). La descripción detallada de cada paso de la síntesis de ambos monómeros se puede consultar en el Anexo 6.1 y se presenta en las Figuras 4.1 y 4.2. Las rutas de síntesis de sistemas similares se encuentran reportadas [50, 51, 52].

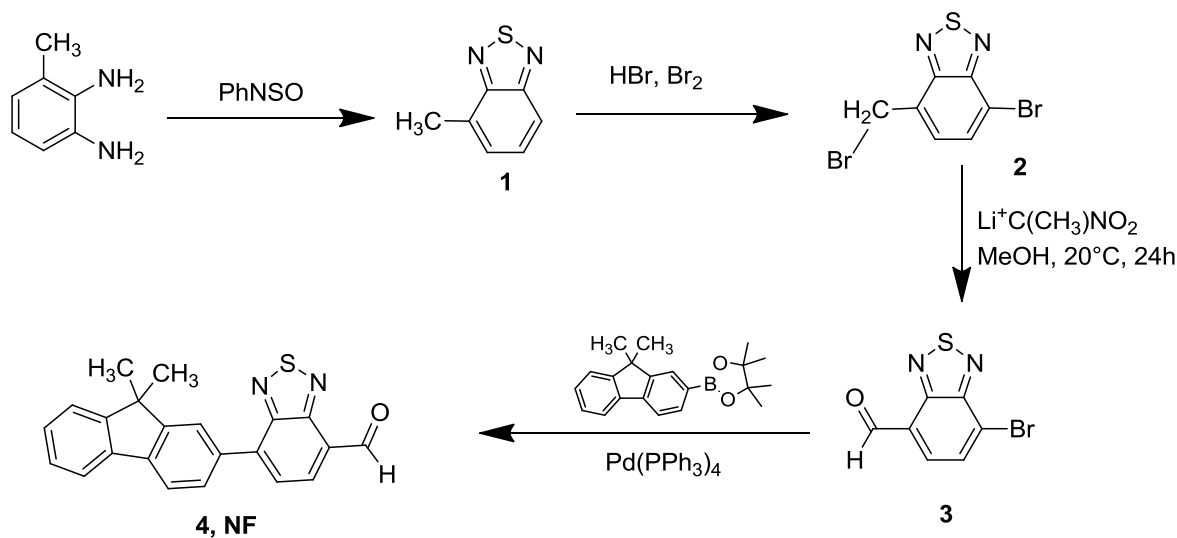
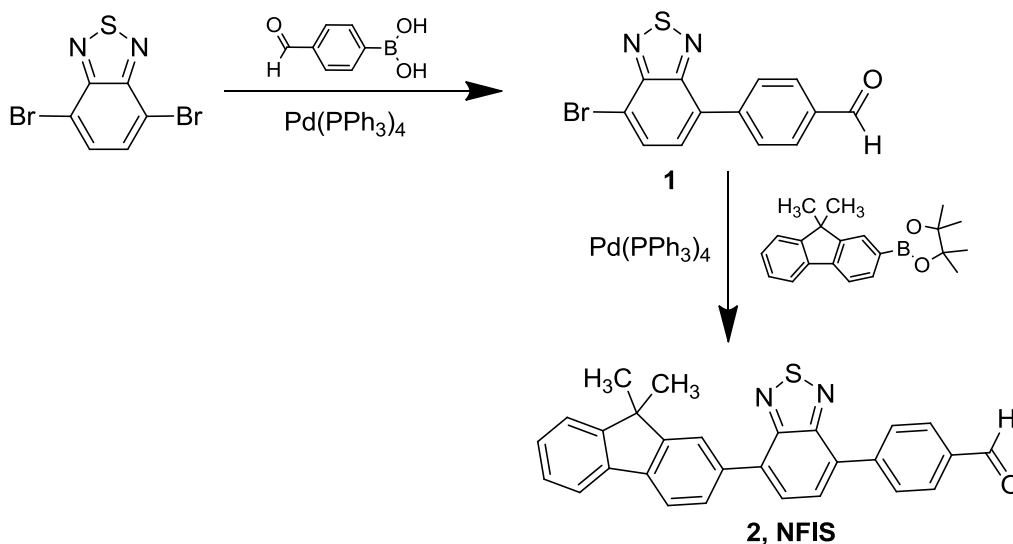


Figura 4.1. Ruta de síntesis del monómero **NF**.

El monómero **NFIS**, en comparación con el **NF**, posee un anillo bencílico entre el grupo benzotiadiazol y el grupo terminal aldehído. Como se discutirá más adelante, esta diferencia en el grupo al cual está unido el aldehído tiene un efecto importante en la reactividad del carbonilo frente a la reacción de polihidroalquilación.



*Figura 4.2. Ruta de síntesis del monómero **NFIS**.*

Sistemas poliméricos con estos fragmentos se han aplicado en el uso de películas delgadas del orden de 10-100 nm para materiales que pueden ser usados en distintos dispositivos electro-ópticos como diodos orgánicos emisores de luz (**OLED's**), dispositivos orgánicos fotovoltaicos (**OPV's**) y transistores orgánicos. Para la síntesis de estos materiales, en general se utilizan los acoplamientos vía catalizadores metálicos. Dado que los compuestos **NFIS** y **NF** son nuevos monómeros nunca antes reportados, se precisa de su detallada caracterización con el objeto de permitir el análisis de arquitectura molecular de los sistemas poliméricos hiperramificados. En la Tabla 3.1 se pueden consultar el punto de fusión, pureza, peso molecular y nombre de los monómeros **NFIS** y **NF**.

#### 4.1.2 Caracterización de monómeros funcionales

##### 4.1.2.1 Espectroscopia **FT-IR**

La espectroscopia **FT-IR** permite detectar grupos funcionales debido a las vibraciones particulares de cada tipo de enlace. La frecuencia de vibración de estos enlaces depende de la masa de los átomos y del tipo de enlace (sencillo, doble o triple), por lo tanto, cada compuesto posee un espectro **FT-IR** distinto. A continuación se discuten brevemente los aspectos más importantes en relación a la

espectroscopia **FT-IR** de los monómeros **NFIS**, **NF**, y **NEC**, en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 así como en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran las principales señales y su asignación. Esta asignación se realiza con base en la literatura [53,54] de compuestos reportados con fragmentos funcionales similares.

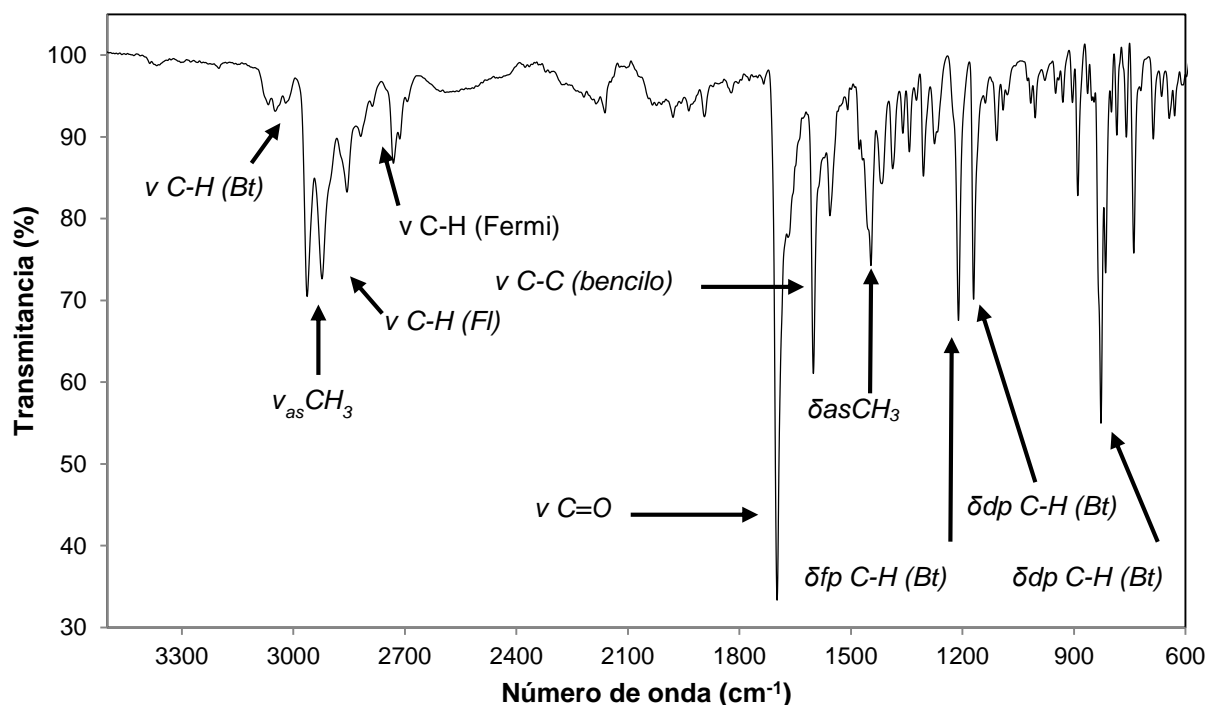


Figura 4.3. Espectro de **FT-IR** monómero **NFIS**.

Todos los monómeros están compuestos por anillos aromáticos y presentan las señales características de los mismos. Estas señales consisten en vibraciones C-H de alargamiento ( $\nu$  C-H<sub>(aromático)</sub>), C-H de flexión, tanto dentro como fuera del plano ( $\delta_{dp}$  C-H<sub>(aromático)</sub> y  $\delta_{fp}$  C-H<sub>(aromático)</sub> respectivamente), las vibraciones debidas al alargamiento de los átomos del anillo ( $\nu$  C-C<sub>(aromático)</sub>) y la zona de *sobretonos* por vibración del anillo entre 1600 cm<sup>-1</sup> y 2000 cm<sup>-1</sup>, esta última permite determinar el tipo de sustitución de los anillos aromáticos.

Analizando los casos particulares, en el caso del *N-etilcarbazol* (**NEC**) se encuentran las absorciones a causa de los enlaces C-N, tanto el enlace que tiene con el anillo aromático ( $\nu$  C-N<sub>(aromático)</sub>) como con el fragmento etilo ( $\nu$  C-N<sub>(alifático)</sub>).

Tanto el grupo *9,9-dimetil-9H-fluoreno* (en los monómeros **NF** y **NFIS**), y el *N-etilcarbazol*, (**NEC**) poseen un grupo terminal metilo que da lugar a una señal muy característica de la llamada vibración de “*sombrilla*”, la cual puede ser simétrica o asimétrica ( $\delta_sCH_3$  y  $\delta_{as}CH_3$ , respectivamente).

Tabla 4.1. Asignación de señales **FT-IR** para monómero **NFIS**.

<b>Monómero NFIS</b>			
<b>#</b>	<b>Señal (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Asignación</b>
<b>1</b>	3060.96	<i>d</i>	$\nu C-H_{(bt)}$
<b>2</b>	3040.71	<i>d</i>	$\nu C-H_{(bt)}$
<b>3</b>	3008.79	<i>d</i>	$\nu C-H_{(bt)}$
<b>4</b>	2962.12	<i>m</i>	$\nu_{as}CH_3_{(fl)}$
<b>5</b>	2922.59	<i>m</i>	$\nu C-H_{(fl)}$
<b>6</b>	2854.61	<i>d</i>	$\nu C-H_{(Fermi)}$
<b>7</b>	2729.74	<i>d</i>	$\nu C-H_{(fl)}$
<b>8</b>	1698.49	<i>f</i>	$\nu C=O$
<b>9</b>	1601.1	<i>f</i>	$\nu C-C_{(bencilo)}$
<b>10</b>	1556.75	<i>d</i>	$\nu C-C_{(bt)}$
<b>11</b>	1445.38	<i>m</i>	$\delta_{as}CH_3$
<b>12</b>	1385.12	<i>d</i>	$\delta_sCH_3$
<b>13</b>	1211.07	<i>f</i>	$\delta_{fp} C-H_{(bt)}$
<b>14</b>	1170.09	<i>f</i>	$\delta_{dp} C-H_{(bt)}$
<b>15</b>	850.95	<i>m</i>	$\delta_{fp} C-H_{(bt)}$
<b>16</b>	827.31	<i>f</i>	$\delta_{fp} C-H_{(bt)}$
<b>17</b>	739.08	<i>m</i>	$\delta_{fp} C-H_{(fl)}$

Clave: *d*: débil; *m*: mediana; *f*: fuerte;  $\nu$ : elongación;  $\delta$ : torsión; *s*: simétrica; *as*: asimétrica; *dp*: dentro del plano; *fp*: fuera del plano.

Los monómeros **NF** y **NFIS**, cuentan con un aldehído en su estructura, la vibración más importante es la debida al alargamiento del doble enlace entre el carbono y el oxígeno ( $\nu C=O$ ), en el caso de los aldehído frecuentemente se presentan dos bandas moderadamente intensas en la región por debajo de 3000 cm<sup>-1</sup>, una de ellas se debe al alargamiento C-H y la otra al primer *sobretono* de la frecuencia fundamental de la flexión C-H conocida como frecuencia de Fermi ( $\nu C-H_{(Fermi)}$ ).

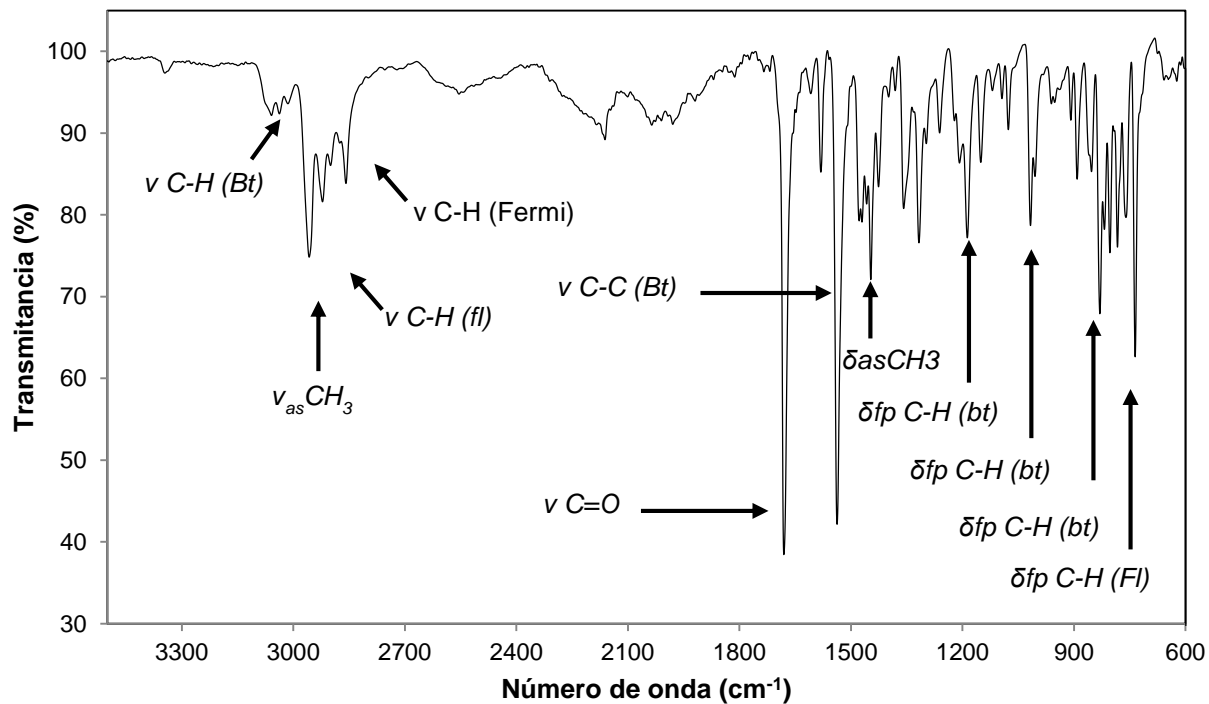


Figura 4.4. Espectro de **FT-IR** de monómero **NF**.

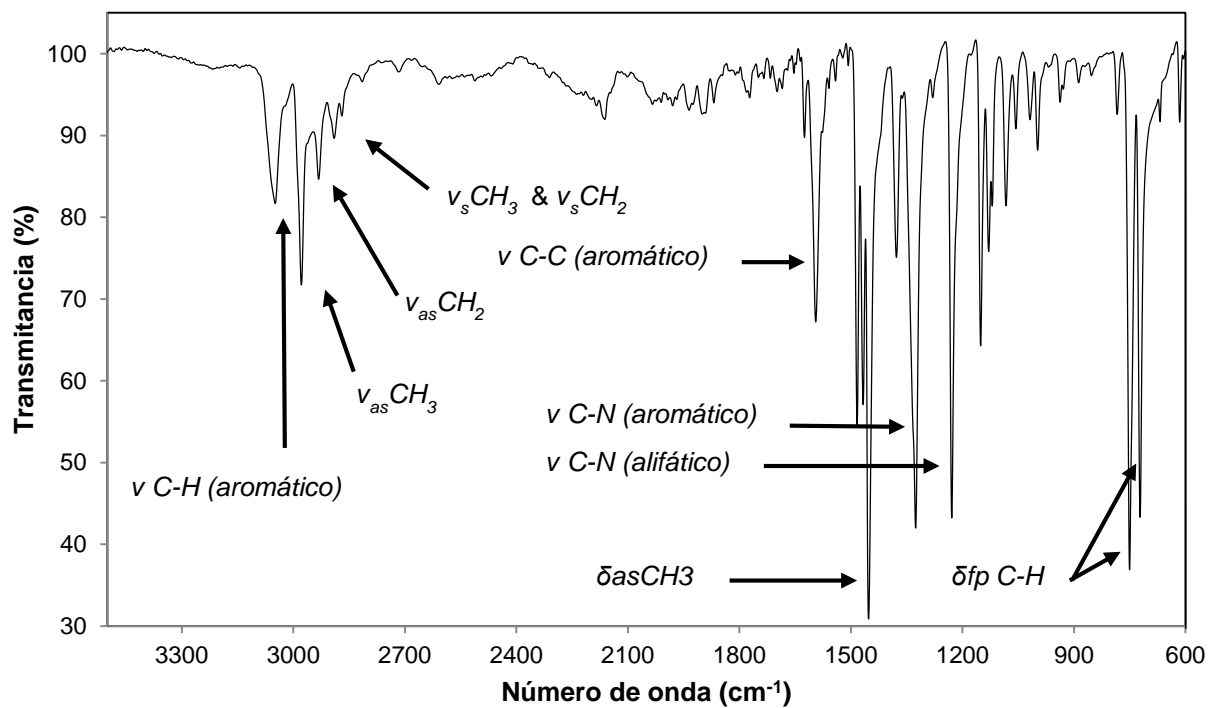


Figura 4.5. Espectro de **FT-IR** monómero **NEC**.

La señal del carbonilo ( $\nu$  C=O), al ser tan intensa y definida es un excelente monitor del grado y avance de la reacción, y debido a que la espectroscopia **FT-IR** obedece a la ley de Lambert-Beer [55] se puede hacer una relación entre la intensidad de la señal (% de Transmitancia) y la “concentración” de un grupo funcional dentro de la matriz polimérica. Esto se puede hacer comparando con una señal que no se modifique de forma significativa durante la reacción química.

Tabla 4.2. Asignación de señales **FT-IR** para monómero **NF**.

<b>Monómero NF</b>			
<b>#</b>	<b>Señal (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Asignación</b>
1	3054.2	<i>d</i>	$\nu$ C-H <sub>(bt)</sub>
2	3032.51	<i>d</i>	$\nu$ C-H <sub>(bt)</sub>
3	3007.71	<i>d</i>	$\nu$ C-H <sub>(bt)</sub>
4	2956.33	<i>m</i>	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
5	2947.66	<i>m</i>	$\nu$ C-H <sub>(fl)</sub>
6	2866.56	<i>d</i>	$\nu$ C-H <sub>(fl)</sub>
7	2857.50	<i>d</i>	$\nu$ C-H <sub>(Fermi)</sub>
8	1680.17	<i>f</i>	$\nu$ C=O
9	1546.14	<i>d</i>	$\nu$ C-C <sub>(bt)</sub>
10	1536.50	<i>f</i>	$\nu$ C-C <sub>(bt)</sub>
11	1446.83	<i>m</i>	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
12	1355.71	<i>d</i>	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
13	1316.66	<i>m</i>	$\nu$ C-C <sub>(fl)</sub>
14	1186.97	<i>m</i>	$\delta_{\text{dp}}$ C-H <sub>(bt)</sub>
15	1061.78	<i>m</i>	$\delta_{\text{dp}}$ C-H <sub>(fl)</sub>
16	830.20	<i>f</i>	$\delta_{\text{fp}}$ C-H <sub>(bt)</sub>
17	735.33	<i>f</i>	$\delta_{\text{fp}}$ C-H <sub>(fl)</sub>

Clave: *d*: débil; *m*: mediana; *f*: fuerte;  $\nu$ : elongación;  $\delta$ : torsión; *s*: simétrica; *as*: asimétrica; *dp*: dentro del plano; *fp*: fuera del plano.



Tabla 4.3. Asignación de señales **FT-IR** para monómero **NEC**.

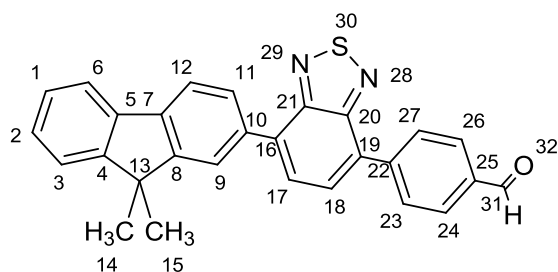
<b>Monómero NEC</b>			
<b>#</b>	<b>Señal (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Asignación</b>
<b>1</b>	3047.94	<i>d</i>	$\nu$ C-H (aromático)
<b>2</b>	2970.80	<i>d</i>	$\nu_{as}CH_3$
<b>3</b>	2930.78	<i>m</i>	$\nu_{as}CH_2$
<b>4</b>	2888.84	<i>d</i>	$\nu_sCH_3$
<b>5</b>	2868.11	<i>d</i>	$\nu_sCH_2$
<b>6</b>	1593.87	<i>m</i>	$\nu$ C-C (aromático)
<b>7</b>	1456.96	<i>f</i>	$\delta_sCH_3$
<b>8</b>	1467.08	<i>f</i>	$\nu$ C-C (aromático)
<b>9</b>	1452.12	<i>f</i>	$\delta_{as}CH_3$
<b>10</b>	1376.66	<i>m</i>	$\delta_sCH_3$
<b>11</b>	1325.82	<i>f</i>	$\nu$ C-N (aromático)
<b>12</b>	1228.91	<i>f</i>	$\nu$ C-N (alifático)
<b>13</b>	1151.29	<i>f</i>	$\nu$ C-C (alifático)
<b>14</b>	1128.63	<i>m</i>	$\delta_{dp}$ C-H (aromático)
<b>15</b>	1082.83	<i>d</i>	$\delta_{dp}$ C-H (aromático)
<b>16</b>	750.65	<i>f</i>	$\delta_{fp}$ C-H (aromático)
<b>17</b>	722.21	<i>f</i>	$\delta_{fp}$ C-H (aromático)

Clave: *d*: débil; *m*: mediana; *f*: fuerte;  $\nu$ : elongación;  $\delta$ : torsión; *s*: simétrica; *as*: asimétrica; *dp*: dentro del plano; *fp*: fuera del plano.

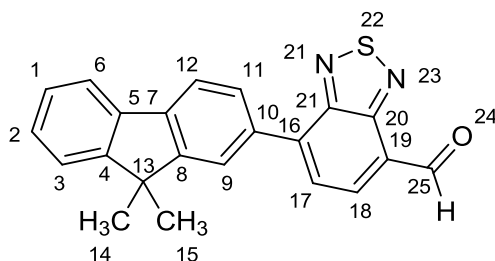
### 4.1.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Al comparar las estructuras químicas de ambos monómeros carbonílicos (**NF** y **NFIS**) es posible predecir que **NF** tendrá un grupo carbonilo mucho más activado que el **NFIS**, a consecuencia de un momento dipolar C=O mayor, que aumenta el carácter electrofílico del átomo de carbono, esto es debido al efecto electrotractor del grupo benzotiadiazol **Bt**. En la Figura 4.6 se presentan los monómeros con átomos numerados para la asignación de señales. Esta diferencia es apreciable en los desplazamientos químicos de los átomos de hidrógeno del grupo aldehído, **NFIS**  $\delta_{31}^1H = 10.12\text{ppm}$ , **NF**  $\delta_{25}^1H = 10.80\text{ ppm}$ , en la Tabla 4.4 se presentan los desplazamientos químicos y las asignaciones respectivas.

#### **NFIS**



#### **NF**



#### **NEC**

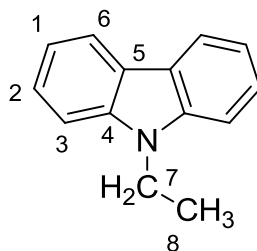


Figura 4.6. Átomos numerados para **NFIS**, **NF** y **NEC**.

La asignación de señales se llevó a cabo mediante la predicción de los desplazamientos químicos, la comparación con asignaciones de fragmentos ya reportados, los valores de integración así como la multiplicidad y las constantes de acoplamiento de los dobles y dobles de dobles. Las señales, tanto de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$  debidas a los fragmentos alifáticos se asignaron sin dificultad. Sin embargo, en el caso de los fragmentos aromáticos la situación fue mucho más complicada debido a que algunas señales se encontraban traslapadas. Para el caso de **NFIS**, las señales de los  $_{1,2,3,6}^1\text{H}$  consisten en multipletes debido a los varios acoplamientos del anillo del fluoreno. Los  $_{11}^1\text{H}$   $_{11}$  y  $_{12}^1\text{H}$  se acoplan entre ellos en posición meta, con una  $^1J_{\text{H-H}} = 7.8$ . A su vez  $_{11,12}^1\text{H}$  se acoplan con  $_{9}^1\text{H}$  en posición meta ( $^2J_{\text{H-H}} = 1.79$ ) y en posición para ( $^3J_{\text{H-H}} = 0.61$ ). Los  $_{23,24,26,27}^1\text{H}$  se acoplan entre ellos, en posición orto, meta y para, sin embargo algunas de estas señales se traslapan debido a la simetría dando lugar a dobletes anchos con una constante de acoplamiento que corresponde a la posición meta  $J_{\text{H-H}} = 8.09$ ; es interesante notar que para estos protones se esperaría un doblete sencillo, sin embargo la multiplicidad observada puede deberse al débil puente de hidrógeno entre algunos de los  $_{23,17}^1\text{H}$ , lo cual provoca una ruptura de simetría. Las señales de **NF** se asignan de forma análoga y mediante su comparación con **NFIS**. Los espectros de  **$^1\text{H-NMR}$**  ofrecen la mayor cantidad de información para la asignación de señales. En las Figuras 4.7 y 4.8 se presentan los espectros de  **$^1\text{H-NMR}$**  con la asignación de señales.

Los espectros de  **$^{13}\text{C-NMR}$**  muestran señales mucho más definidas y se observaron el número de señales correspondiente al número de átomos de carbono distintos. Los espectros de  **$^{13}\text{C-NMR}$**  se encuentran desacoplados (en general) y la principal información que ofrecen se debe a los desplazamientos químicos y a la intensidad de los picos, esta última solo es relevante para distinguir carbonos cuaternarios, del resto (los carbonos cuaternarios requieren de mayor tiempo para su relajación). Dadas estas circunstancias para poder llevar a cabo una racional asignación de señales se realizó un experimento de **RMN** en dos dimensiones, **2D**. Los experimentos de **2D-RMN** permiten correlacionar distintos átomos (H-H, C-H, C-C, C-P...) a uno o varios enlaces de distancia mediante las constantes de

acoplamiento. Todos los átomos con espín activo en **RMN** se acoplan unos con otros. En este caso se eligió realizar los experimentos de correlación de C-H del **NFIS** mediante **HMQC** y **HMBC**, el primero indica cual átomo de hidrógeno está unido a que átomo de carbono (correlación a un enlace), el segundo indica cuales protones se encuentran a más de 2 enlaces de distancia de un átomo de carbono en particular, en consecuencia el espectro de **HMBC** presenta un mayor número de señales. Los espectros en **RMN** en dos dimensiones son muy sensibles de los parámetros (duración y frecuencia de los pulsos de radiofrecuencia) a los cuales se lleva a cabo el experimento [56], en consecuencia, *la ausencia de prueba no es prueba de la ausencia*.

Tabla 4.4. Asignación de señales de  $^1\text{H-NMR}$  para monómeros.

NFIS					NF				
Asig. $^1\text{H}$	$\delta$ $^1\text{H}$ ppm	Mult.	J (Hz)	Integral	Asig. $^1\text{H}$	$\delta$ $^1\text{H}$ ppm	Mult.	J (Hz)	Integral
14, 15	1.60	s	-	6.95	14,15	1.58	s	-	6.23
1,2	7.38	m	-	2.02	1,2	7.38	m	-	2.07
3	7.49	m	-	1.02	3	7.49	m	-	1.01
6	7.78	m	-	0.98	6	7.80	m	-	0.99
17,18	7.86	d	7.35	3.02	12	7.90	dd	7.92/0.59	0.98
12	7.90	dd	7.86/0.61		17	7.95	dd	7.33/0.32	1.04
11	8.00	dd	7.8/1.79	1.03	11	8.02	dd	7.98/1.70	1.02
9	8.04	dd	1.64/0.6	3.06	9	8.07	dd	1.70/0.56	1.02
23,27		d	8.07	2.04	18	8.32	d	7.37	1.00
24,26	d	8.19	25		10.80	s	-	1*	
31	10.12	s	-	1*					

Clave: #átomo = átomo de carbono enlazado al protón;  $\delta$  (ppm) = desplazamiento químico en partes por millón; Mult. = multiplicidad de los picos; Integral = valor de área bajo el área de pico; \* = área de referencia.

NEC	
Asig. $^1\text{H}$	$\delta$ $^1\text{H}$ ppm
6	8.09
2	7.44
3	7.37
1	7.21
7	4.30
8	1.38

<sup>+</sup> Datos tomados de SDBS.

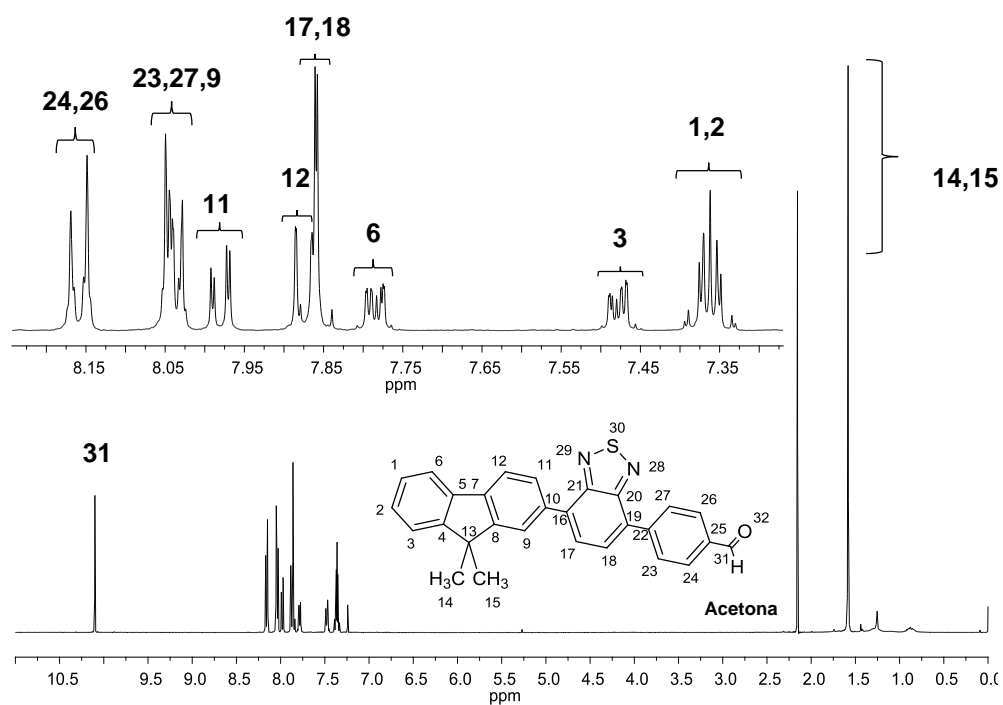


Figura 4.7. Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  en  $\text{CDCl}_3$  monómero **NFIS**.

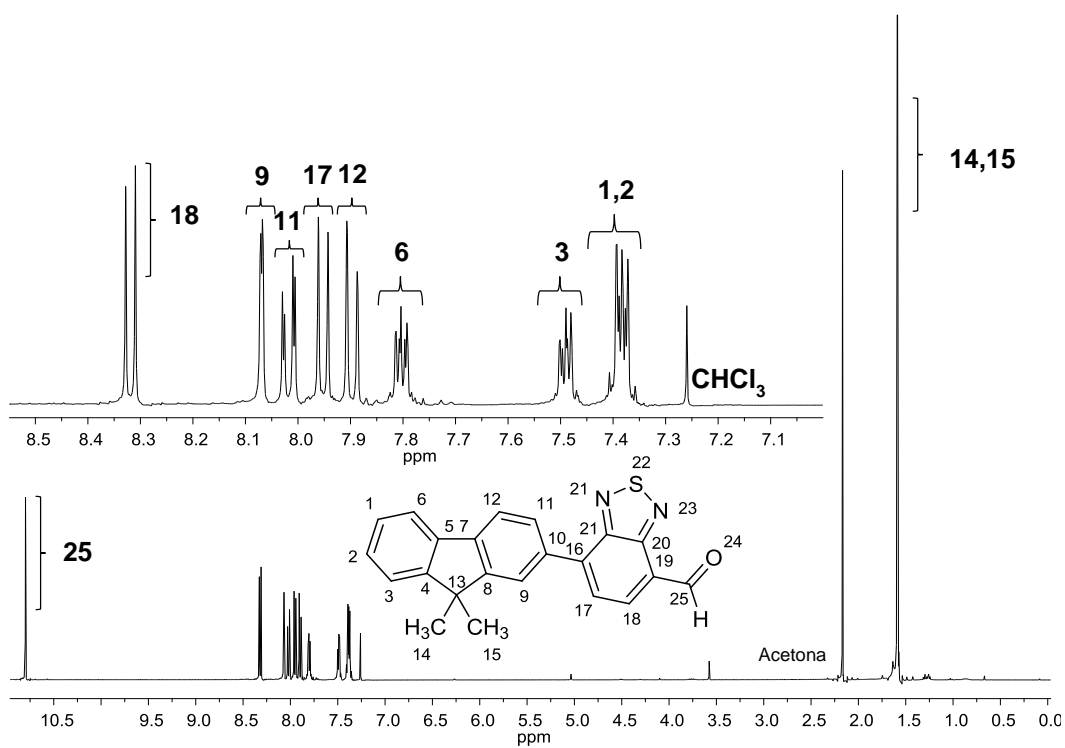


Figura 4.8. Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  en  $\text{CDCl}_3$  del monómero **NF**.

La manera más adecuada de interpretar un espectro de **HSQC** es mediante una tabla que indique la correlación entre las señales, Tabla 4.5. De esta forma, una vez hecha la asignación de los átomos de hidrógeno se pueden asignar las señales del espectro de  $^{13}\text{C}$ ; sin embargo, de este modo solo se pueden asignar aquellos átomos de carbono que están unidos a un átomo de hidrógeno. Por tanto, los carbonos cuaternarios no se pueden asignar.

Tabla 4.5. Correlación C-H por **HMQC** para **NFIS**.

Asig. $^1\text{H}$	$\delta$ $^1\text{H}$ ppm	Integral	$\delta$ $^{13}\text{C}$ ppm
1,2	7.36	2	127.23
3	7.47	1	122.62
6	7.78	1	120.15
17	7.85	3	127.63
18	7.85		128.87
9	7.88		119.92
12	7.96	1	128.42
	7.98		128.42
23, 27, 11	8.04	3	123.58
	8.04		129.79
24, 26	8.14	2	129.71
	8.16		129.69

Para asignar los átomos de carbono cuaternarios se requiere utilizar la información del acoplamiento a más de un enlace, es decir utilizar el espectro de **HMBC**. Esta información se encuentra en la Tabla 4.6, donde se muestran las señales debidas a los carbonos cuaternarios y su acoplamiento con los protones cercanos. De este modo se puede deducir de qué carbón cuaternario se trata. En la Tabla 4.7 se presenta la asignación final para **NFIS** de los desplazamientos químicos de los átomos de carbono cuaternarios. Con base en esta información se pueden terminar de asignar las señales para el monómero **NF**. En la Tabla 4.8 se presentan las asignaciones de carbono para los monómeros **NFIS** y **NF**, junto con las asignaciones del grupo **NEC**, obtenida de **SDBS**. En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran los espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR con las respectivas asignaciones (en el anexo 6.3.1 se pueden consultar los espectros **HMBC** y **HMQC**).

Tabla 4.6. Correlación  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  por **HMBC** para **NFIS**. (Izquierda).

Tabla 4.7. Asignación de  $^{13}\text{C}$ 's cuaternario para **NFIS** (Derecha).

$\delta$ $^{13}\text{C}$ ppm	$\delta$ $^1\text{H}$ ppm	Asig. $^1\text{H}$
131.36	8.16	24,26
	7.86	17,18
134.94	8.04	9,23,27
	7.98	11
135.72	7.88	12,17,18
	10.1	31
	8.15	24,26
135.93	-	-
138.61	7.88	12,17,18
	7.48	3
	7.37	1,2
139.81	8.04	9,23,27
	7.98	11
	7.77	6
143.32	8.04	9,23,27
	7.86	17,18

$\delta$ $^{13}\text{C}$ ppm	Asig. $^{13}\text{C}$
131.36	22
134.94	10
135.72	25
135.93	16
138.61	5
139.81	7
143.32	19

Tabla 4.8. Asignación de señales de  $^{13}\text{C-RMN}$  para los monómeros.

<b>NFIS</b>		<b>NF</b>		<b>NEC*</b>	
Asig. $^{13}\text{C}$	$\delta$ $^{13}\text{C}$ ppm	Asig. $^{13}\text{C}$	$\delta$ $^{13}\text{C}$ ppm	Asig. $^{13}\text{C}$	$\delta$ $^{13}\text{C}$ ppm
31	191.85	25	188.94	4	139.84
20	154.16	20	154.18	2	125.52
21	154.07	21	154.12	5	122.87
8	154.02	8	154.03	6	120.31
4	153.81	4	153.82	1	118.68
19	143.37	19	140.88	3	108.34
7	139.83	7	140.8	7	37.23
5	138.84	5	138.34	11	13.58
16	135.97	16	126.1		
25	135.77	-	-		
10	135.02	10	135.23		
22	131.41	-	-		
24,26	129.94	-	-		
23,27	129.8	-	-		
18	128.9	18	132.57		
12	128.46	12	128.88		
2	127.72	2	127.97		
17	127.64	17	126.78		
1	127.1	1	127.18		
11	123.64	11	123.95		
3	122.66	3	122.71		
6	120.32	6	120.5		
9	120.1	9	120.22		
13	47.05	13	47.09		
14,15	27.18	14,15	27.12		

\* = Datos tomados de SDBS.

Para poder realizar un análisis de los espectros de RMN de los polímeros sintetizados se requiere una caracterización precisa de los monómeros, y dado que **NF** y **NFIS** son compuestos nuevos la asignación de señales resulta fundamental. En la discusión de la síntesis de caracterización de los **HP's** se hará referencia a los resultados presentados en esta sección.



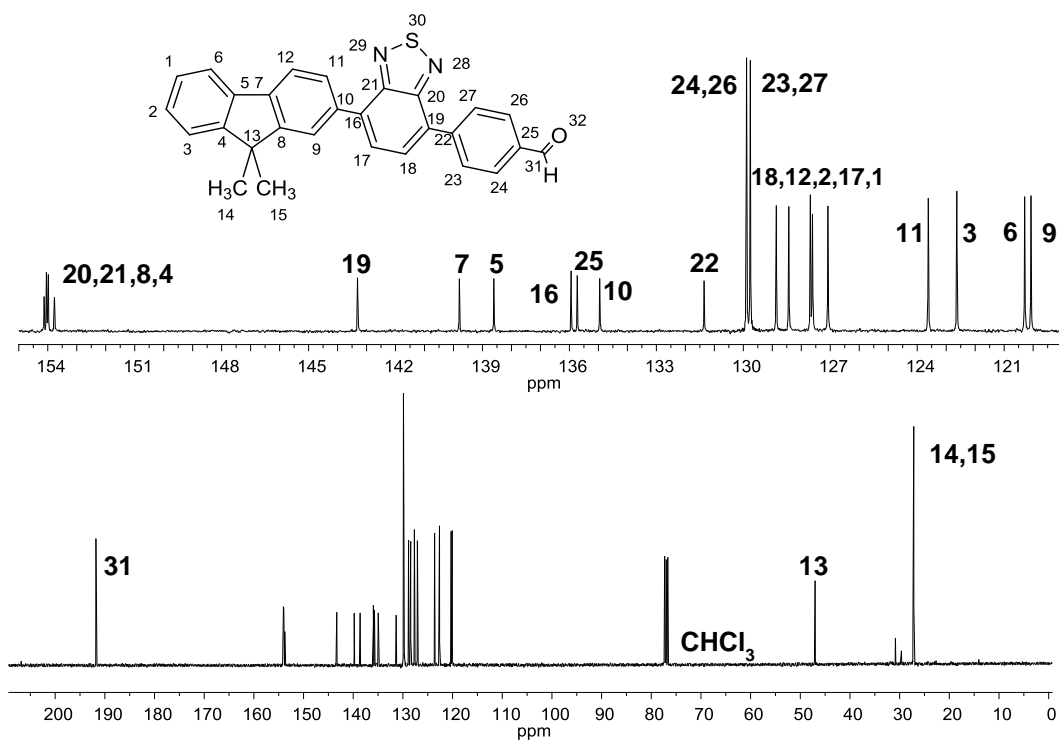


Figura 4.9. Espectro de  $^{13}\text{C-NMR}$  en  $\text{CDCl}_3$  del monómero **NFIS**.

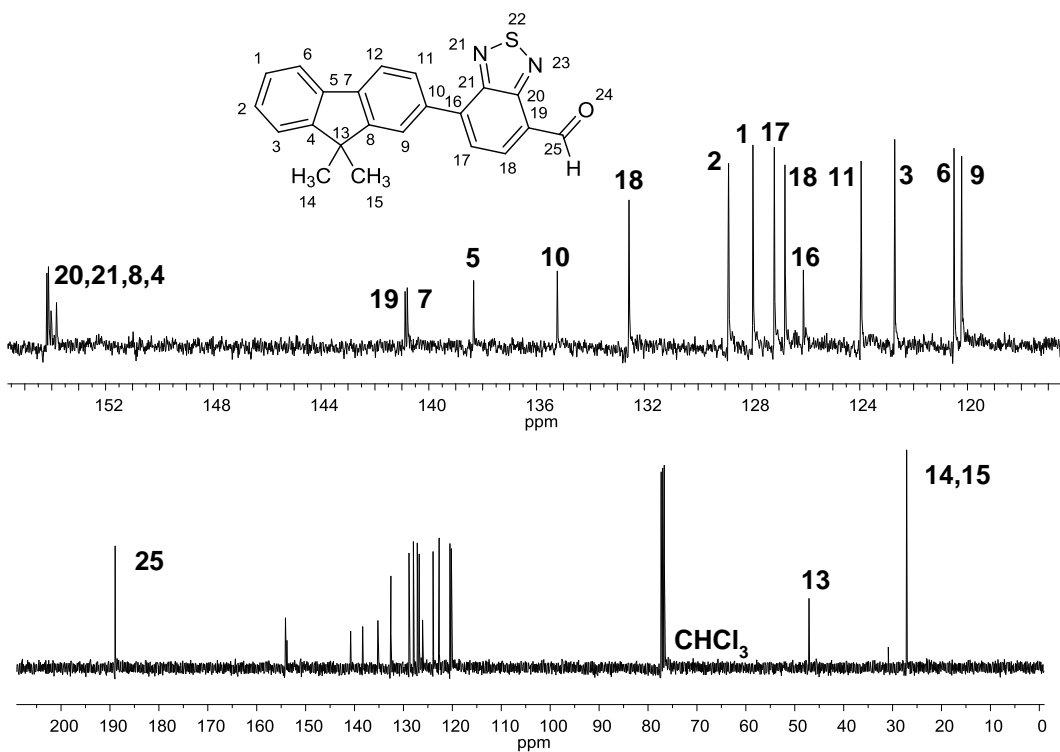
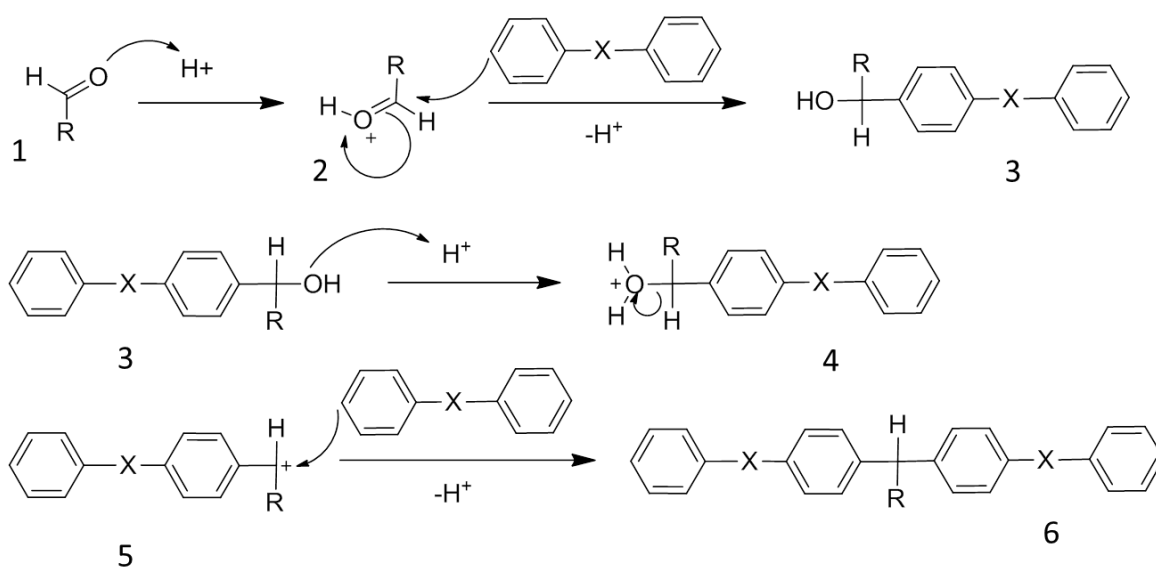


Figura 4.10. Espectro de  $^{13}\text{C-NMR}$  en  $\text{CDCl}_3$  del monómero **NF**.

## 4.2 MECANISMO DE REACCIÓN

La hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática (**SEA**, del tipo de Friedel-Crafts, en donde la reacción procede a través de intermediarios electrofílicos y es catalizada por ácidos de Lewis o ácidos protónicos (como el **TFSA**) [57].

Pese a que en el presente trabajo no se realizó ningún estudio cinético o teórico del mecanismo de reacción, se presenta en la Figura 4.11, la propuesta general para el mecanismo de reacción de polihidroxialquilación, la cual consiste en una sustitución electrofílica aromática (**SEA**) [58].



*Figura 4.11. Mecanismo de reacción general para la reacción de polihidroxialquilación en catálisis ácida.*

El compuesto carbonílico (**1**) se protona (**2**) en medio ácido para activar el átomo de carbono del grupo carbonilo y favorecer un ataque nucleofílico por parte de la posición *para* del compuesto aromático dando lugar a un alcohol (**3**). El alcohol terciario en medio ácido se protona y se deshidrata (**4**) para dar lugar a un carbocatión terciario (**5**) el cual es atacado por la posición *para* (la posición *meta* se encuentra estéricamente impedida) del compuesto aromático y resultando como

producto la estructura **(6)**. Con más moléculas del compuesto carbonílico en el medio la reacción puede continuar para formar un polímero.

Dado que se trabaja con superácidos (sustancias más ácidas que el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 100%) como el **TFA** y el **TFSA**, la protonación es mucho más exergónica e incluso no está descartada la diprotonación, estos dos hechos explican la alta reactividad y los altos rendimientos que se obtienen en estas reacciones. G. A. Olah estudió en detalle la reacción de benzaldehído con benceno catalizada por superácidos y concluyó que la diprotonación del benzaldehído es el paso importante de la reacción [59]. Sin embargo este comportamiento depende del carácter electro atractor de los grupos unidos al benzaldehído.

### 4.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Los cuatro polímeros hiperramificados estudiados durante el presente proyecto de investigación fueron sintetizados bajo condiciones similares, utilizando como condiciones de reacción iniciales aquellas reportadas para casos de éxito en otras síntesis de polímeros mediante la reacción de polihidroalquilación superácida. A continuación se discuten algunos aspectos generales sobre las reacciones de síntesis.

Los principales factores bajo consideración en los medios de reacción son: concentración, temperatura, pureza, acidez y concentración del catalizador, tiempo de reacción, orden y velocidad de adición, relación estequiométrica de los monómeros, agitación, presencia de humedad y oxígeno dentro del reactor, estas variables provocan que las reacciones sean muy sensibles a pequeños cambios y, por lo tanto, sea necesario controlar las condiciones con especial atención. El avance de las reacciones fue monitoreado mediante muestras tomadas con pipetas *Pasteur*. Todas las reacciones se llevan a cabo en baño de hielo ( $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y rigurosa agitación, cuando esto no llegó a ocurrir se presentó el entrecruzamiento del material al poco tiempo de iniciada la reacción. En los primeros ensayos de reacción

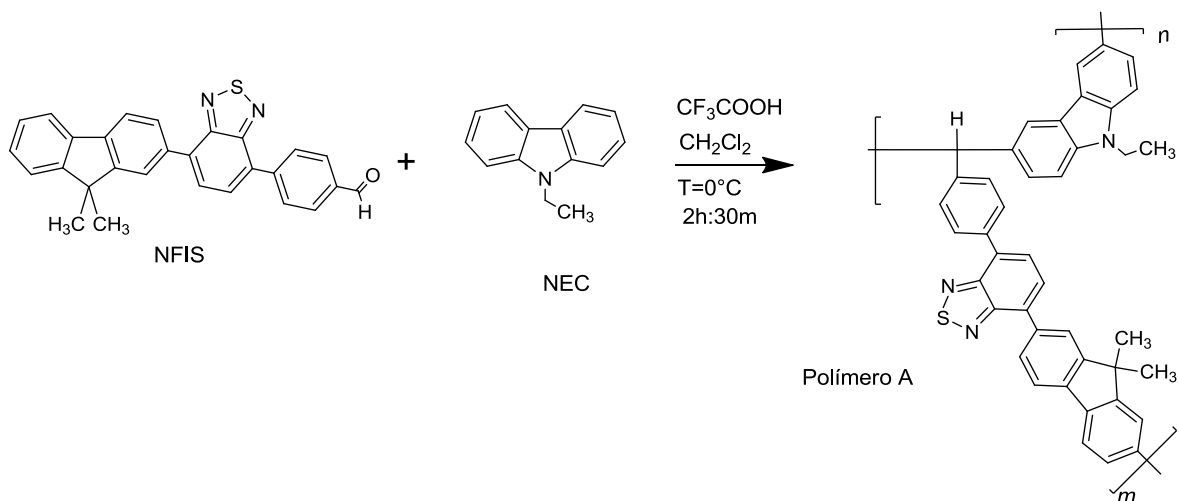
el orden de adición fue, primero el monómero, seguido del disolvente, la mezcla fue llevada a 0 °C y posteriormente fue adicionado el catalizador gota a gota con ayuda de la pipeta graduada. Sin embargo, este orden de adición derivó repetidas veces en productos que se entrecruzaban rápidamente y los ensayos carecían de reproducibilidad. Por esta razón se utilizó una *adición inversa* en la cual se mezclaba el catalizador, el disolvente y el **NEC** (para los Sistemas **A** y **B**), y el catalizador y disolvente (para los Sistemas **C** y **D**). La mezcla se llevó hasta 0 °C y bajo rigurosa agitación se adicionaba el monómero carbonílico (**NF** y **NFIS**). De esta manera se evitaban regiones con muy altas concentraciones de catalizador donde se generaban *focos de entrecruzamiento*. La adición inversa permitió controlar las condiciones de reacción y de esta manera manejar reproducibles. Las pruebas de reacción fueron llevadas a cabo en *microreactores* los cuales consistían en un tubo de ensayo de 5 mL modificado (recortado y con el fondo plano), con volúmenes de reacción de 1-2 mL. Esto trajo la consecuencia de que los conjuntos de condiciones de reacción resultaran muy sensibles al escalamiento, como se discutirá en la síntesis de los Sistemas **C** y **D**.

Con respecto a la caracterización de los productos se muestran los espectros de **FT-IR** en polvo, **<sup>1</sup>H-NMR**, **<sup>13</sup>C-NMR** de los materiales obtenidos en condiciones de reacción óptimas. Uno de los aspectos más relevantes al comparar los espectros de las materias primas (monómeros) y de los polímeros es el ensanchamiento y aumento del número de señales, tanto en **FT-IR** como en **RMN**. Esto se debe a la presencia de diferentes entornos químicos que rodean a cada enlace o átomo. En el Anexo 6.3.2 se pueden consultar los espectros de **RMN** correspondientes a los experimentos **DEPT90** y **DEPT135**. En los siguientes apartados se discuten de forma general los aspectos más relevantes de los procesos de síntesis y caracterización estructural de los polímeros hiperramificados bajo estudio.

### 4.3.1 Síntesis y caracterización de polímero **A**

El sistema **A** consiste en la copolimerización del monómero **NFIS**, con una funcionalidad **AB<sub>2</sub>**, con el monómero **NEC** con una funcionalidad **A<sub>2</sub>**, en la Figura 4.12 se observa el proceso de síntesis con las condiciones óptimas. La hipótesis inicial para la síntesis, tanto del Sistema **A** como del Sistema **B** (*apartado 4.3.2*), consistía en la formación de un polímero lineal, bajo la suposición de la mayor reactividad del **NEC** frente al grupo fluoreno del **NFIS** en la reacción de polihidroalquilación. Sin embargo, nunca fue observado el característico aumento de viscosidad en el medio de reacción debido al incremento de peso molecular en un polímero lineal.

El medio de reacción presentó una coloración verde bandera y al terminar la reacción en MeOH precipitan polvos en diferente intensidad de verde (Anexo de Imágenes, Imagen **3**). Estos polvos verdes fueron lavados con una solución de EtOH/NaOH para retirar los residuos remanentes de catalizador. En la Tabla 4.9 se observan algunos de los ensayos de reacción, y se aprecian rendimientos de 77 % a 91 %. Sin embargo para las reacciones 1 y 2 se obtuvieron productos entrecruzados y por tanto insolubles e inservibles. A pesar de ello fue posible obtener los espectros de **FT-IR** de todos los polvos y se encontró que la señal debida al carbonilo ( $\nu$  C=O) había prácticamente desaparecido, el espectro de **FT-IR** del Sistema **A** con las asignación de las señales más relevantes se muestra en la Fig. 4.13, en la sección de Anexos se puede consultar una tabla con el resto de las asignaciones. La disminución de la banda debido al carbonilo representa la manera más sencilla y directa de evaluar el avance de la reacción.



*Figura 4.12. Reacción de síntesis del Polímero A.*

El entrecruzamiento de los polímeros ocurre cuando se presentan reacciones laterales que provocan la formación de enlaces químicos que dan lugar a una red de peso molecular infinito (*Teoría de Gelación*). Un primer paso para evitar dichas reacciones laterales es la disminución de concentración de los monómeros y el catalizador. Además, bajo la idea de obtener mayores pesos moleculares se exploró el efecto no-estequiométrico, entrada 2 de la Tabla 4.9, no obstante esto dio lugar a un producto entrecruzado.

*Tabla 4.9. Optimización de condiciones de reacción del Polímero A.*

	[NFIS]	[NEC]	TFA (mL)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (mL)	Tiempo	Rend. %
1	0.5	0.5	0.40	0.15	1h:05m	91
2	0.4	0.3	0.40	0.20	5h:30m	90
3	0.4	0.4	0.40	0.20	0h:30m	77
4	0.4	0.4	1.8	1.8	2h:30m	82

Las condiciones de reacción de la entrada 3 de la Tabla 4.9 dieron lugar a un material soluble, el cual fue posible caracterizar mediante **FT-IR** y **RMN**, la reacción fue repetida a una escala de *X4* para obtener material suficiente para la completa caracterización.

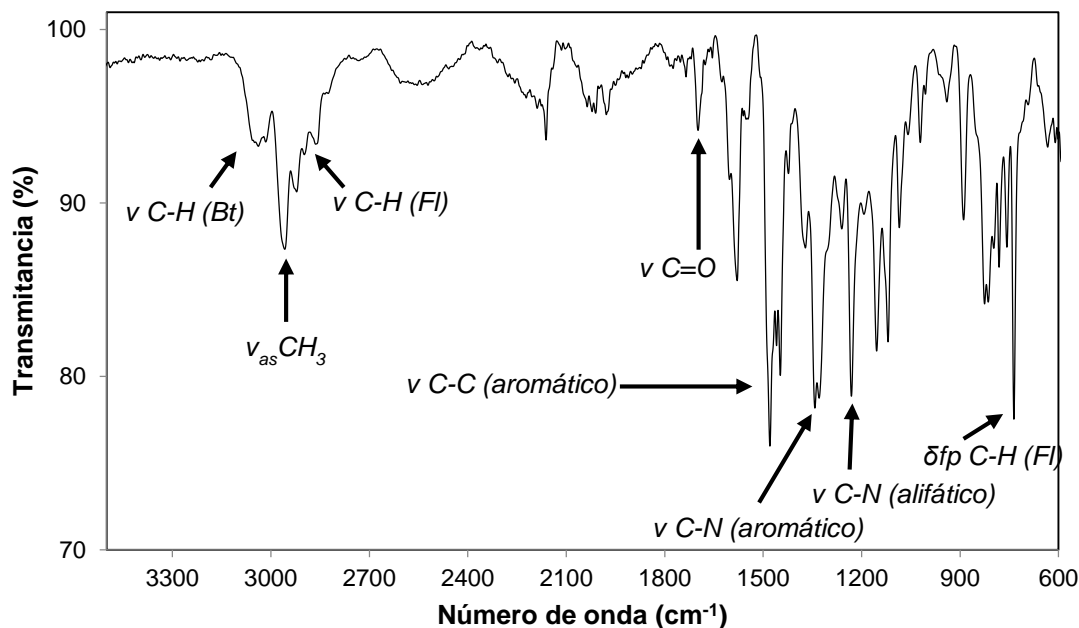


Figura 4.13. Espectro **FT-IR** del Polímero **A**.

Los espectros de **FT-IR** mostraron la desaparición de la señal del carbonilo, lo cual indicaba que la reacción había procedido. Además de esta señal, se distinguen las vibraciones C-N alifático y aromático, las vibraciones de elongación C-C de los anillos aromáticos y las vibraciones fuera y dentro del plano de los enlaces C-H aromáticos.

Los espectros de RMN confirmaron que el grupo carbonilo había reaccionado y además se encontraron las señales esperadas, en la Figura 4.14 se muestra la estructura del polímero **A** con los átomos numerados, de acuerdo a la numeración presentada para los monómeros **NFIS** y **NEC** en la Figura 4.6. Las señales más evidentes corresponden al metilo y metilenos tanto del grupo fluoreno como del carbazol (8,7- **NEC**, 14,15-**NFIS**), además de todo el conjunto de señales debidas a los anillos aromáticos. Sin embargo, la señal más interesante corresponde al grupo funcional trifenilmetano (**Tf**), grupo funcional que se forma como consecuencia de la reacción de polihidroalquilación.

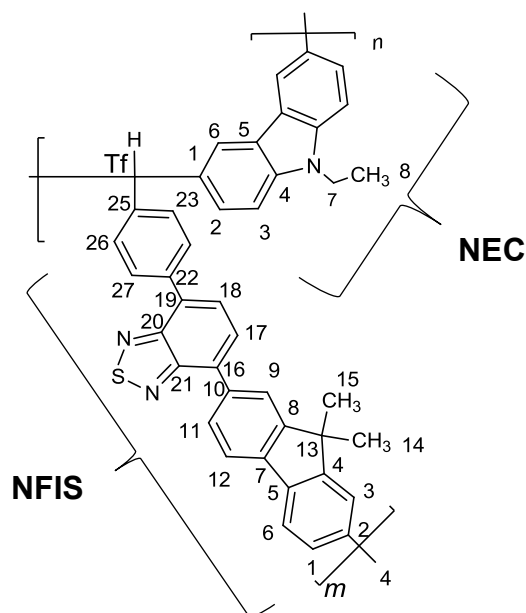


Figura 4.14. Estructura del Polímero **A** (**NFIS+NEC**) con átomos numerados.

Como se aprecia en la Figura 4.15, la señal debida al **Tf** está compuesta por un conjunto de señales alrededor de 6.0 ppm y una señal en 5.5 ppm. Esto indica que los ambientes químicos alrededor del grupo **Tf** son distintos y por tanto los grupos aromáticos que reaccionaron con el carbonilo fueron tanto el grupo fluoreno como el carbazol, como consecuencia la arquitectura del polímero es hiperramificada. Más adelante se discutirá este aspecto con mayor detalle. También se observa un conjunto de señales alrededor de 3.3 ppm las cuales corresponden al grupo triarilmetanol **Tf-OH**, es decir, el producto del primer paso de la reacción polihidroxiálquilación.



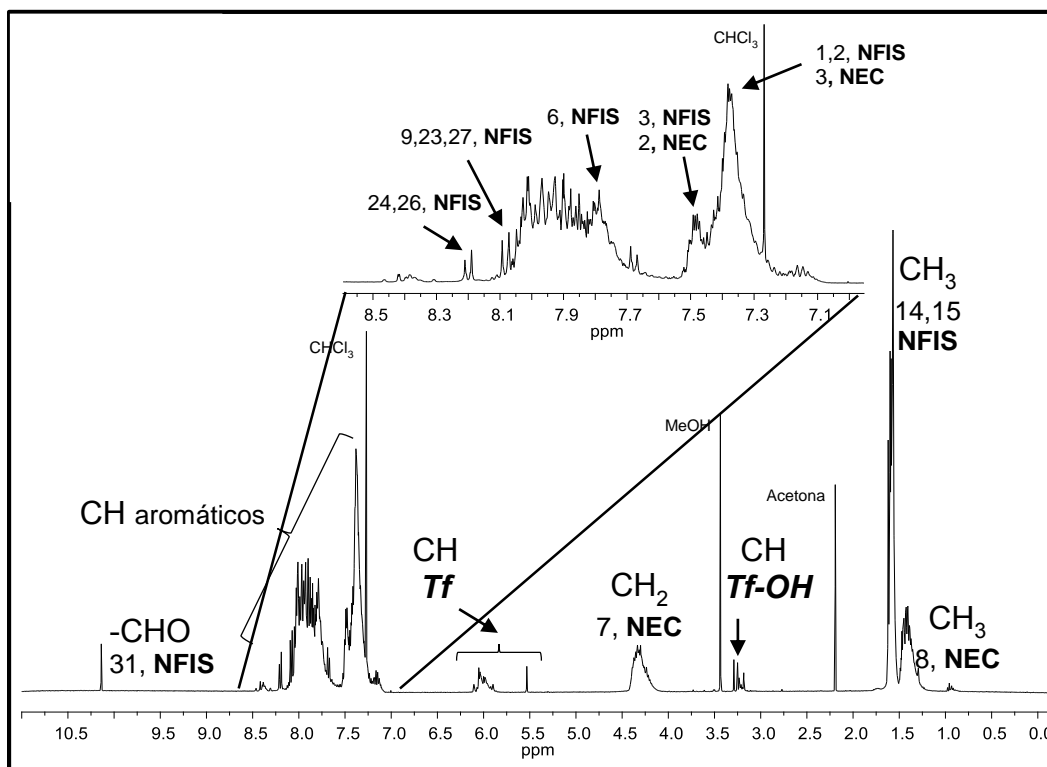


Figura 4.15. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  en  $\text{CDCl}_3$  del Polímero A.

En la figura 4.16 se muestra el espectro  $^{13}\text{C-RMN}$  donde se confirman las señales. Las más relevantes corresponden a los grupos  $-\text{CHO}$  por arriba de 190 ppm, al grupo **Tf** en 56 ppm y alrededor de 53 ppm, como evidencia de los distintos ambientes químicos alrededor del C-H del **Tf**. Las consecuencias de estos fragmentos funcionales en la arquitectura molecular y el grado de ramificación se discutirán en el apartado 4.4 *Análisis de Arquitectura Molecular*.

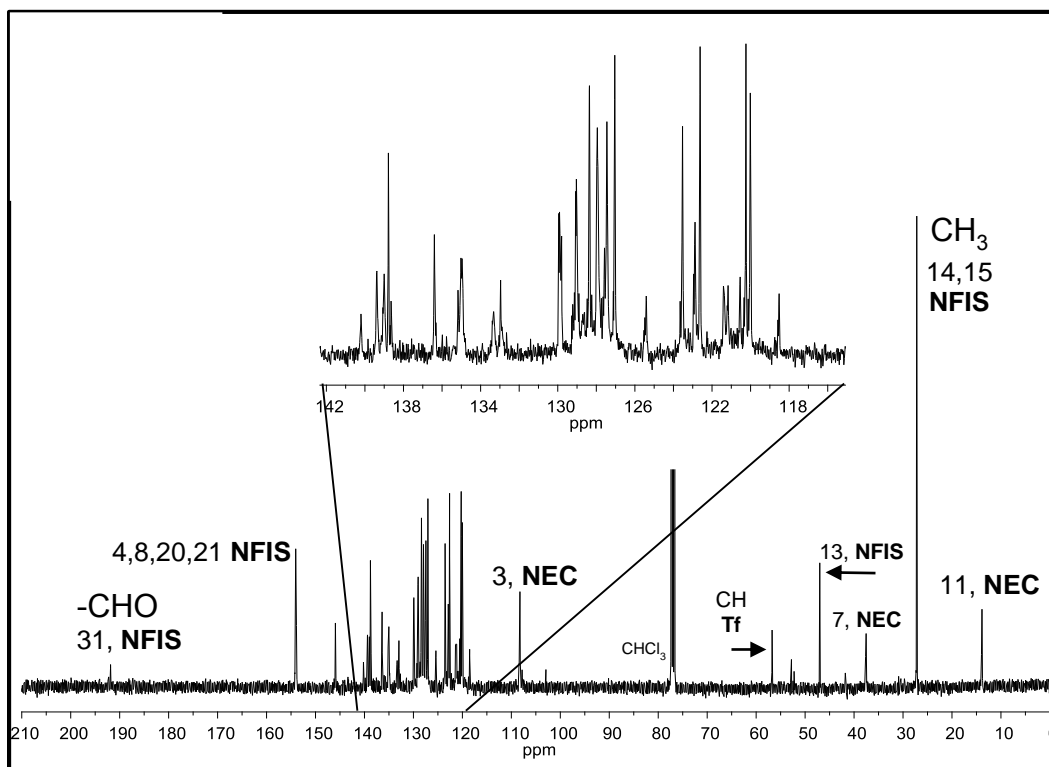


Figura 4.16. Espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  en  $\text{CDCl}_3$  del Polímero **A**.

En la Figura 4.17 se presenta una ampliación de la zona de átomos de carbono cuaternarios y su asignación. Los carbonos cuaternarios 20,21,8,4-**NFIS** son los más desplazados y sus desplazamientos químicos permanecen inalterados en comparación con los monómeros.

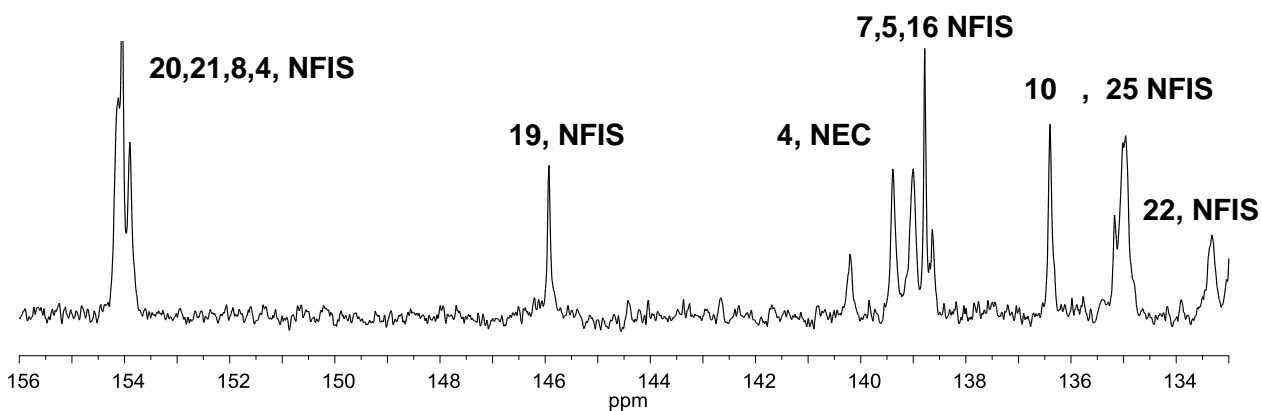


Figura 4.17. Detalle  $^{13}\text{C-NMR}$  en  $\text{CDCl}_3$ , región  $\text{C}'\text{s}$  cuaternarios aromáticos, Polímero **A**.

Para llevar a cabo una mejor asignación de las señales de los átomos de carbono se obtuvo el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN con el experimento **DEPT90**, en el cual solo se aprecian las señales debidas a los átomos de carbono del tipo C-H (unidos a un H). En la Figura 4.16 se presenta una ampliación de la zona de C-H aromáticos y su asignación (En la sección Anexos se pueden consultar completos los espectros **DEPT90** y **DEPT135**).

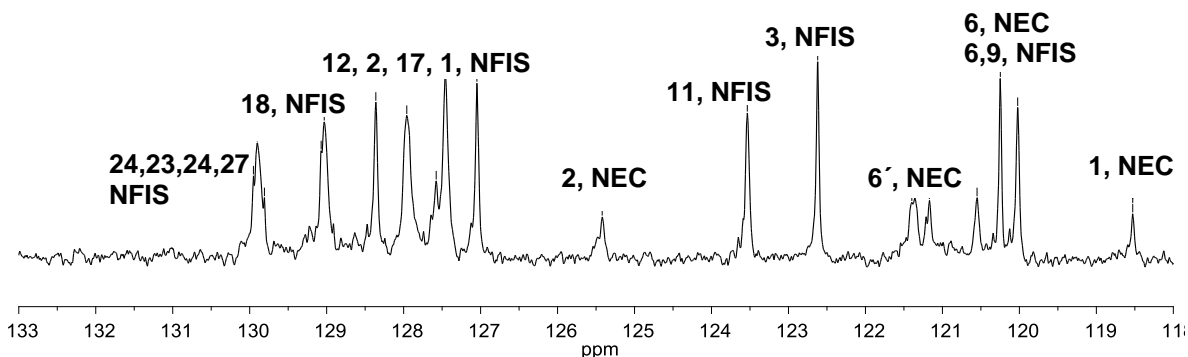


Figura 4.18. Detalle  $^{13}\text{C}$ -NMR **DEPT90** en  $\text{CDCl}_3$ , región CH aromáticos, Polímero **A**.

El exceso estequiométrico de grupos aromáticos provocó que casi todo el grupo aldehído reaccionara. La reactividad del grupo fluoreno del **NFIS** dio lugar un copolímero hiperramificado. En conclusión, los grupos aromáticos (Carbazol, **Cz** y fluoreno, **Fi**) reaccionaron frente al grupo aldehído, dando lugar a un conjunto de fragmentos trifenilmetano y trifenilmetanol con ambientes químicos distintos.

#### 4.3.2 Síntesis y caracterización de polímero **B**

El sistema **B** (*Anexo de Imágenes, Imagen 2*) consiste en la copolimerización del monómero **NF** con una funcionalidad **AB<sub>2</sub>** y el monómero aromático **NEC** (*Anexo de Imágenes, Imagen 3*) con una funcionalidad **A<sub>2</sub>**, como se mencionó en el apartado anterior, la síntesis de los Sistemas **A** y **B** pretendían dar lugar a sistemas lineales, bajo la consideración de que los monómeros **NF** y **NFIS** contaban con una funcionalidad **A<sub>2</sub>** (descartando las posiciones aromáticas de los grupos fluoreno) y por tanto se trataba de una reacción de policondensación del tipo **A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>**. No

obstante esta suposición fue incorrecta y, con base en las múltiples señales de  $^1\text{H}$ -RMN observadas para el grupo **Tf** y **Tf-OH**, se concluyó que el grupo fluoreno participaba en la reacción dando lugar a un polímero hiperramificado, como se muestra en la Figura 4.19.

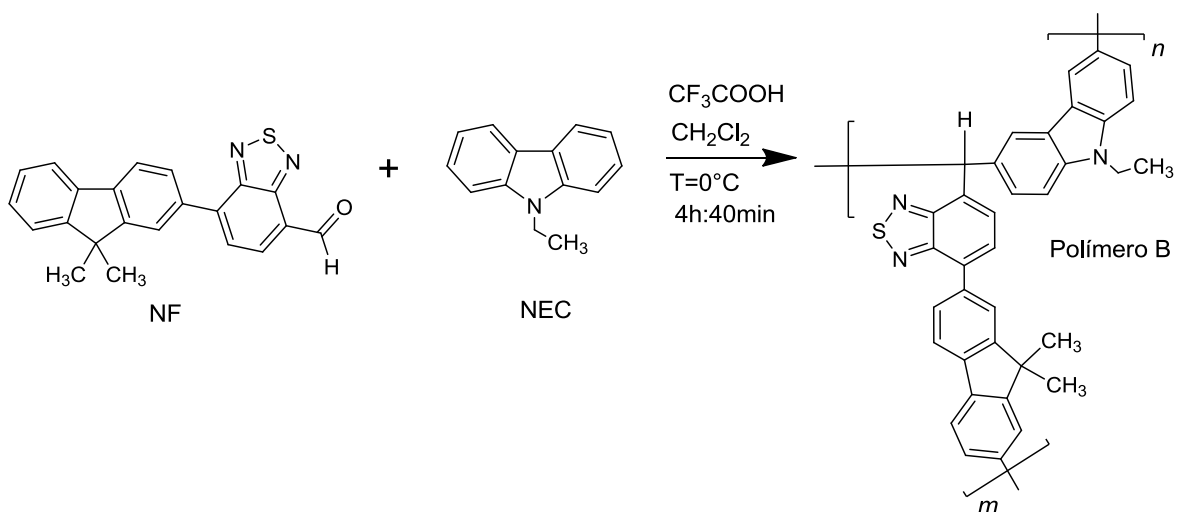


Figura 4.19. Reacción de síntesis del Polímero **B**.

Se puede observar en la Tabla 4.10 que los rendimientos de esta reacción son menores con respecto a los observados en los otros sistemas. Debido a su arquitectura, los polímeros hiperramificados presentan propiedades de solubilidad distintas a las de sus homólogos lineales, por tanto, es razonable suponer que los rendimientos disminuyeron a consecuencia de los lavados, todas aquellas reacciones que presentaron un rendimiento mayor al 85 % resultaron en productos entrecruzados.

Tabla 4.10. Optimización de condiciones de reacción del Polímero **B**.

	[NF]	[NEC]	TFA (mL)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (mL)	Tiempo	Rend. %
1	0.36	0.3	0.4	0.2	0h:52m	63
2	0.4	0.4	0.3	0.3	3h:00m	65
3	0.4	0.4	0.3	0.3	1h:40m	60
4	0.3	0.3	0.7	0.7	4h:40m	71

Al igual que en el espectro de FT-IR del Sistema **A** la señal del grupo carbonilo en el Sistema **B** ha disminuido casi por completo, Figura 4.20.

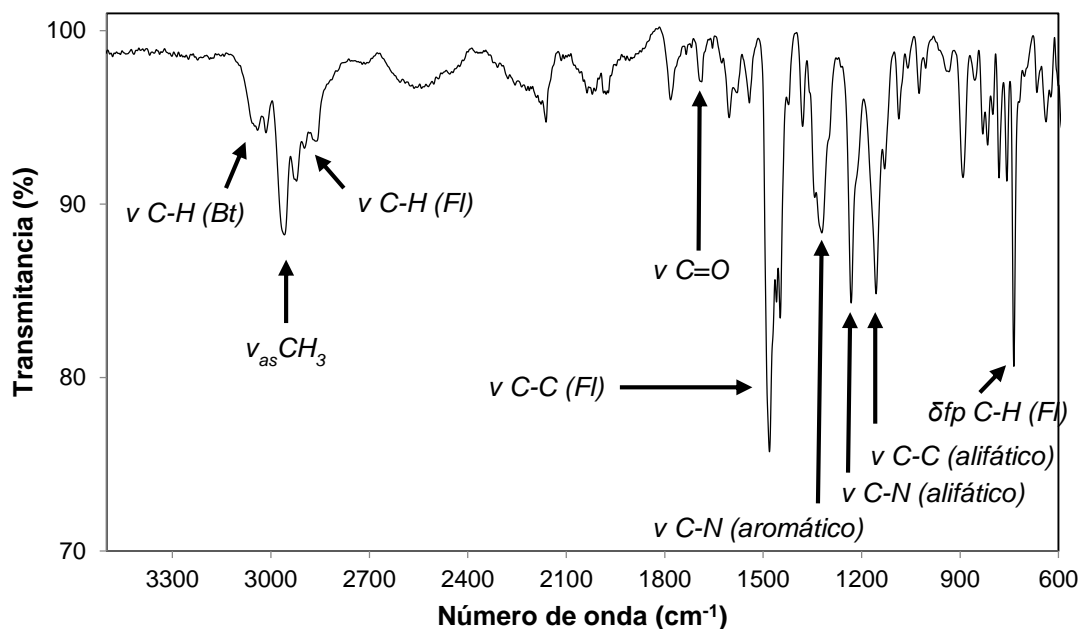


Figura 4.20. Espectro **FT-IR** del Polímero **B**.

Los espectros de **RMN** confirmaron que el grupo carbonilo había reaccionado y además se encontraron las señales esperada, principalmente la debida al grupo **Tf**, en la Figura 4.21 se muestra la estructura del polímero **B** con los átomos numerados, de acuerdo a la numeración presentada para los monómeros **NF** y **NEC** en la Figura 4.6.

En la Figura 4.22 se muestra el espectro de **<sup>1</sup>H-RMN** del Sistema **B**, donde se observa que el protón del aldehído ha desaparecido y se encuentra el conjunto de señales debidas al **Tf**, alrededor de 6.7 ppm y una señal ancha alrededor de 3.3 debida al fragmento **Tf-OH**.

En la figura 4.23 se muestra el espectro **<sup>13</sup>C-RMN**, y en contraste con el espectro de **<sup>1</sup>H-RMN**, no se observa el grupo carbonilo, o algún carbono base oxígeno alrededor de 80 ppm como consecuencia del grupo **Tf-OH**, esto se debe a que **<sup>1</sup>H-NMR** es mucho más sensible que **<sup>13</sup>C-RMN**. Se observa el grupo **Tf** en 56 ppm y alrededor de 53 ppm, como evidencia de los distintos ambientes químicos alrededor del C-H del **Tf**. Las consecuencias de estos fragmentos funcionales en la

arquitectura molecular y el grado de ramificación se discutirán en el apartado 4.4 *Análisis de Arquitectura Molecular*.

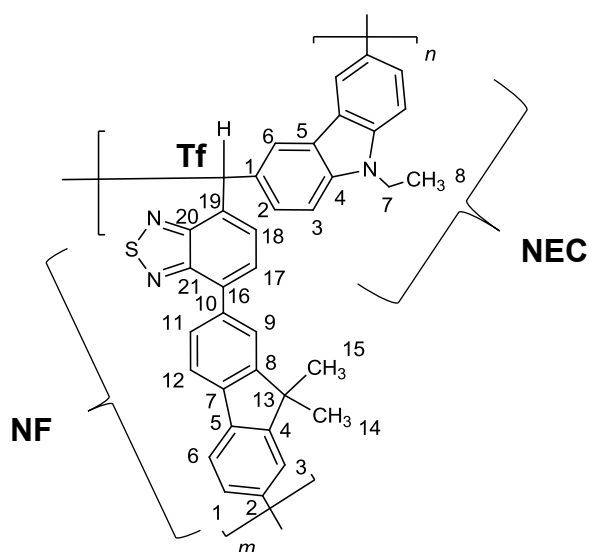


Figura 4.21. Estructura del Polímero **B** (NF+NEC) con átomos numerados.

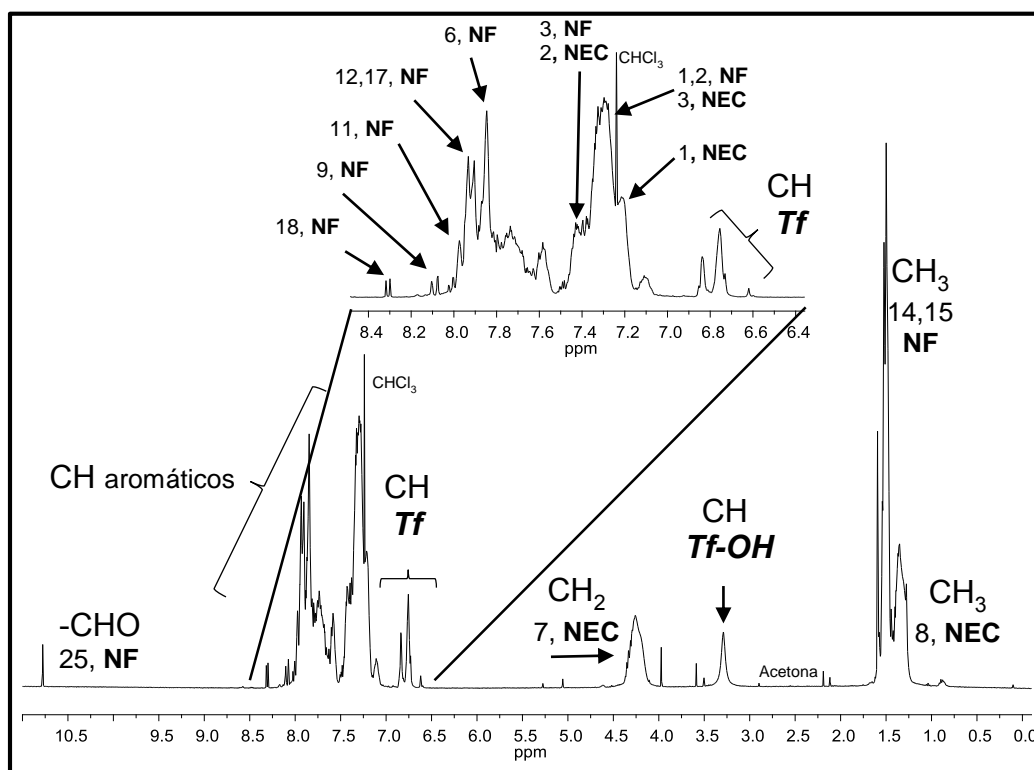


Figura 4.22. Espectro de  $H^1$ -RMN en  $CDCl_3$  del Polímero **B**.

Las señales debidas al grupo **Tf** ( $^1\text{H-RMN} = 6.7$  ppm,  $^{13}\text{C-RMN} = 56.74$  ppm) en el Sistema **B** se encuentran a campo más bajo que las señales del grupo **Tf** ( $^1\text{H-RMN} = 6.0$  ppm,  $^{13}\text{C-RMN} = 52.71$  ppm) del Sistema **A**, esto es debido a que en el sistema **B**, el grupo **Tf** está unido directamente al grupo **Bz** (benzotiadiazol), mientras que en el Sistema **A**, se encuentra unido primero a un fenilo.

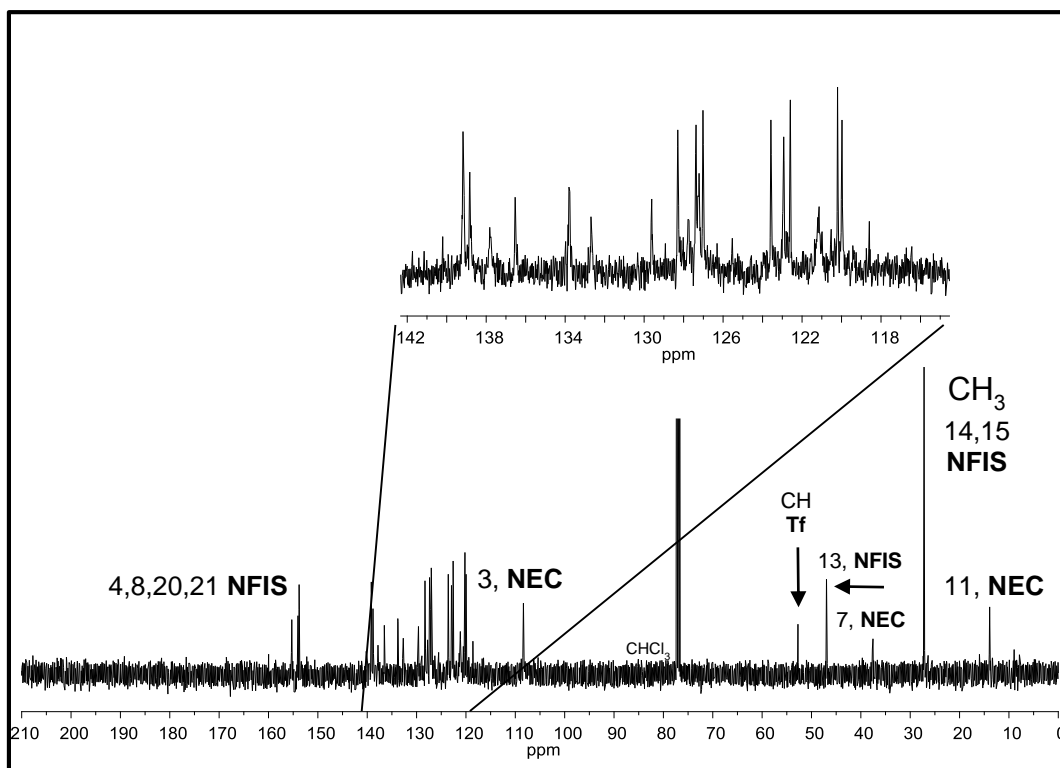


Figura 4.23. Espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  en  $\text{CDCl}_3$  del Polímero **B**.

En la Figura 4.24 se muestra una ampliación del espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  con las asignaciones de los carbonos cuaternarios.

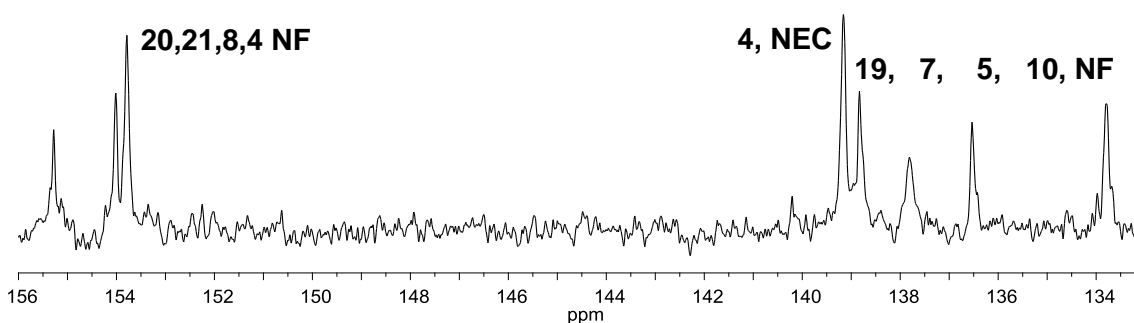
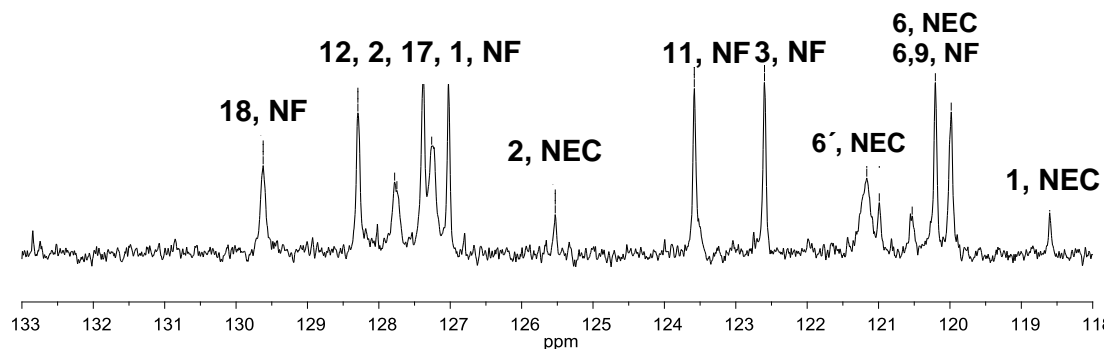


Figura 4.24. Detalle  $^{13}\text{C-NMR}$  en  $\text{CDCl}_3$ , región  $\text{C}'\text{s}$  cuaternarios aromáticos, Polímero **B**.

Dados los distintos entornos químicos la asignación de las señales aromáticas tanto en  $^1\text{H-RMN}$  como  $^{13}\text{C-RMN}$  resulta complicada, por esta razón se obtuvo el espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  mediante la frecuencia de pulsos del experimento **DEPT90**, para la asignación de las señales aromáticas, como se muestra en la Figura 4.22 (Los espectros completos **DEPT90** y **DEPT135** se pueden consultar en la sección de *Anexos*). Las asignaciones se encuentran numeradas de acuerdo a la Figura 4.21.



*Figura 4.25. Detalle  $^{13}\text{C-NMR DEPT90}$  en  $\text{CDCl}_3$ , región CH aromáticos, Polímero B.*

De manera similar al Sistema **A**, el exceso estequiométrico de grupos aromáticos provocó que casi todo el grupo aldehído reaccionara. La reactividad del grupo fluoreno del **NF** dio lugar un co-polímero hiperramificado. En conclusión, los grupos aromáticos (Carbazol, **Cz** y fluoreno, **Fl**) reaccionaron frente al grupo aldehído, dando lugar a un conjunto de fragmentos trifenilmetano y trifenilmetanol con ambientes químicos distintos.

### 4.3.3 Síntesis y caracterización de polímero **C**

El sistemas **C** consiste en la autocondensación del monómero **NFIS**, con una funcionalidad del tipo **AB<sub>2</sub>**. En esta reacción se utiliza ácido triflico el cual tiene una mayor acidez en comparación con el ácido trifluoroacético (**TFA**,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) el cual fue utilizado en la síntesis de los Sistema **A** y **B**. La necesidad de un catalizador más ácido se debe a que el grupo fluoreno es un hidrocarburo aromático no



activado. El proceso de síntesis bajo condiciones óptimas se muestra en la Figura 4.26.

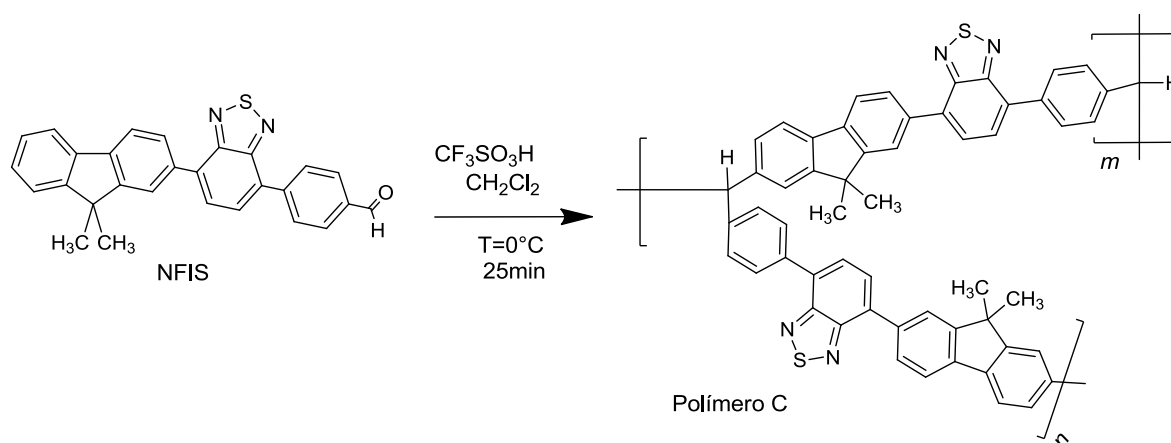


Figura 4.26. Reacción de síntesis del Polímero C.

En la Tabla 4.11 se observan las condiciones para varios ensayos de reacción para la síntesis del Sistema C, para las entradas 1-5 se obtuvieron materiales entrecruzados y altos rendimientos. Se inició con una concentración de monómero de 0.6 M, la cual se disminuyó hasta 0.4 M, las condiciones de reacción de la entrada 6 en la Tabla 4.11 corresponden al primer caso de un producto soluble, la reacción se repitió escalada  $\approx X10$  (entrada 7), y se obtuvo un material entrecruzado.

Tabla 4.11. Optimización de condiciones de reacción del Polímero C.

#	[NFIS]	TFSA (mL)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (mL)	Tiempo	Rend. %
1	0.6	0.15	0.40	4h:00m	93
2	0.6	0.15	0.40	2h:00m	96
3	0.5	0.15	0.40	0h:20m	98
4	0.4	0.15	0.40	1h:00m	100
5	0.4	0.15	0.40	0h:41m	95
6	0.4	0.15	0.40	0h:39m	88
7	0.4	1.20	4.40	0h:39m	94
8	0.4	1.20	4.40	0h:25m	85

La reacción se repitió pero reduciendo el tiempo (entrada 8) y se obtuvo el producto soluble. Esta situación, la cual se repite en la síntesis del Sistema D, pone de manifiesto la sensibilidad de las condiciones de reacción al escalamiento. Cuando el sistema es escalado a mayores proporciones y se cambia la forma del reactor y

el agitador, los regímenes de difusión son distintos, la cantidad de energía que se desprende como calor es mayor lo cual implica que el tiempo para alcanzar el equilibrio térmico aumenta. Por estas razones al escalar un sistema es necesario tener en mente que se requiere optimizar de nuevo las condiciones. Sin embargo, no resulta práctico evaluar de nuevo todos los parámetros. Con base en los ensayos de reacción fue determinado que el tiempo era la variable más adecuada para modificar, como resultado las condiciones óptimas de reacción corresponden a la entrada 8 de la Tabla 4.11.

En la Figura 4.27 se muestra el espectro de **FT-IR** para el Sistema **C** con las principales asignaciones. Las distintas señales de elongación de enlace C-H de los diferentes anillos aromáticos y los grupos metileno, la elongación C=O, las vibraciones C-C de los ciclos aromáticos, la vibración de sombrilla simétrica y asimétrica del metilo, y las vibraciones fuera del plano y dentro del plano de los C-H aromáticos.

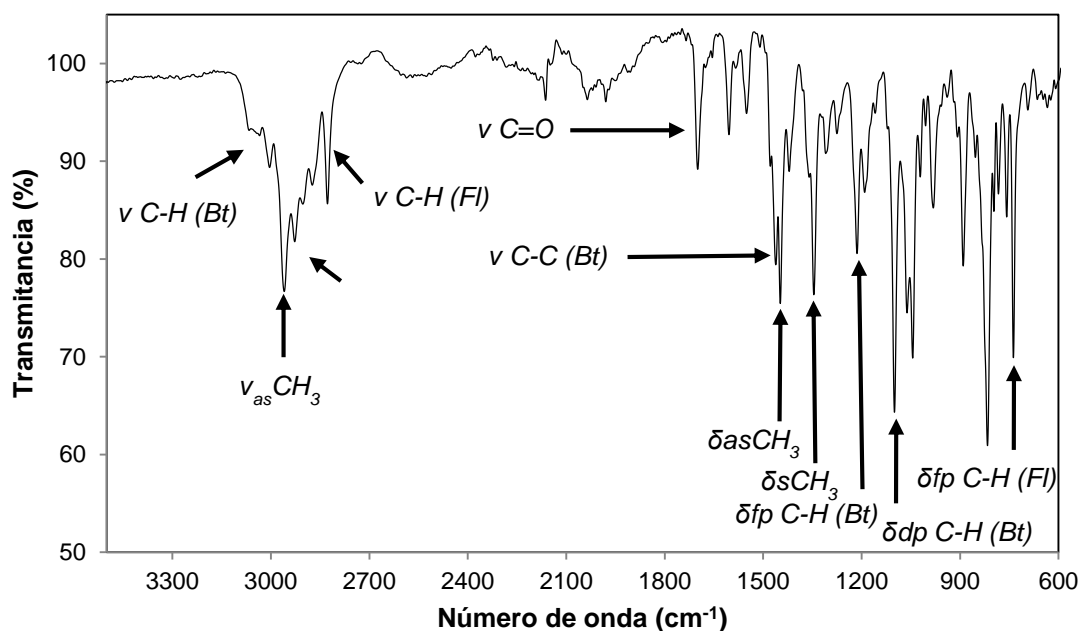


Figura 4.27. Espectro **FT-IR** del Polímero **C**.

Para los Sistemas **C** y **D**, considerando que los monómeros **NF** y **NFIS** cuentan únicamente con una funcionalidad del tipo **AB<sub>2</sub>** es posible demostrar que existe un límite para el número de grupos carbonilo que pueden reaccionar, debido a que las

posiciones aromáticas del fluoreno disponibles son sólo la mitad del total de grupos carbonilo (en el apartado 4.4 *Análisis de Arquitectura Molecular* se discute con mayor detalle). Por esta razón es de esperarse que la señal debida al grupo carbonilo ( $\nu$  C=O), tanto en **FT-IR** como en **RMN** no desaparezca, sino que, como límite se reduzca su absorbancia a la mitad, los espectros se muestran en % *Transmitancia*, por lo tanto no es posible hacer una comparación directa. En la Figura 4.28 se presenta la estructura del Polímero **C** señalando los átomos numerados de acuerdo al monómero **NFIS**.

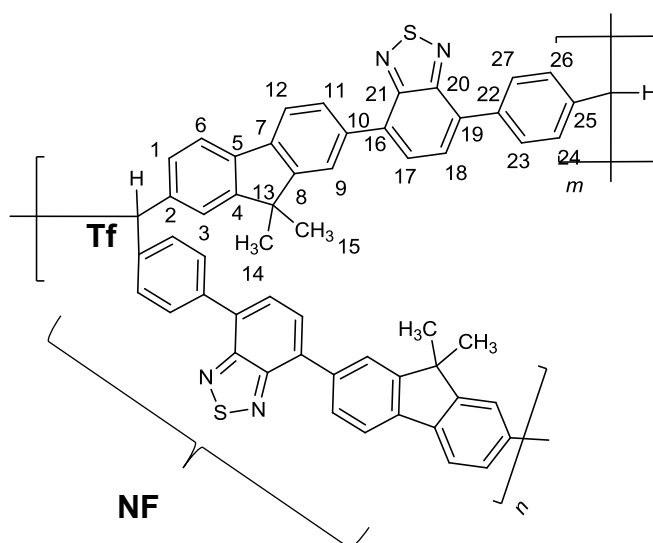


Figura 4.28. Estructura del Polímero **C** (**NFIS-AUTO**) con átomos numerados.

Con respecto a la señal de **RMN** debida al fragmento **Tf**, se observa en la Figura 4.29 que solo aparece una señal en 5.8 ppm, en contraste con las múltiples señales observadas para los sistemas **A** y **B**. Esto se debe a que en el caso de la autocondensación las posibilidades de entornos químicos distintos se reducen a una, también debe notarse que ni en  $^1\text{H-RMN}$  ni en  $^{13}\text{C-RMN}$  aparece señal alguna debida al grupo **Tf-OH**. Esto indica que el segundo paso de la reacción de polihidroxiálquilación es más favorecido que el primero; en consecuencia, una vez que ha ocurrido el primero, el segundo tendrá lugar con seguridad. Una explicación a este comportamiento puede darse al comparar la activación de los grupos carbazol y fluoreno frente a la **SEA**. En los Sistemas **A** y **B**, los monómeros carbonílicos **NFIS** y **NF**, respectivamente, reaccionan con el grupo carbazol y el

grupo fluoreno, de acuerdo a la evidencia espectroscópica se puede suponer que cuando se forma el grupo **Tf-OH** con un grupo carbazol (activado) el segundo paso es menos favorecido, en comparación cuando es un grupo fluoreno (desactivado) el que reacciona, dado que cuando esto ocurre el segundo paso es más favorecido y por tanto no se observarán grupos **Tf-OH** cuando solo existen grupos fluoreno con los cuales reaccionar, como es el caso de los Sistemas **C** y **D**. Como se verá más adelante, los resultados de la caracterización del Sistema **D** soportan estas hipótesis debido a la ausencia de fragmentos **Tf-OH**.

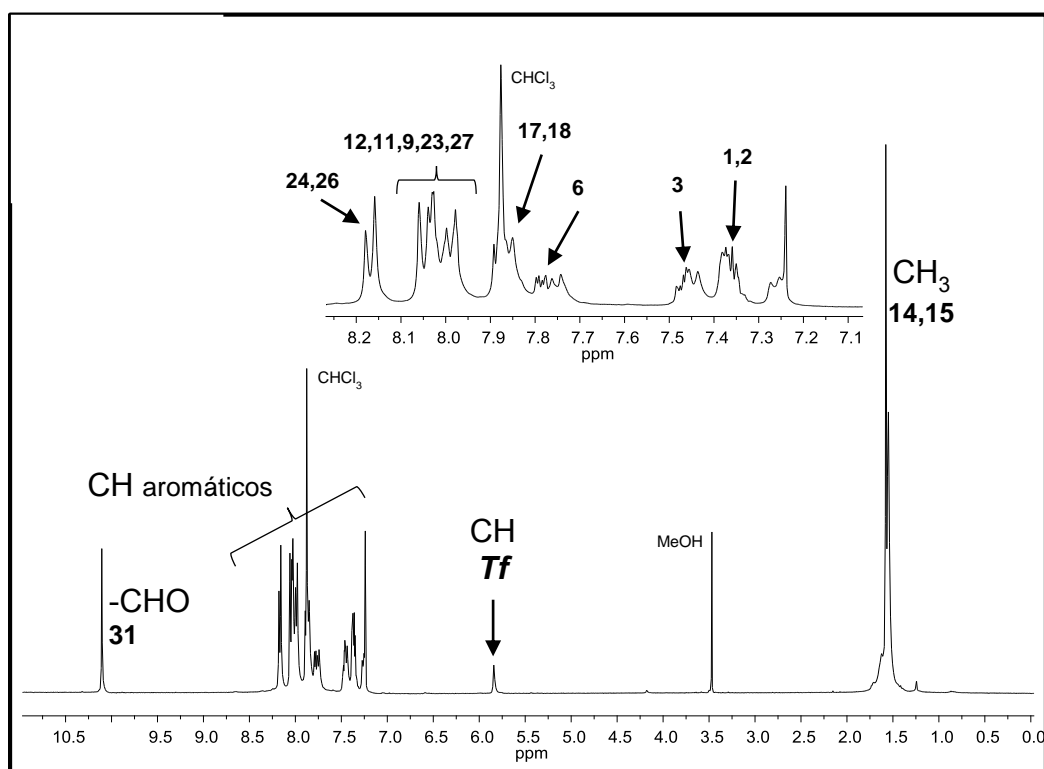


Figura 4.29. Espectro de  $H^1$ -RMN en  $CDCl_3$  del Polímero **C**.

En la Figura 4.30 se muestra el espectro de  $^{13}C$ -RMN donde se observa la asignación de las principales señales entre ellas el grupo carbonilo y el grupo **Tf**. La pequeña señal debida al grupo **Tf** en  $^{13}C$ -RMN se debe a que se trata de un carbono terciario y, por tanto, los tiempos de relajación del núcleo después del pulso de radiofrecuencia son largos, en comparación con los carbonos primarios o secundarios.

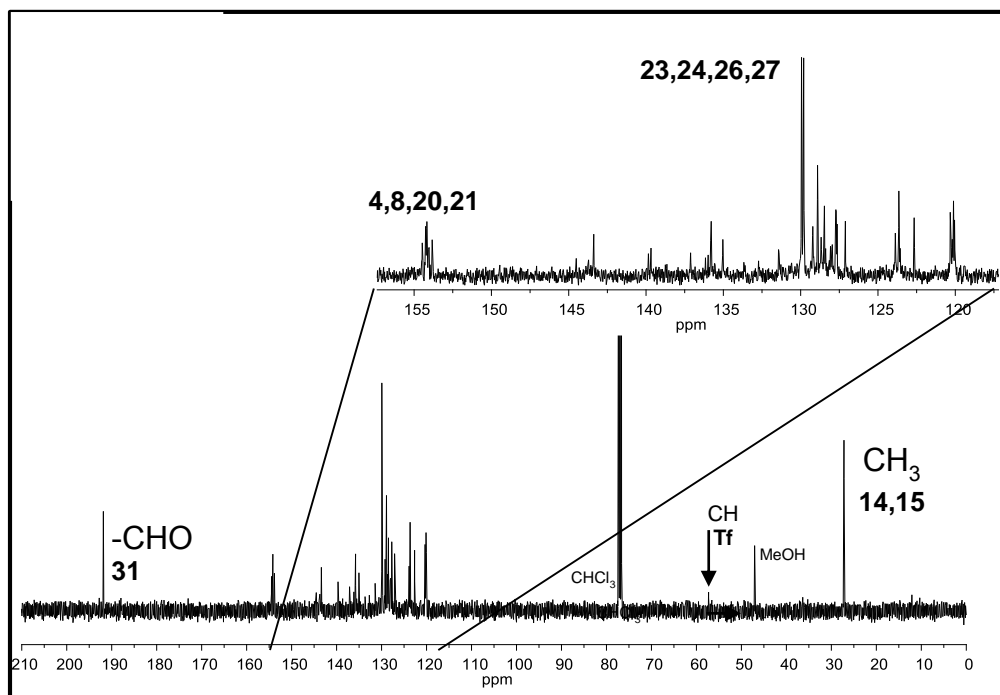


Figura 4.30. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$  del Polímero **C**.

La asignación de carbonos cuaternarios se muestra en la a Figura 4.31 que muestra una ampliación del espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN. Los átomos cuaternarios más desplazados corresponden a las posiciones 20,21,8 y 4 del **NFIS**.

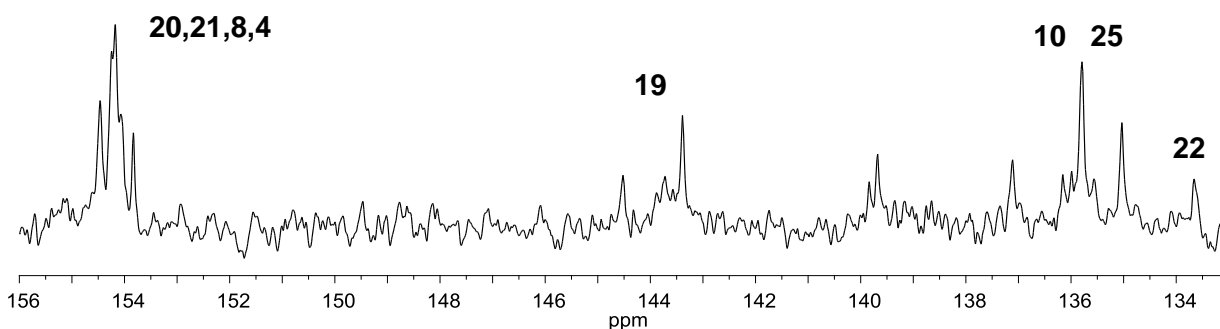


Figura 4.31. Detalle  $^{13}\text{C}$ -RMN, en  $\text{CDCl}_3$  región C's cuaternarios aromáticos, Polímero **C**.

Para la asignación de las señales C-H aromáticas de tomó el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN bajo la secuencia de pulsos del experimento **DEPT90**, en la Figura 4.32 se aprecia una ampliación a la zona C-H aromáticos con sus respectivas asignaciones. Se observa que algunas señales presentan hombros debido a que son posiciones cercanas a los centros de reacción y por tanto presentan ligeras modificaciones en

su desplazamiento químicos, sin embargo la mayoría de la señales conservan desplazamientos similares a los que muestra el monómero.

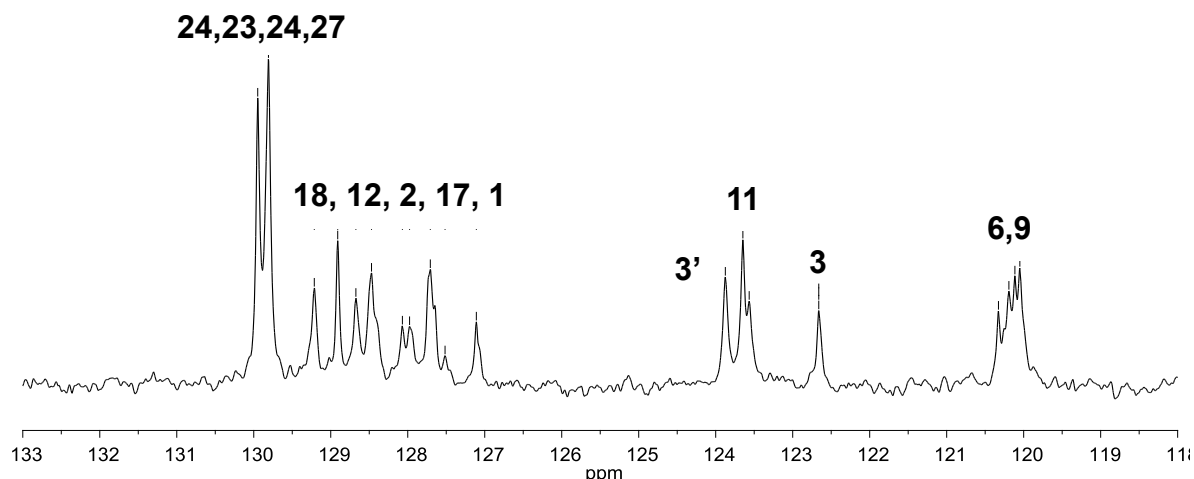


Figura 4.32. Detalle  $^{13}\text{C}$ -RMN DEPT90 en  $\text{CDCl}_3$ , región CH aromáticos, Polímero C.

En conclusión, el sistema **C** consiste en un polímero hiperramificado con gran número de unidades terminales (grupo aldehído), grupos trifenilmetano únicos y ausencia de grupos trifenilmetanol, esto es una consecuencia de que el segundo paso de la reacción se encuentra más favorecido que el primero.

#### 4.3.4 Síntesis y caracterización de polímero **D**

El sistema **D** consiste en la autocondensación del monómero **NF** con una funcionalidad del tipo **AB<sub>2</sub>**. La teoría de Flory para la autocondensación de monómeros tipo **AB<sub>2</sub>** indica que sin importar el avance de reacción, la gelación no ocurrirá. En la Figura 4.33 se muestra la reacción de síntesis del Sistema **D**, bajo condiciones óptimas de reacción. En la Tabla 4.12 se enlistan los diferentes ensayos de reacción para alcanzar las condiciones óptimas.

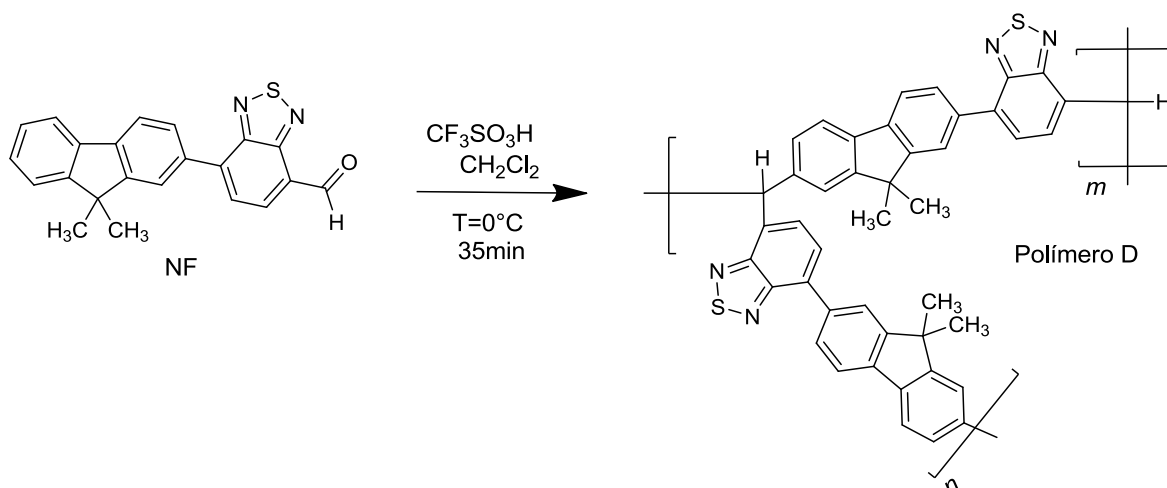


Figura 4.33. Reacción de síntesis del Polímero **D**.

Las condiciones de reacción de las entradas 1-6 de la Tabla 4.12 corresponden a productos entrecruzados. Las condiciones de reacción presentadas en la entrada 7 fueron las primeras que dieron lugar a un producto soluble y por tanto procesable.

Tabla 4.12. Optimización de condiciones de reacción del Polímero **D**.

#	[NF]	TFSA (mL)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (mL)	Tiempo	Rend. %
1	0.4	0.15	0.40	0h:20m	93
2	0.4	0.15	0.40	0h:18m	86
3	0.3	0.15	0.40	0h:15m	77
4	0.3	0.1	0.45	0h:26m	70
5	0.3	0.07	0.48	1h:15m	65
6	0.3	0.07	0.48	0h:25m	84
7	0.3	0.07	0.48	0h:15m	52
8	0.3	0.36	2.44	0h:47m	94
9	0.3	0.36	2.44	0h:26m	83

La ocurrencia del entrecruzamiento se debe a reacciones laterales con el grupo fluoreno. La concentración de partida del monómero fue de 0.4 M, igual que las condiciones óptimas para la Síntesis de **C**, sin embargo con base en los resultados negativos, la concentración se disminuyó a 0.3 M y el tiempo se redujo de 20 minutos a 15 minutos. Debido a que el trabajar tiempos menores representa un problema técnico, se optó por disminuir la concentración del catalizador (entradas de 4 y 5 de la Tabla 4.12), y de nuevo ir disminuyendo el tiempo. De esta forma, se

encontró que las condiciones a las cuales se obtenía un material soluble corresponden a la entrada 6.

La entrada 7 corresponde al primer escalamiento, que como se discutió en el apartado anterior fracasó, el bajo rendimiento reportado en este caso se debe a que una vez que ocurre el entrecruzamiento el material precipita y los monómeros remanentes en el medio de reacción son incapaces de reaccionar, por tanto son arrastrados por los lavados. Finalmente, del mismo modo que se hizo para el Sistema **C**, el tiempo se redujo y se obtuvo un producto soluble en las condiciones de la entrada 8 de la Tabla 4.12. En la Figura 4.34 se muestra el espectro **FT-IR** con las principales asignaciones. Se puede observar que la intensidad de la señal debida al carbonilo ha disminuido (en comparación con el espectro **FT-IR** del monómero **NF**).

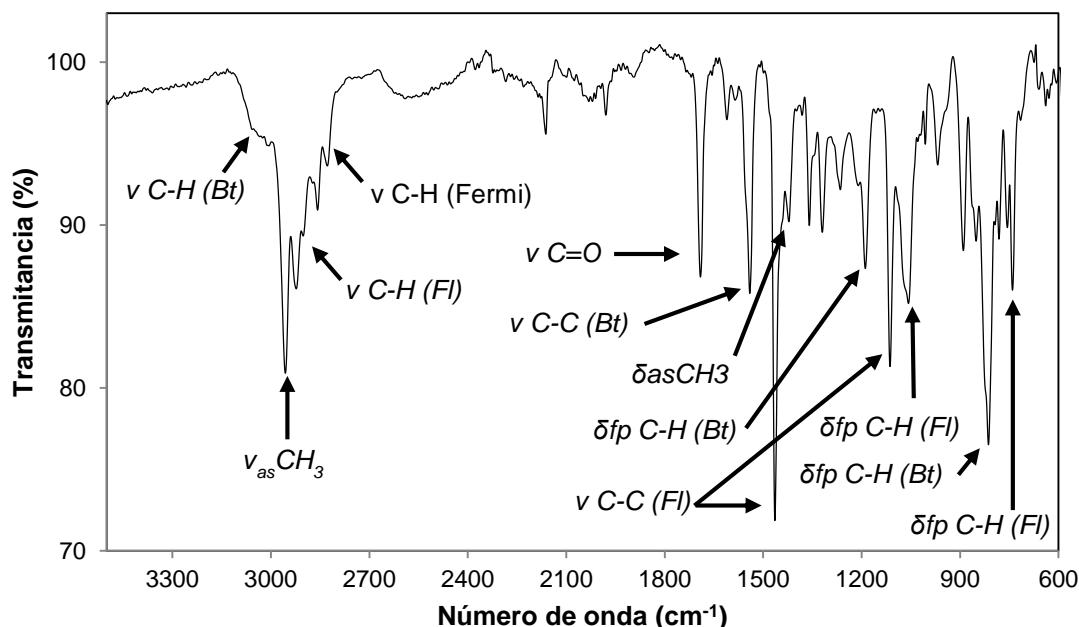


Figura 4.34. Espectro **FT-IR** del Polímero **D**.

En el espectro de **FT-IR** se observan claramente las vibraciones debidas a las elongaciones de los enlace C-H de los anillos aromáticos y de los metilos unidos al fluoreno, también la vibraciones C-C de los anillos aromáticos y la vibración de sombrilla simétrica y asimétrica del grupo metilo. Entre 700 y 1200  $cm^{-1}$  se observan las vibraciones de torsión de los C-H tanto fuera del plano como dentro del plano.



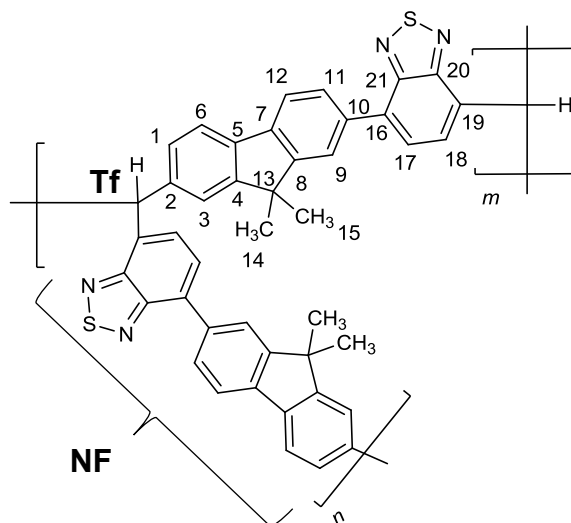


Figura 4.35. Estructura del Polímero **D** con átomos numerados.

En la Figura 4.35 se muestra la estructura del Polímero **D**, en la Figura 4.36 se observa el espectro de  $^1\text{H-RMN}$  con las principales asignaciones.

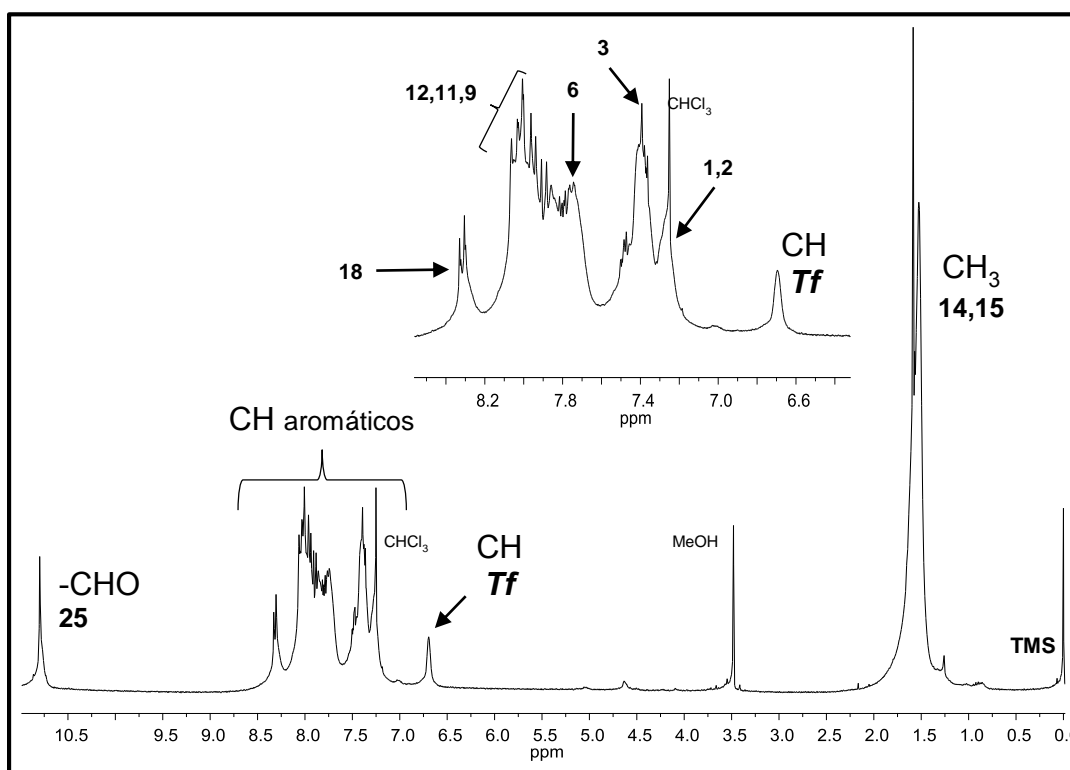


Figura 4.36. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  en  $\text{CDCl}_3$  del Polímero **D**.

En el espectro  $^1\text{H-RMN}$  se observa la señal del aldehído por arriba de 10.5 ppm y el conjunto de señales C-H aromáticos donde algunos de los desplazamientos

corresponden claramente con las señales asignadas. El ancho de las señales se deben al traslape de las señales individuales de átomos con desplazamientos químicos ligeramente distintos. Se observa una única señal debida al **Tf** por arriba de 6.5 ppm y las señales de los grupos metilo en 1.6 ppm.

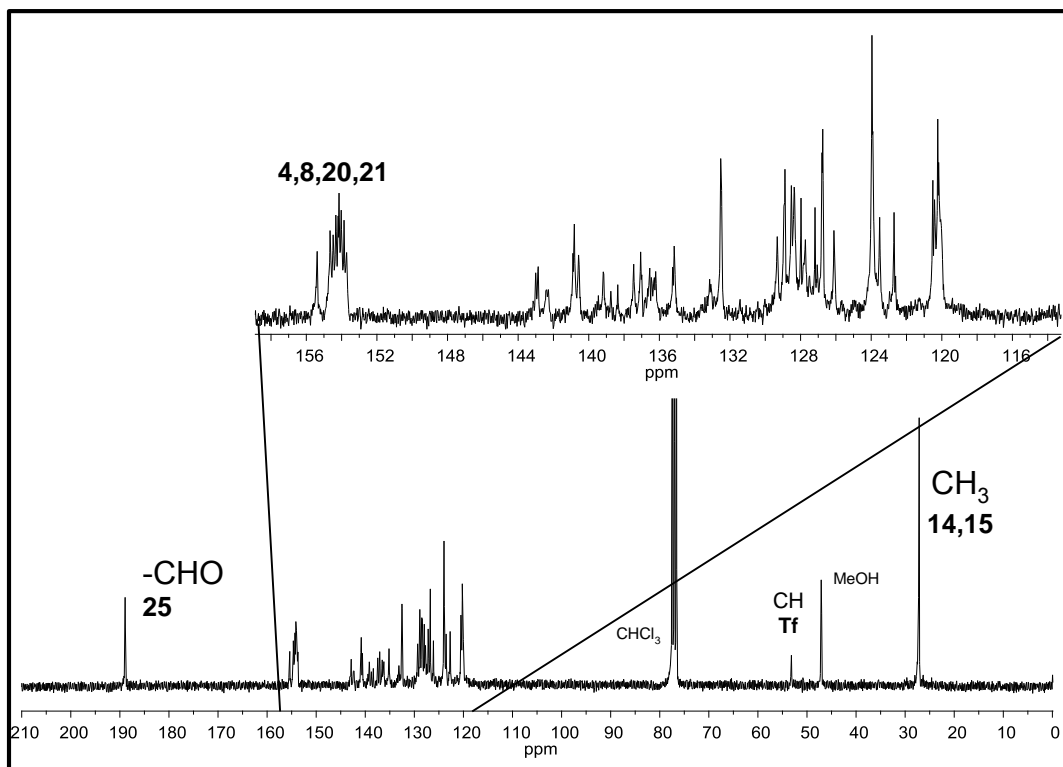


Figura 4.37. Espectro de  $C^{13}$ -RMN en  $CDCl_3$  del Polímero **D**.

La asignación de carbonos cuaternarios se muestra en la a Figura 4.38 que muestra una ampliación del espectro de  $^{13}C$ -RMN. Los átomos cuaternarios más desplazados corresponden a las posiciones **20,21,8** y **4** del **NF**. La asignación precisa de los átomos **19, 7, 5** y **10** resulta complicada. Este gran número de señales se debe a los diferentes entornos químicos. Aunque el monómero **NF** tiene una preferencia para reaccionar en la posición **2**, otras posiciones también están en posibilidad de hacerlo (**6** y **12**, aunque se encuentren estéricamente impedidas).

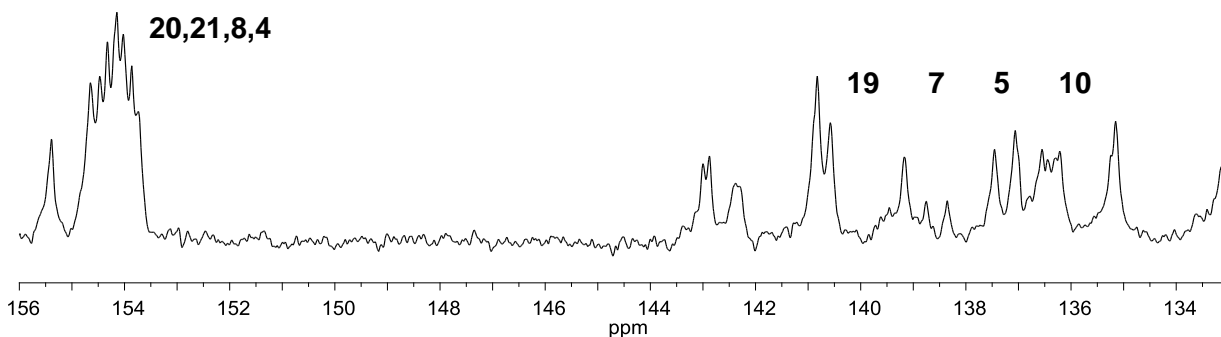


Figura 4.38. Detalle  $^{13}\text{C-NMR}$  en  $\text{CDCl}_3$ , región C's cuaternarios aromáticos, Polímero D.

Para la asignación de las señales C-H aromáticas se tomó el espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  bajo la secuencia de pulsos del experimento **DEPT90**, en la Figura 4.39 se aprecia una ampliación a la zona C-H aromáticos con sus respectivas asignaciones. Se observa que algunas señales presentan hombros debido a que son posiciones cercanas a los centros de reacción y por tanto presentan ligeras modificaciones en su desplazamiento químico, sin embargo la mayoría de las señales conservan desplazamientos similares a los que muestra el monómero.

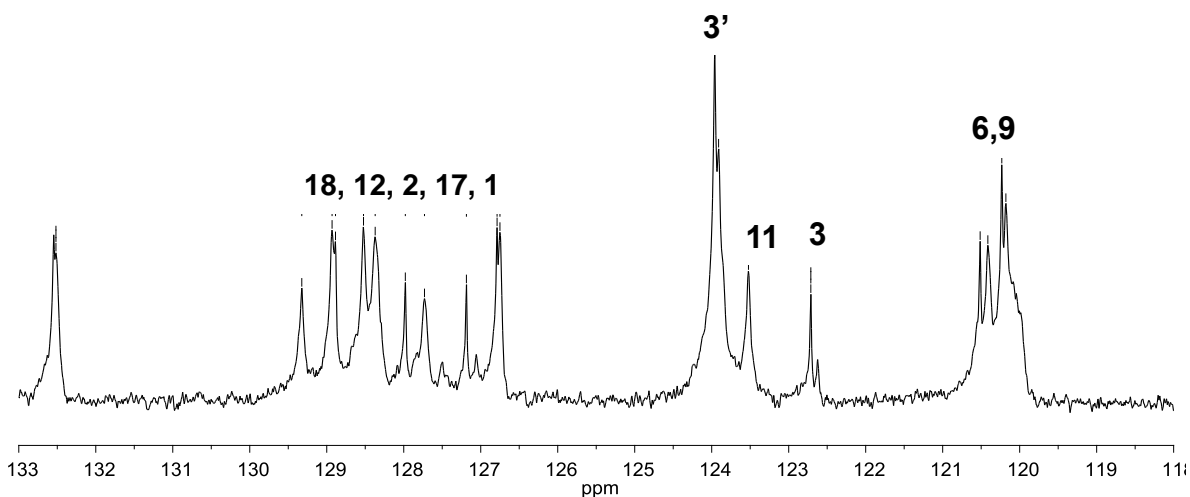


Figura 4.39. Detalle  $^{13}\text{C-NMR DEPT90}$  en  $\text{CDCl}_3$ , región CH aromáticos, Polímero C.

En conclusión, el sistema **D** consiste en un polímero hiperramificado con gran número de unidades terminales (grupo aldehído), grupos trifenilmetano únicos y


ausencia de grupos trifenilmetanol, esto es una consecuencia de que el segundo paso de la reacción se encuentra más favorecido que el primero.

## 4.4 ANÁLISIS DE ARQUITECTURA MOLECULAR

Con base en la caracterización espectroscópica de los Sistema **A**, **B**, **C** y **D**, se puede concluir que en todos los casos se trata de sistemas hiperramificados con unidades iniciales, lineales, dendríticas y terminales. A lo largo de la presente sección se analizarán los distintos aspectos referentes a la arquitectura molecular, en primer lugar se realiza una revisión de los aspectos teóricos pertinentes.

Esencialmente se han desarrollado dos métodos para la preparación de polímeros hiperramificados (**HP's**), uno es la metodología de monómero único (*single-monomer methodology*, **SMM**) y otro es la metodología de doble monómero (*double-monomer methodology*, **DMM**) [60]. La combinación de estas dos estrategias da lugar a una tercera metodología llamada “acoplamiento de monómeros” (*coupled-monomer methodology*, **CMM**), este método se basa en la formación *in situ* de intermediarios **AB<sub>n</sub>** a partir de pares de monómeros que reaccionan de modo distinto debido a las diferencias en reactividad de los grupos funcionales presentes.

El método más utilizado para la síntesis de **HP's** es la polimerización de monómeros **A<sub>2</sub>** con **B<sub>x</sub>** ( $x \geq 3$ ) (**DMM**) debido a la gran disponibilidad comercial de monómeros con este tipo de funcionalidad [61]. Empero, de acuerdo a la teoría de gelación de Flory, este tipo de estrategias da lugar a sistemas entrecruzados y es necesario optimizar cuidadosamente las condiciones de reacción para evitar este problema. Esto puede ser salvado mediante el uso de monómeros del tipo **AB<sub>2</sub>** (**SMM**) que pueden incluso copolimerizarse con monómeros **AB**, **A<sub>2</sub>** o con monómeros centrales **B<sub>3</sub>** (*core molecules*) de acuerdo a la **CMM**.

El proceso de síntesis del **HP's** se muestra en la Figura 4.40, aquí los monómeros **NFIS** y **NF** se representan como *A-CHO*, la letra “a” indica los grupos fluoreno (**F**) que han reaccionado, y el símbolo  son los fragmentos trifenilmetano, **Tf**. A partir de este esquema se puede observar que por cada macromolécula solo existe un

grupo A, conforme el peso molecular del polímero aumenta, la proporción de grupos **Tf** y **-CHO** tiende a 50:50, formalmente la relación entre estos grupos es:

$$\#CHO = \#Tf + 1$$

El grupo aldehído de los monómeros reacciona de forma asimétrica debido a que el primer y segundo paso de la reacción son de naturaleza química distinta, como se discutió en el mecanismo de reacción. Por esta razón puede considerarse que los monómeros **NF** y **NFIS**, cuya funcionalidad se representa de modo **AB<sub>2</sub>** podría ser descrita de manera más precisa como **AB'B**.

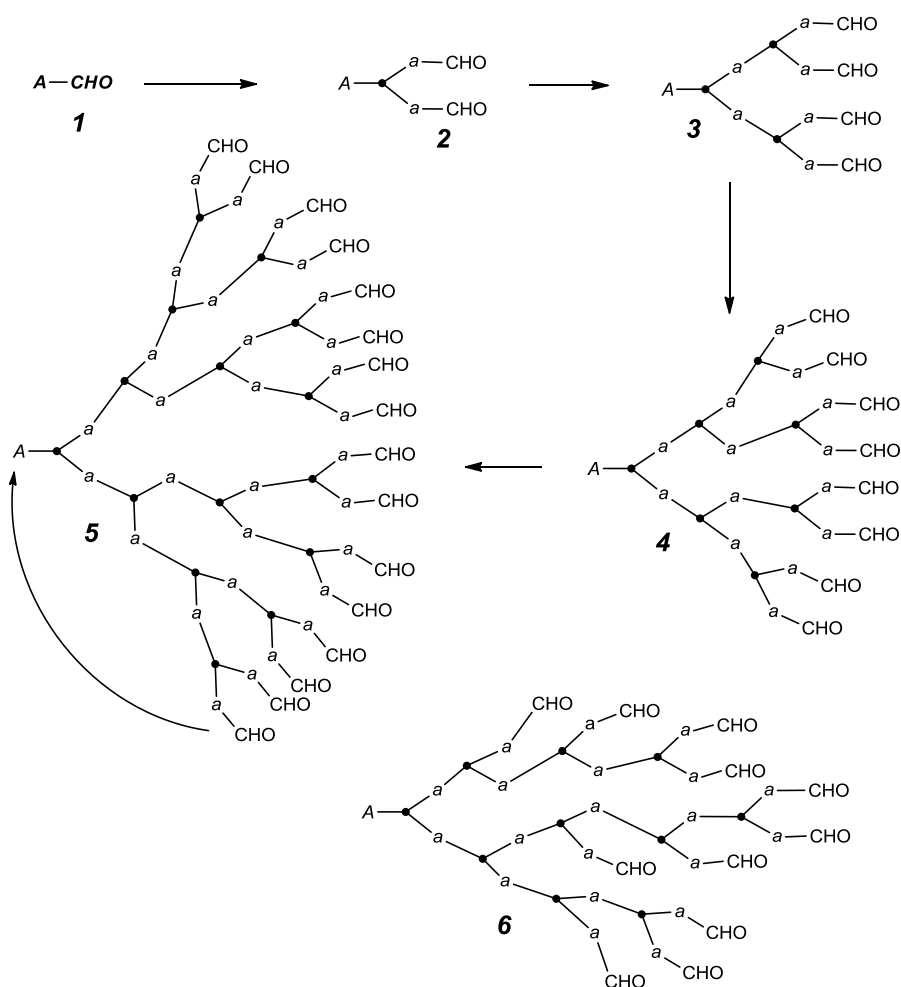


Figura 4.40. Crecimiento de un **HP's** a partir de un monómero **AB<sub>2</sub>**.

En las estructuras **1-5** de la Figura 4.40 se representa el caso ideal de un polímero hiperramificado, es decir un dendrímero con sus generaciones bien definidas, a pesar de esto dado el avance estadístico de la reacción la

macromolécula resultante es más parecida a la estructura **6**, donde cada rama crece de forma distinta e independiente. Sin embargo, a pesar de esta diferencia en su arquitectura, la proporción entre grupos  $-CHO$  y **Tf** se conserva, incluso si existen unidades lineales, representadas como  $-a-$ . Por otro lado no puede excluirse la posibilidad de la formación de macrociclos, que ocurre cuando uno de los grupos terminales periféricos reacciona con el grupo **A** remanente en la macromolécula, como lo indica la flecha de la estructura **5**, esta situación es una limitante en el peso molecular. En las Figuras 4.42 y 4.43 se muestran ejemplos (Sistema **D** y **B** respetivamente) presentando las estructuras moleculares desarrolladas indicando las diferentes unidades estructurales presentes en un **HP**.

En el caso de la copolimerización de los monómeros **NF** y **NFIS** con **NEC**, (Sistemas **A** y **B**), los espectros de **RMN** demostraron la participación de la posición aromática del grupo fluoreno (**Fl**) en la reacción. En este sistema del tipo **AB'B** y **A'2** existe una competencia en los sitios de reactividad, como se muestra en la Figura 4.41. La copolimerización de este tipo de monómeros da lugar a los llamados polímeros hiperramificados multicíclicos los cuales son resultado de reacciones intramoleculares (simbolizadas por las flechas en la Figura 4.44).

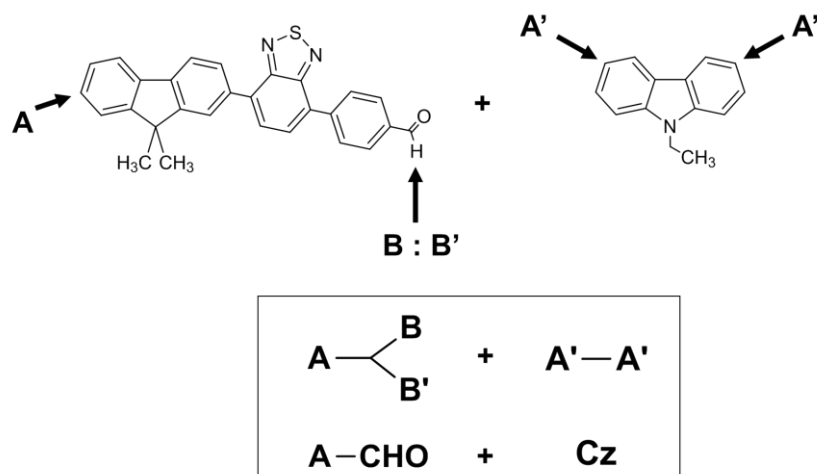


Figura 4.41. Monómeros con sitios de reacción selectivos.

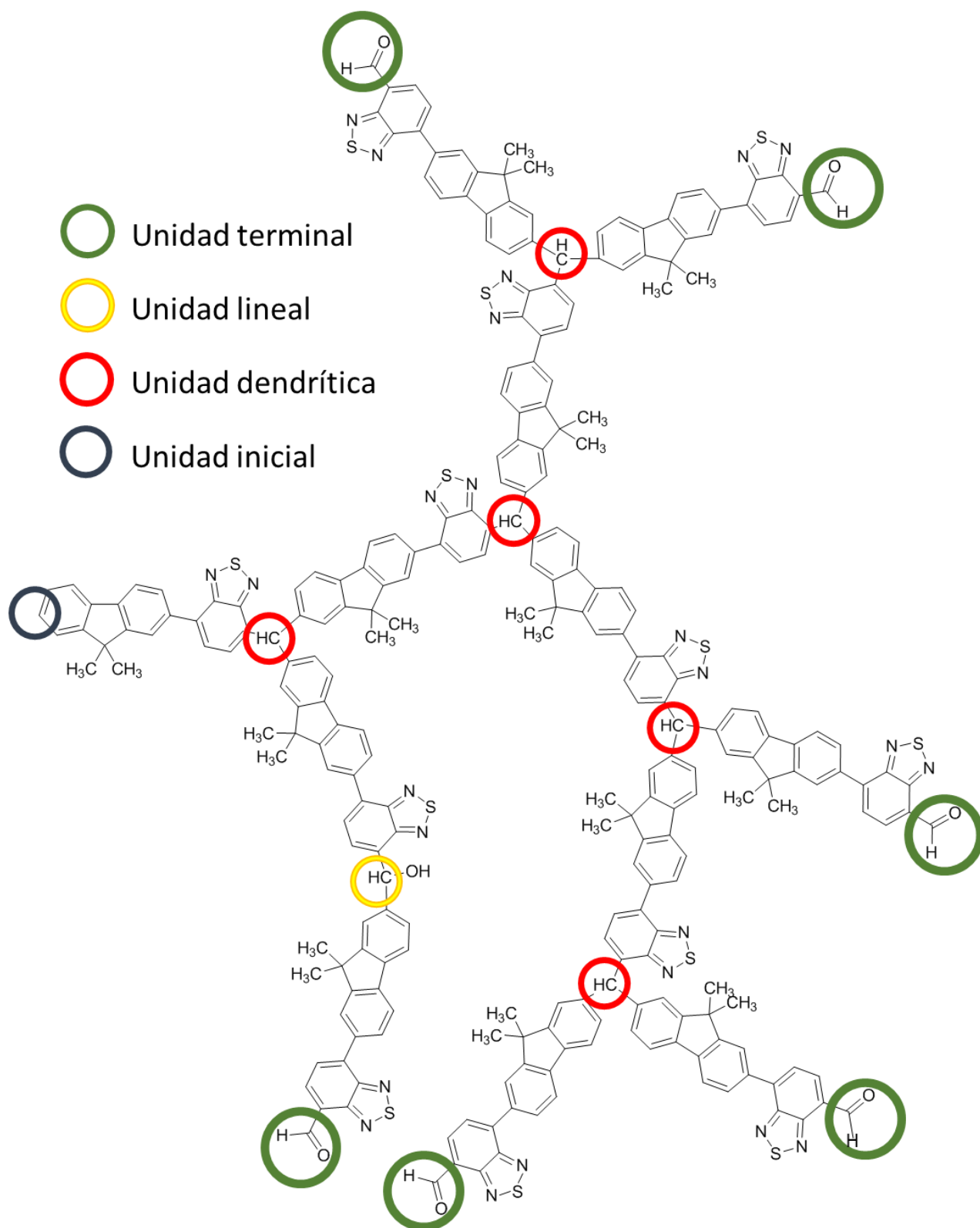


Figura 4.42. Ejemplo de **HP** (Sistema **D**) mostrando los tipos de unidades posibles.

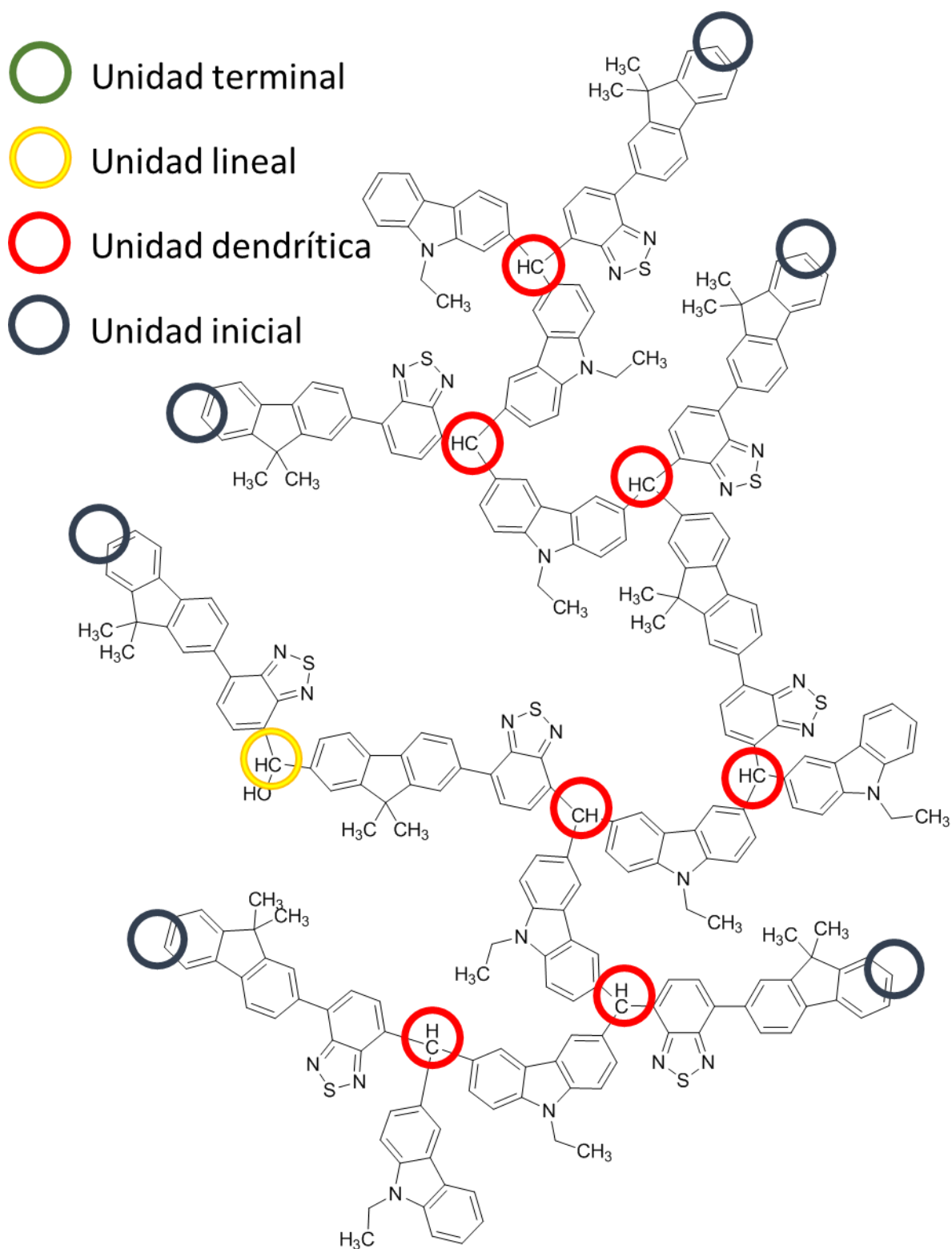


Figura 4.43. Ejemplo de **HP** (Sistema **B**) mostrando los tipos de unidades posibles.



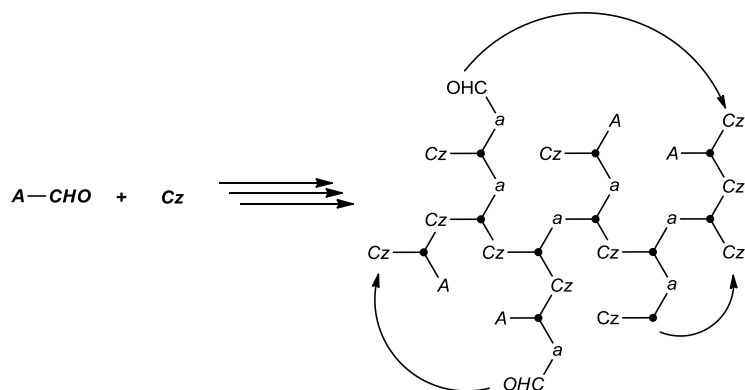


Figura 4.44. Síntesis de monómero mediante **CMM**.

Debido a su estructura compacta y la falta de fragmentos lineales largos, los polímeros multicíclicos tienen bajas viscosidades en solución. Los polímeros multicíclicos pueden tener un nicho de aplicación como moléculas hospederas para iones y pequeñas moléculas como pigmentos y drogas.

Los **HP**'s, en particular aquellos que se obtienen mediante reacciones en un paso, consisten en macromoléculas que son diferentes entre ellas, no solo en el peso molecular sino también en su arquitectura. Por tanto, el peso molecular no es un parámetro suficiente para la caracterización adecuada de este tipo de polímeros. El término grado de ramificación **DB** (*degree of branching*) fue acuñado en 1991 por Fréchet como un concepto que permite medir cuantitativamente el grado de perfección del **HP** [62,63], actualmente el **DB** es el parámetro más utilizado para describir la arquitectura promedio de polímeros altamente ramificados. Sin embargo, se debe considerar que desde una perspectiva formal, el **<DB>** es un valor promedio de los **DB** individuales de cada macromolécula. Por lo general, en una molécula hiperramificada preparada a partir de un monómero del tipo **AB<sub>2</sub>** existen unidades **iniciales (I)**, **lineales (L)**, **dendríticas (D)** y **terminales (T)**.

$$DB = \frac{(\# \text{ de unidades dendríticas}) + (\# \text{ de unidades terminales})}{\# \text{ total de unidades}} = \frac{D + T}{D + T + L}$$

En la ecuación anterior se indica como calcular el **DB**. Dentro de este modelo, las unidades con 1 grupo B sin reaccionar, 2 grupos B que reaccionaron y dos grupos B sin reaccionar representan las unidades lineales, dendríticas y terminales respectivamente. En el caso de polímeros hiperramificados de alto  $M_w$ , el número

de unidades terminales (T) es muy cercano al número de unidades dendríticas (D). La ecuación anterior puede entonces ser simplificada como:

$$DB = \frac{1}{1 + L/2D}$$

La ecuación anterior resulta de gran utilidad debido a que tanto  $L/D$  como  $L/T$  pueden calcularse con facilidad con ayuda del espectro de **RMN**, aunque claro, conocer el número exacto de unidades es complicado. En la Tabla 4.13 se muestran las áreas y el  $\delta$  químico (en ppm), correspondiente a las principales señales de cada sistema. En el caso de los Sistemas **A** y **B** se utiliza como referencia el grupo etileno del carbazol (señalado con un asterisco). Para los Sistemas **C** y **D**, se compara el área correspondiente al hidrógeno residual del  $-CHO$  con respecto al  $-CH$  del fragmento **Tf**.

El **DB** puede ser calculado utilizando los valores de las integrales para las señales correspondientes a los grupos funcionales de interés (I, L, D y T). En este caso los grupos funcionales correspondientes a los polímeros bajo estudio son:

- **Unidades iniciales (I)** = Las posiciones de los anillos aromáticos (**FI** y **Cz**) susceptibles de una **SEA**.
- **Unidades lineales (L)** = El alcohol terciario (carbinol), producto del primer paso de la reacción de polihidroalquilación.
- **Unidades dendríticas (D)** = El fragmento trifenilmetano (**Tf**), producto del segundo paso de la reacción de polihidroalquilación.
- **Unidades terminales (T)** = Los grupos aldehído ( $-CHO$ ) presentes en los monómeros.

Desde el punto de vista teórico, si se supone que los grupos funcionales  $-CHO$  poseen la misma reactividad, se encuentra que el **DB** de los polímeros sintetizados partir de monómeros **AB<sub>2</sub>** tienen como límite estadístico un valor de 0.5. Para alcanzar un grado de ramificación de 1.0 se han propuesto distintos métodos (adición lenta de monómero, polimerización en presencia de moléculas *core*) y el uso de monómeros **AB<sub>n</sub>** polifuncionales. No obstante, todas estas estrategias

dependen del uso de monómeros del tipo **AB<sub>n</sub>** con grupos B igualmente reactivos y por tanto el **DB** sigue estando bajo restricción estadística [64].

Sin embargo, para el caso de las auto-condensaciones de los monómeros **NF** y **NFIS** los cuales cuentan con una funcionalidad asimétrica debido a que el segundo paso de la reacción es mucho más favorecido, una vez que se forme el fragmento lineal, este reaccionará con mayor facilidad (termodinámica y cinéticamente) este es el caso para los Sistemas **C** y **D**, los cuales no mostraron evidencia de la presencia de grupos lineales del tipo trifenilmetanol. Esta situación tiene como consecuencia que no existe la presencia de fragmentos lineales y por tanto los Sistemas C y D cuentan con un grado de ramificación del 100 %.

Estos fragmentos lineales se observarían en <sup>1</sup>H-RMN como los hidrógenos del trifenilmetanol (paso intermedio de la reacción de polihidroalquilación) los cuales aparecen alrededor de 3.65 ppm. En los espectros de <sup>1</sup>H-NMR hay varias señales en esa zona, sin embargo estas señales deberían confirmarse por <sup>13</sup>C-RMN donde se esperaría ver un carbono base oxígeno alrededor de 82 ppm, de acuerdo al δ del trifenilmetanol<sup>15</sup>. Esto es evidencia de que el 2° paso de la reacción es más favorecido y que una vez que ha ocurrido el 1° el 2° ocurrirá con seguridad.

En el caso de los Sistemas **A** y **B**, el área que corresponde al fragmento **Tf** es la suma de las áreas individuales de las distintas señales debidas a los distintos tipos de fragmentos **Tf** presentes.

Tabla 4.13. Señales y áreas de señales representativas de <sup>1</sup>H-NMR.

Sistema <b>A</b>	<sup>1</sup> H-RMN		Sistema <b>B</b>	<sup>1</sup> H-RMN	
	ppm	área		ppm	área
Tf	6.01	0.26	Tf	6.8	0.42
Tf-OH	3.24	0.11	Tf-OH	3.29	0.36
CH2 (NEC)*	4.31	1	CH2 (NEC)*	4.28	1
CH3 (FLU)	1.6	3	CH3 (FLU)	1.49	3.14
CH3 (NEC)	1.41	1.49	CH3 (NEC)	1.37	1.56
CHO (NFIS)	10.14	0.04	CHO (NFIS)	10.78	0.03

<sup>15</sup> SDBS No. 5971CDS-08-453

Sistema <b>C</b>	<sup>1</sup> H-RMN		Sistema <b>D</b>	<sup>1</sup> H-RMN	
	ppm	área		ppm	área
Tf*	5.84	1	Tf*	6.69	1
CHO (NFIS)	10.1	2.89	CHO (NFIS)	10.79	0.72

Como se discutió anteriormente en la sección de Síntesis de Caracterización de **A** y **B** (Secciones 4.3.1 y 4.3.2) en <sup>1</sup>H-NMR se muestra evidencia del grupo **Tf-OH**, este grupo corresponde a un fragmento lineal. Con esta información se pueden aplicar las fórmulas para el cálculo del grado de ramificación, el resultado se muestra en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14 Grados de ramificación (**DB**).

Sistema	<b>DB</b>
<b>A</b>	0.56
<b>B</b>	0.88
<b>C</b>	1.00
<b>D</b>	1.00

Como se ha discutido, después de la polimerización, una macromolécula contiene, a lo sumo, un grupo **A** correspondiente a la unidad inicial (**I**), la cual puede ser convertida en otro enlace mediante la formación de macrociclos mediante una reacción intramolecular. El **DB** es, en principio, independiente de la formación de ciclos. Se ha visto que en el campo de modelado de la polimerización hiperramificada así como en experimentos Monte-Carlo, el número de ciclos, al menos en la polimerización por condensación, es pequeño y puede ser despreciado [65]. En todo caso la presencia de macromoléculas cíclicas puede ser detectada, por ejemplo, mediante MALDI-TOF<sup>16</sup> o espectrometría de masas ESI<sup>17</sup>.

El **DB** es uno de los parámetros más importantes para los **HP**, debido a su cercana relación con distintas propiedades del polímero como volumen libre, *enredamiento* de cadena<sup>18</sup>, temperatura de transición vítrea, grado de cristalización, capacidad de

<sup>16</sup> Matrix-Assited Laser Desorption Ionization-Time Of Flight

<sup>17</sup> ElectroSpray Ionization.

<sup>18</sup> "chain entanglement"

encapsulamiento, fuerza mecánica, viscosidad en solución y en fundido, biocompatibilidad y características de auto-ensamblaje.

Otro parámetro útil para caracterizar a los **HP** es la relación entre el grado de polimerización (**DP<sub>n</sub>** y **DP<sub>w</sub>**) y la conversión de los grupos funcionales. La relación entre el grado de polimerización y la conversión de los grupos funcionales **AB<sub>2</sub>** se muestra en la Tabla 4.14. La polidispersidad, **PDI**, denotada como **DP<sub>w</sub>/DP<sub>n</sub>** de los polímeros sintetizados a partir de monómeros **AB<sub>2</sub>** suele ser más grande que aquellas predichas para sus homólogos lineales a partir de monómeros **AB**. Despejando *x* de la fórmula de **DP<sub>w</sub>/DP<sub>n</sub>** se puede obtener el grado de conversión de A partir de la **PDI** experimental, dichos resultados se muestran en la Tabla 4.14. Se debe tomar en cuenta que estos parámetros dependen de los valores de **M<sub>n</sub>** y **M<sub>w</sub>** y por tanto de la técnica para su determinación, en este caso se utilizó **GPC** con estándar de poliestireno, y por tanto los valores de **PDI** reportados aquí necesitan ser corroborados mediante otras técnicas de determinación de peso molecular.

Tabla 4.15. Fórmulas y grados de conversión (**X**).

<b>DP<sub>n</sub></b>	$\frac{1}{1-x}$
<b>DP<sub>w</sub></b>	$\frac{1-\frac{x^2}{2}}{(1-x)^2}$
<b>DP<sub>w</sub>/DP<sub>n</sub></b>	$\frac{1-\frac{x^2}{2}}{1-x}$

*x*: es la conversión de A

Sistema	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Grado de conversión ( <i>x</i> )	0.29	0.16	0.36	0.82

En la Figura 4.45 se presenta el acercamiento de las señales de **<sup>1</sup>H-RMN** correspondientes a los átomos de hidrógeno de los fragmentos **Tf**. El protón del fragmento **If** no cuenta con protones vecinos y su señal en **RMN** es un singlete.

En el caso de los Sistemas **C** y **D** se observa un singulete en 5.84 ppm y 6.69 ppm, respectivamente, la señal del Sistema **D** se encuentra a campo más bajo por causa de la cercanía del fragmento benzotiadiazol (**Bt**) el cual desprotege al **Tf**.

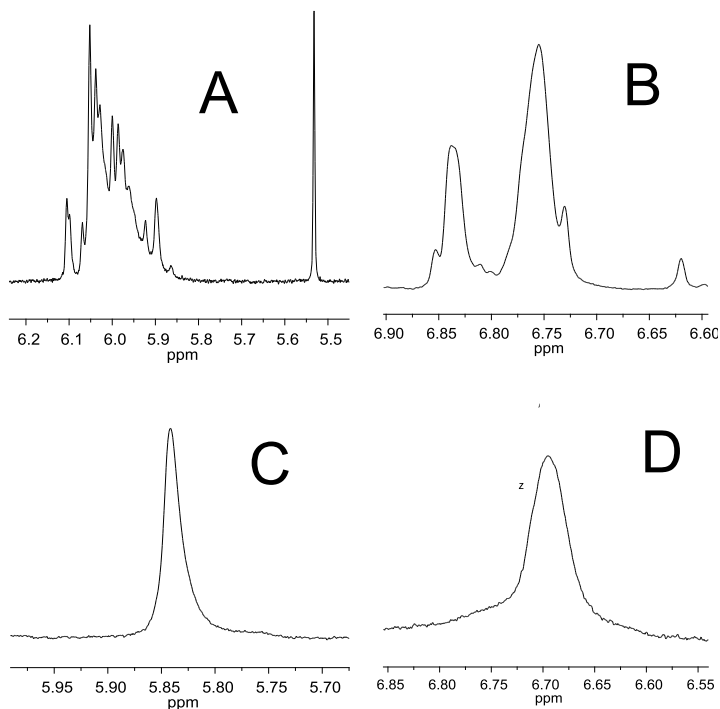


Figura 4.45. Detalle de las señales de  $^1\text{H-NMR}$  (en  $\text{CDCl}_3$ ) para el fragmento **Tf**.

Una situación mucho más interesante se presenta con las múltiples señales que se observan para los fragmentos **Tf** de los Sistemas **A** y **B**. En un primer acercamiento se esperarían tan solo 3 señales para cada caso, de acuerdo a las 3 posibilidades de combinación, presentadas en la Figura 4.46. Sin embargo, claramente se observan más de tres señales. El acercamiento del Sistema **A** muestra un señal en 5.5 ppm, la cual corresponde al fragmento **A1**; en el Sistema **B** aparece una pequeña señal por arriba de 6.6 ppm la cual corresponde al fragmento **B1**, ambas tienen cierta correlación con las señales de los Sistemas **C** y **D**. El resto de las señales se presentan a campo más bajo por el mayor efecto electro atractor del **NEC** (por el átomo de N) con respecto al fluoreno.

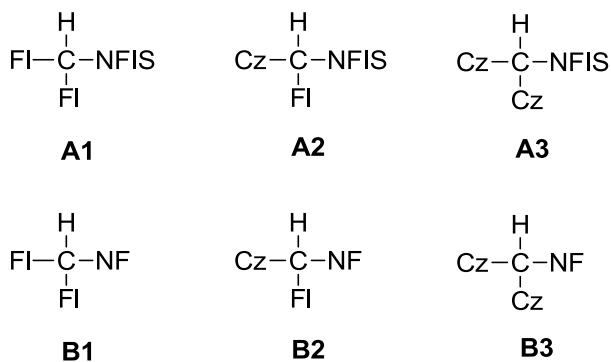


Figura 4.46. Posibles fragmentos *Tf* para los Sistemas **A** y **B**.

En conclusión, existen 3 razones para explicar las múltiples señales del fragmento *Tf*, 1) la participación del grupo **FI** y **NEC**, 2) los confórmeros debidos al giro del grupo etilo, 3) la participación de posiciones aromáticas secundarias de los fragmentos aromáticos cuya consecuencia final es el entrecruzamiento del polímero, al modificar su funcionalidad.

Tabla 4.16.  $\delta$  para los átomos de C del fragmento *Tf*.

Sistema	ppm
A	56.74
B	52.71 // 52.88
C	57.67
D	53.24
Tf*	56.83

\* = Referencia de trifenilmetano, dato de SDBS<sup>19</sup>.

Por otro lado, en <sup>13</sup>C-RMN, los  $\delta$  en ppm correspondientes al átomo de C del fragmento *Tf* se presentan en la Tabla 4.16, para los Sistemas **A**, **C** y **D** aparece tan solo 1 señal, para estos casos se están comparando los fragmentos *Tf* combinando los sustituyentes fluoreno (del **NF** y **NFIS**), fenilo (del **NFIS**) y **NEC**. En el caso del sistema **B**, aparecen 2 señales, debido a que el fragmento benzotiadiazol tiene un efecto más significativo en el desplazamiento químico.

<sup>19</sup> SDBS No. 1268CDS-00-193

## 4.5 SOLUBILIDAD

Los materiales sintetizados mostraron una excelente solubilidad en disolventes orgánicos comunes. Debido a su arquitectura molecular en estado sólido estos materiales presentan interacciones débiles intermoleculares, un empaquetamiento de baja densidad, así como poco “*entanglement*”, como consecuencia los materiales se solubilizan rápidamente. En la Tabla 4.17 se muestran las solubilidades de los materiales.

Tabla 4.17. Solubilidad de los polímeros.

		Polímeros			
		A	B	C	D
Disolventes	CHCl <sub>3</sub>	+	+	+	+
	THF	+	+	+	+
	NMP	+	+	+	+
	Dioxano	+	+	+	+
	CH <sub>3</sub> CN	-	-	-	-
	H <sub>2</sub> O	-	-	-	-

Clave: (+) soluble; (-) insoluble.

La solubilidad es una propiedad fundamental de la que dependen las aplicaciones tecnológicas de los materiales. Los procesos de formación de membrana parten de una solución del material. Por otro lado, el hecho de que los materiales sean insolubles en agua abre la posibilidad de generar suspensiones (con un tamaño de partícula modulable) mediante el método de precipitación en baño ultrasónico.

## 4.6 PESOS MOLECULARES Y ANÁLISIS TÉRMICO

La distribución de pesos moleculares de los materiales sintetizados se determinó mediante **GPC** con estándar de poliestireno. En la Tabla 4.18 se muestran los valores de peso molecular y polidispersidad de los materiales. La temperatura de transición vítrea **T<sub>g</sub>** es una de las características típicas de los polímeros. Debido a la existencia de una arquitectura altamente ramificada y al gran número de grupos



terminales, la  $T_g$  de los **HP's** es muy diferente de sus homólogos lineales. Para un polímero lineal tradicional, la  $T_g$  se origina por los movimientos de las cadenas a larga distancia. Sin embargo, para los **HP's**, la  $T_g$  está asociada a interacciones cooperativas de los grupos terminales, los cuales determinan los procesos de relajación térmica. Se ha sugerido que los **HP's** presentan mecanismos de relajación similares a los de moléculas pequeñas [66]. Las Figuras 4.47, 4.48, 4.49 y 4.50 presentan los termogramas de los materiales sintetizados, en atmósfera oxidativa (aire) y atmósfera inerte ( $N_2$ ). En atmósfera oxidativa, los polímeros sintetizados a partir del monómero **NF** (Sistemas **B** y **D**) presentan una mayor estabilidad térmica, ambos con  $T_g$  por arriba de 450 °C. Por otro lado, aunque los termogramas de los polímeros **A** y **C** indican una buena estabilidad térmica para temperaturas por debajo de 250 °C, presentan una pérdida importante entre 300 °C y 350 °C. Esta pérdida, que no se observa en los sistemas **B** y **D**, puede deberse a la separación del grupo fenilo que proviene del monómero **NFIS**. En atmósfera inerte, los sistemas **A**, **B**, y **D** tienen temperaturas de descomposición similares, todas por arriba de 450 °C. No obstante el sistema **C**, que consiste en la autocondensación del monómero **NFIS** (432 g/mol), comienza a descomponerse alrededor de 300 °C con una pérdida de alrededor del 25 % la cual corresponde al grupo benzaldehído (106 g/mol). Sin embargo en el Sistema **A**, copolímero de **NFIS** y **NEC**, está pérdida en 300 °C no se observa debido a que no existen grupos terminales benzaldehído, debido a que estos grupos reaccionaron en su mayoría con el **NEC**. El Sistema **B** es el polímero térmicamente más estable debido a la ausencia de fragmentos fenilo y grupos terminales aldehído.

Tabla 4.18. Pesos moleculares y análisis térmico.

Sistema	$M_n$	$M_w$	PDI	$T_d^{on}$ (Aire) (°C)	$T_d^{on}$ ( $N_2$ ) (°C)	$T_g^{on}$ ( $N_2$ ) (°C)
<b>A</b>	1867	2532	1.35	295	466	280
<b>B</b>	5332	6231	1.17	475	485	209
<b>C</b>	2014	2957	1.46	292	299	101
<b>D</b>	4501	16442	3.65	495	459	-

$M_n$  = peso molecular promedio en número;  $M_w$  = peso molecular promedio en peso; PDI = polidispersidad;  $T_d^{on}$  = temperatura de descomposición;  $T_g^{on}$  = temperatura de transición vítrea. La  $T_g$  y  $T_d$  se determinaron mediante el método de onset.

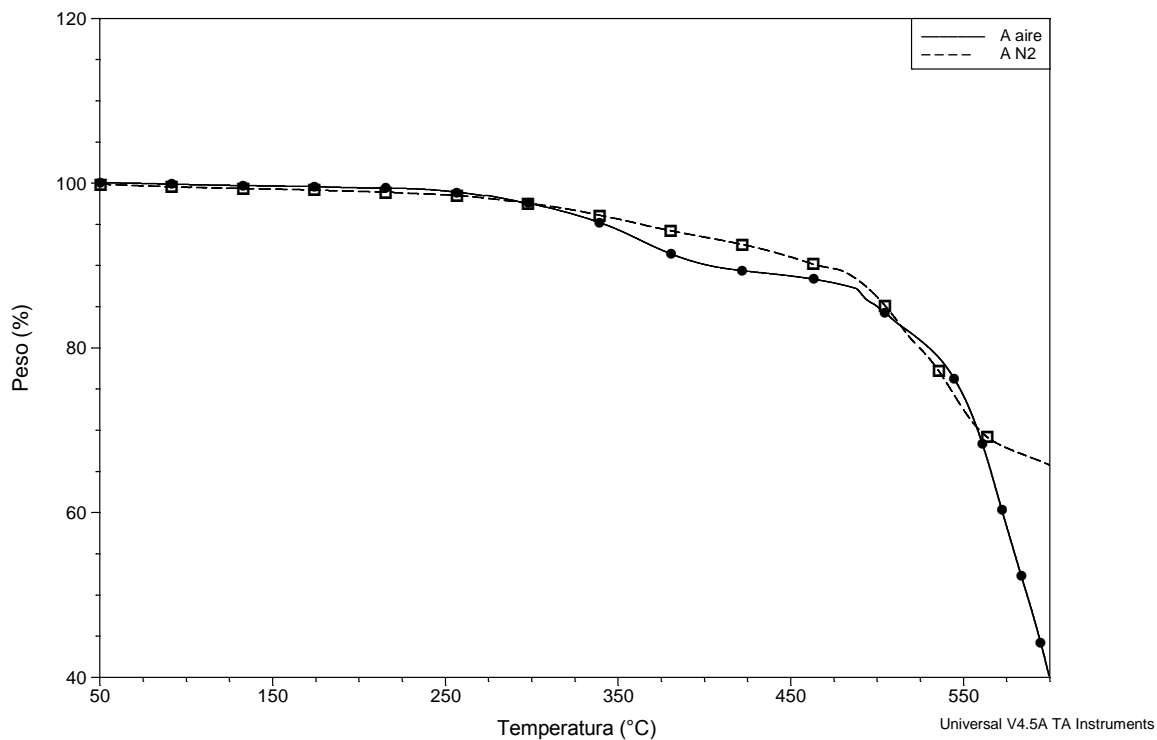


Figura 4.47. Termograma de TGA en N<sub>2</sub> y aire del sistema A.

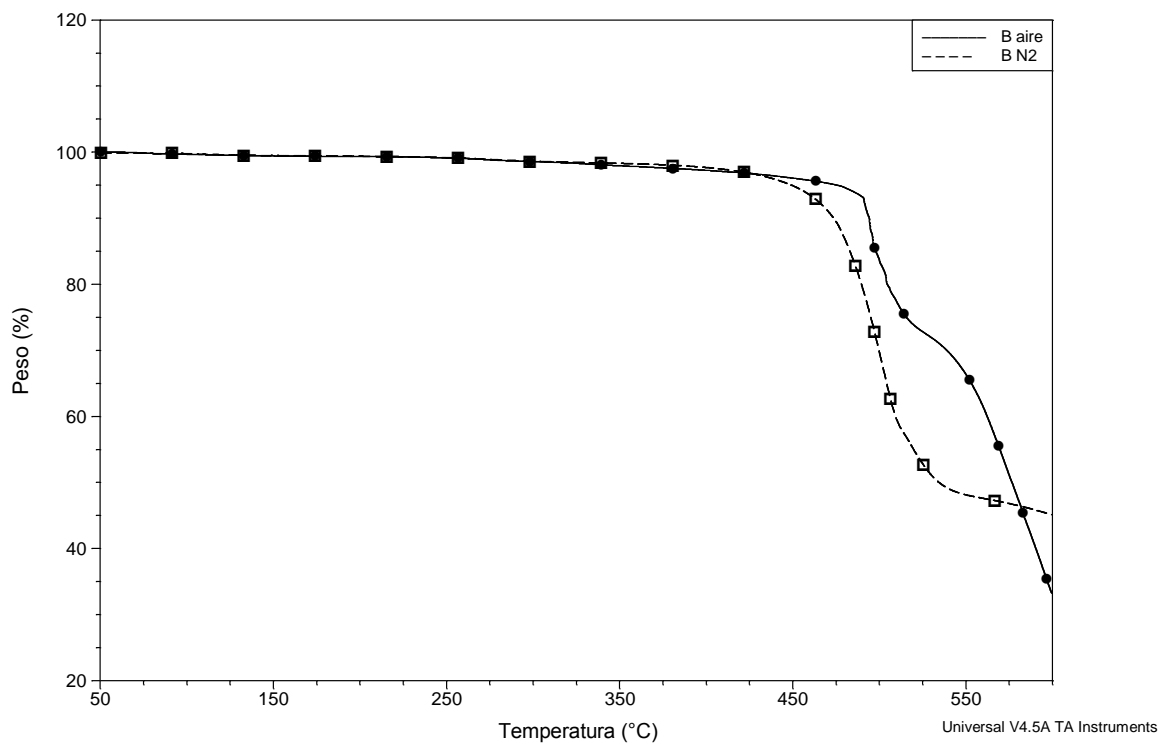


Figura 4.48. Termograma de TGA en N<sub>2</sub> y aire del sistema B.

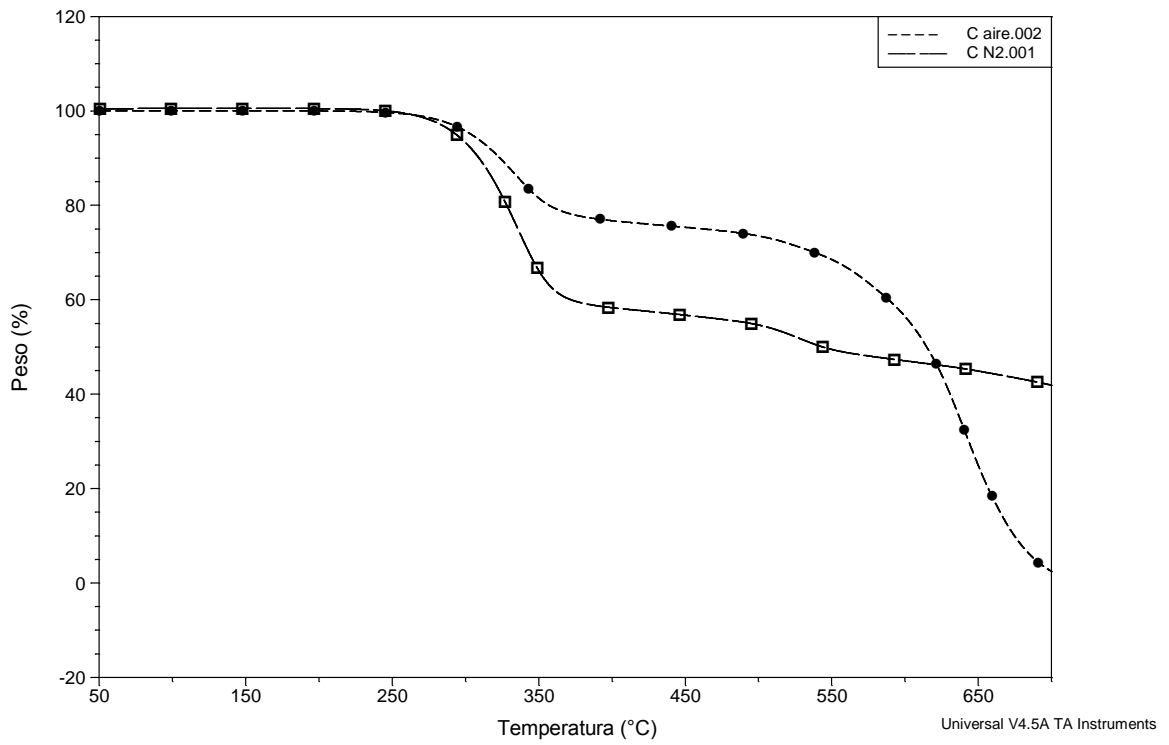


Figura 4.49. Termograma de TGA en N<sub>2</sub> y aire del sistema C.

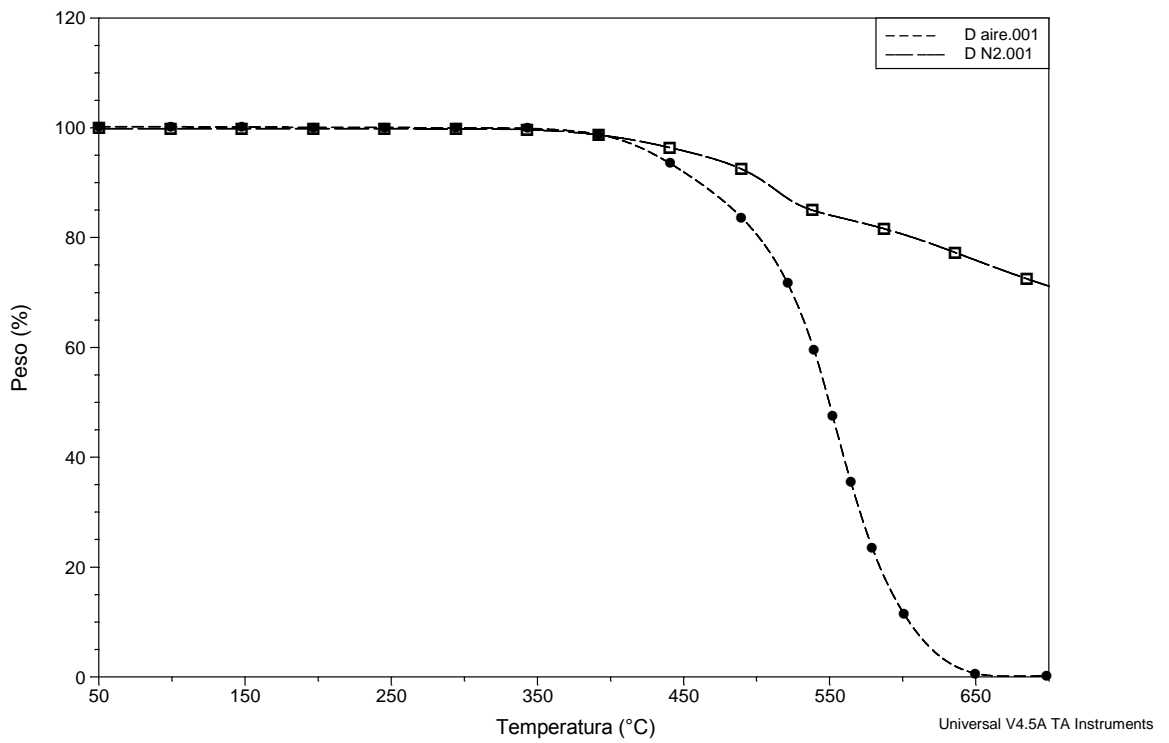


Figura 4.50. Termograma de TGA en N<sub>2</sub> y aire del sistema D.

Se obtuvieron los termogramas de calorimetría diferencial de barrido (**DSC**), para los cuatro sistemas bajo estudio. A partir de estos resultados se determinó la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , las cuales se encuentran reportadas en la Tabla 4.18. Para cada polímero, se obtuvo un primer termograma con el propósito de preparar y homogenizar la muestra. Las temperaturas máximas de los barridos fueron seleccionadas con base en los termogramas de **TGA**, eligiendo siempre temperaturas por debajo de la  $T_d^{50}$ . Un resultado notable corresponde al termograma de preparación del Sistema **A** que muestra claramente un pico endotérmico característico de un punto de fusión con un mínimo en 140 °C. Esta señal no apareció en el segundo barrido, Figura 4.51, este comportamiento puede explicarse debido a que el proceso de rápido enfriamiento no permitió la formación de regiones cristalinas (cristalitas) en el material. Sin embargo la cristalización se vio favorecida cuando el material fue purificado y secado durante el proceso de síntesis. En las Figuras 4.51, 4.52, 4.53 y 4.54 se presentan los termogramas obtenidos.

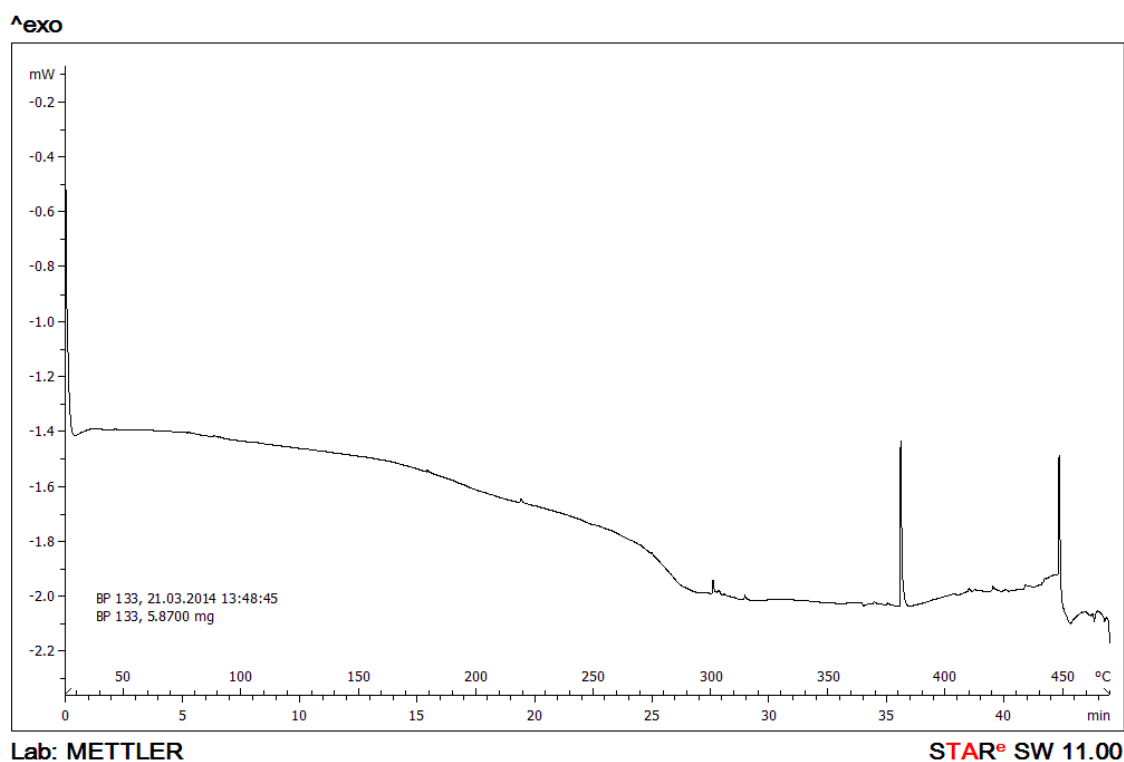


Figura 4.51. Termograma de **DSC** en  $N_2$  para el sistema **A**.

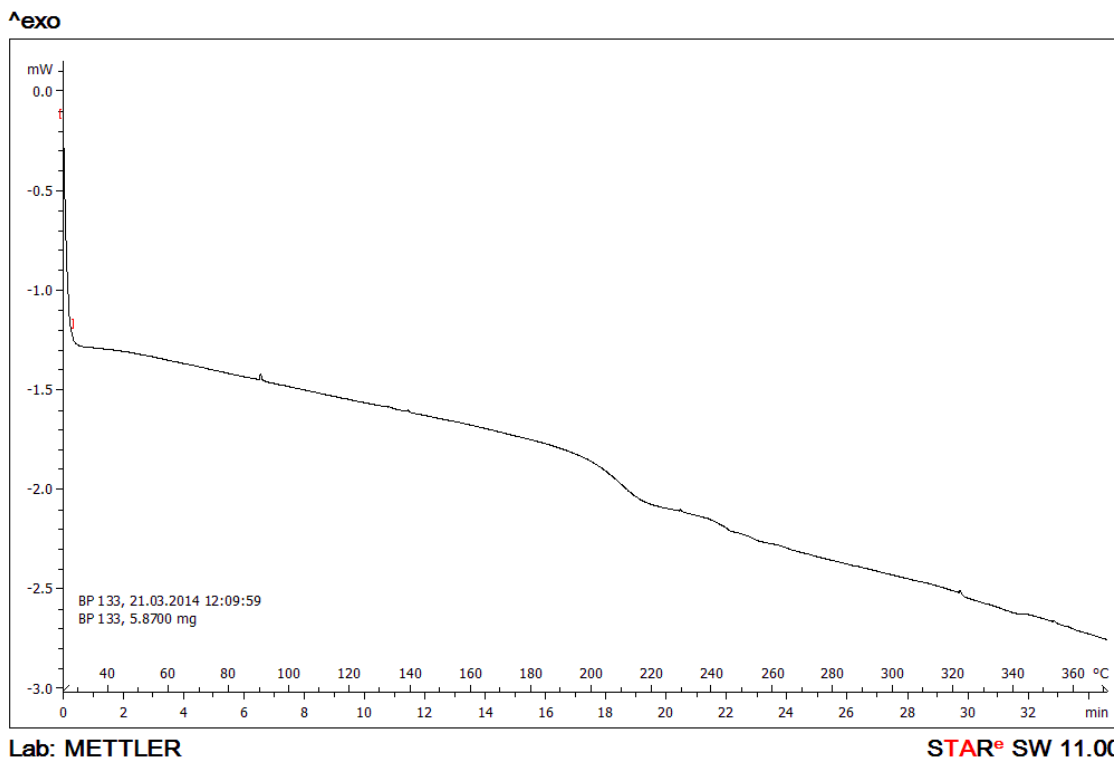


Figura 4.52. Termograma de **DSC** en  $N_2$  para el sistema **B**.

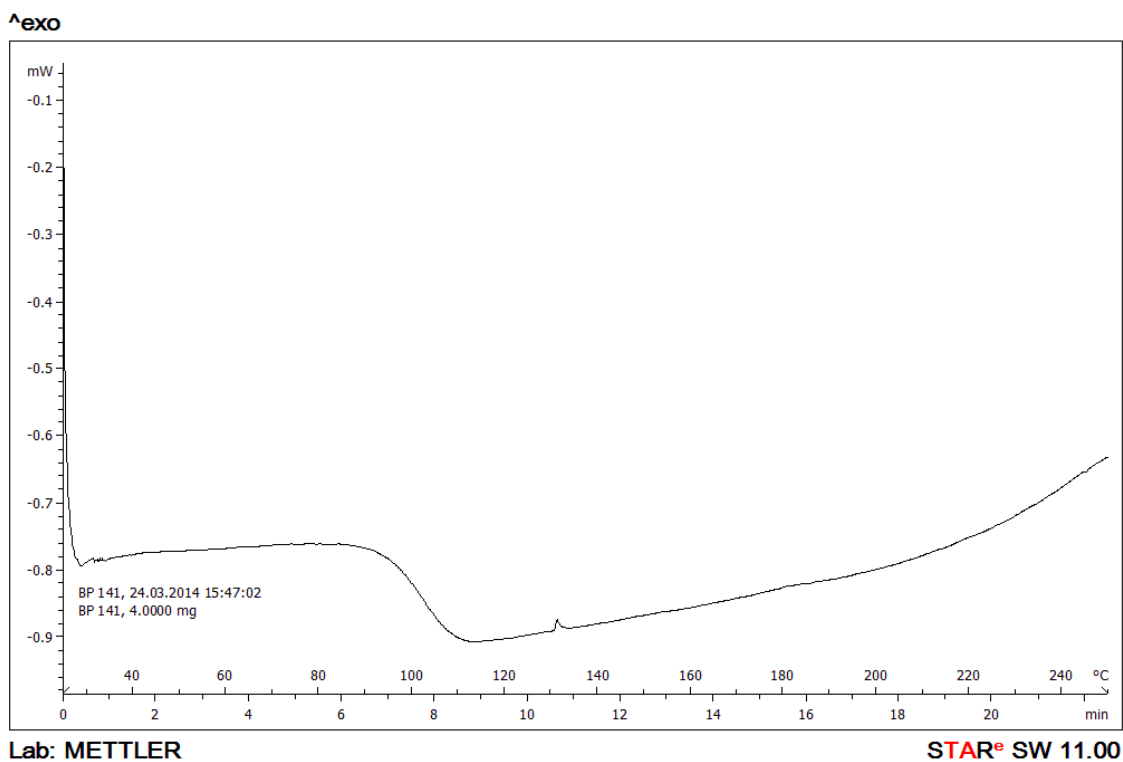


Figura 4.53. Termograma de **DSC** en  $N_2$  para el sistema **C**.

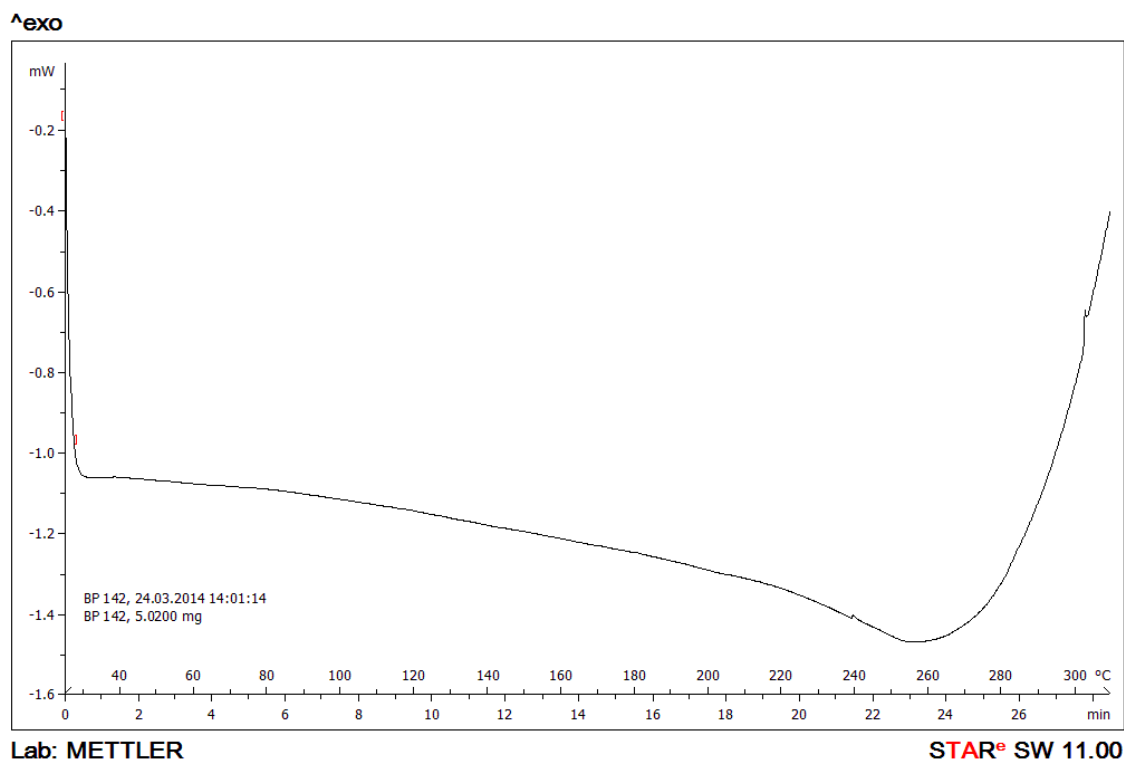


Figura 4.54. Termograma de **DSC** en  $N_2$  para el sistema **D**.

La  $T_g$  es una transición termodinámica de segundo orden, e implica un aumento en los grados de libertad del sistema y por tanto su capacidad térmica. La  $T_g$  depende del peso, la estructura molecular y de la historia térmica del material. Desde el punto de vista molecular, mientras más rígidos sean los fragmentos estructurales, más alta será la  $T_g$ , llegando al punto de que no pueda observarse debido a que se encuentra por arriba de la temperatura de descomposición. Los cuatro sistemas bajo estudio consisten en fragmentos aromáticos lineales rígidos (ciclos aromáticos unidos mediante enlaces sigma) alternados por átomos de carbono  $sp^3$ . De acuerdo al termograma de la Figura 4.54, el sistema **D** no presenta una  $T_g$  apreciable antes de que comience la descomposición, caracterizada por la pendiente positiva que indica un cambio exotérmico (oxidación). En los **HP's** la  $T_g$ , tiene una gran dependencia a los grupos terminales presentes, en comparación con los polímeros lineales cuya  $T_g$  está mayormente determinada por tamaño de la cadena.

Con base en los valores de peso molecular de los polímeros y el peso molecular de la unidad repetitiva se reportan los grados de polimerización de los materiales sintetizados. El  $M_N$  es el peso del polímero dividido entre el número total de

partículas (moléculas) presentes, sin importar su tamaño esto provoca que el cálculo del grado de polimerización a partir del  $M_N$  este subestimado, dado que todas las moléculas contribuyen por igual a la distribución de peso molecular. Por otro lado el  $M_W$  toma en cuenta el peso de las moléculas y lo pondera su contribución a la distribución de peso molecular. Desde este punto de vista, el  $M_W$  proporciona un mejor escenario para el grado de polimerización. En la Tabla 4.19 se presenta el cálculo de grado de polimerización con base en la unidad repetitiva utilizando  $M_N$ .

Tabla 4.19. Cálculo de grados de polimerización.

Sistema	Unidad repetitiva $M_0$	PM $M_0$	$M_N$	Grado de polimerización
<b>A</b>	<b>(NFIS+NEC)-H<sub>2</sub>O</b>	609	1867	3.1
<b>B</b>	<b>(NF+NEC)-H<sub>2</sub>O</b>	533	5332	10.0
<b>C</b>	<b>NFIS-H<sub>2</sub>O</b>	414	2014	4.9
<b>D</b>	<b>NF-H<sub>2</sub>O</b>	338	4501	13.3

Los sistemas **B** y **D** presentan los mayores valores de grado de polimerización, este resultado puede explicarse como consecuencia de la mayor reactividad del monómero **NF** con respecto al monómero **NFIS**. En los Sistemas **A** y **B** no puede determinarse con certeza cuál es la unidad repetitiva, sin embargo se presenta con base en la proporción estequiométrica inicial, la cual considera que la reactividad es 1:1. Como se discutió en el apartado de *4.4 Análisis de Arquitectura Molecular*, el grupo fluoreno (**FI**) participa en la reacción y por tanto no es posible hablar de una única unidad repetitiva. De acuerdo a la teoría clásica de policondensaciones, para obtener un alto peso molecular en una reacción del tipo **A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>**, es necesario que la relación estequiométrica sea 1:1, si existe un exceso de alguno de los reactivos, entonces la reacción se detiene sin alcanzar altos grados de conversión debido a que los sitios reactivos se agotan, esto es lo que ocurrió con los Sistemas **A** y **B**, el exceso de posiciones aromáticas agotó los grupos carbonilo disponibles. En los Sistemas **C** y **D**, las reacciones laterales del fluoreno (**FI**), provocaron que el riesgo de entrecruzamiento determinara el peso molecular máximo. En los cuatro sistemas, la causa que limitó el peso molecular fue la reactividad del grupo fluoreno, una

manera de evitar esto es disminuyendo la acidez del sistema, mediante la dilución del ácido (catalizador) o mediante el uso de un catalizador menos reactivo.

## 4.7 FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

### 4.7.1 Recubrimiento por centrifugación (Spin Coating)

En el presente trabajo se estudió la topografía de las películas delgadas formadas por spin-coating. El grosor de las películas depende, entre otras variables, de la viscosidad de la solución. Debido a la poca viscosidad de las soluciones de **HP's** las películas obtenidas resultaron más delgadas de lo esperado. Mediante el método de “rayado<sup>20</sup>”, se determinó que el grosor medio de las películas obtenidas fue de 40 nm, como se aprecia en la Figura 4.55. Las películas delgadas mostraron una topografía uniforme a una resolución 25  $\mu\text{m}$ , Figura 4.56.

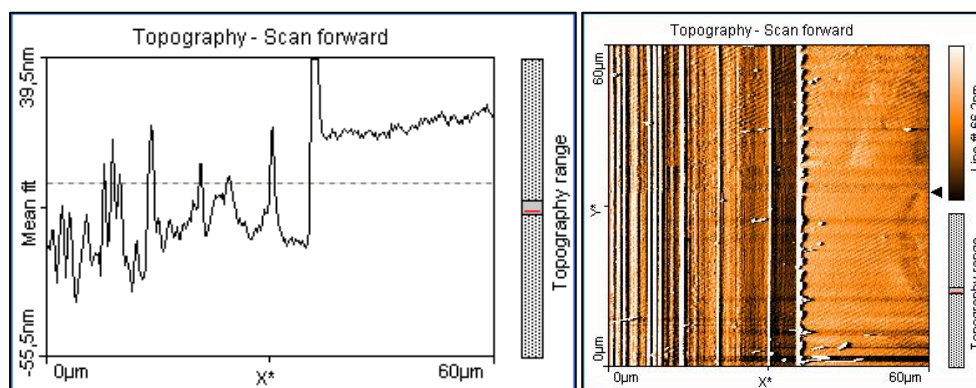


Figura 4.55. Topografía 1D (izq.) y 2D (der.) del polímero **C**, la resolución es de 60  $\mu\text{m}$ .

20 El método de “rayado” consiste en rayar la película con una aguja delgada y luego medir mediante **AFM** la distancia entre el fondo de la ralladura y el resto de la superficie.



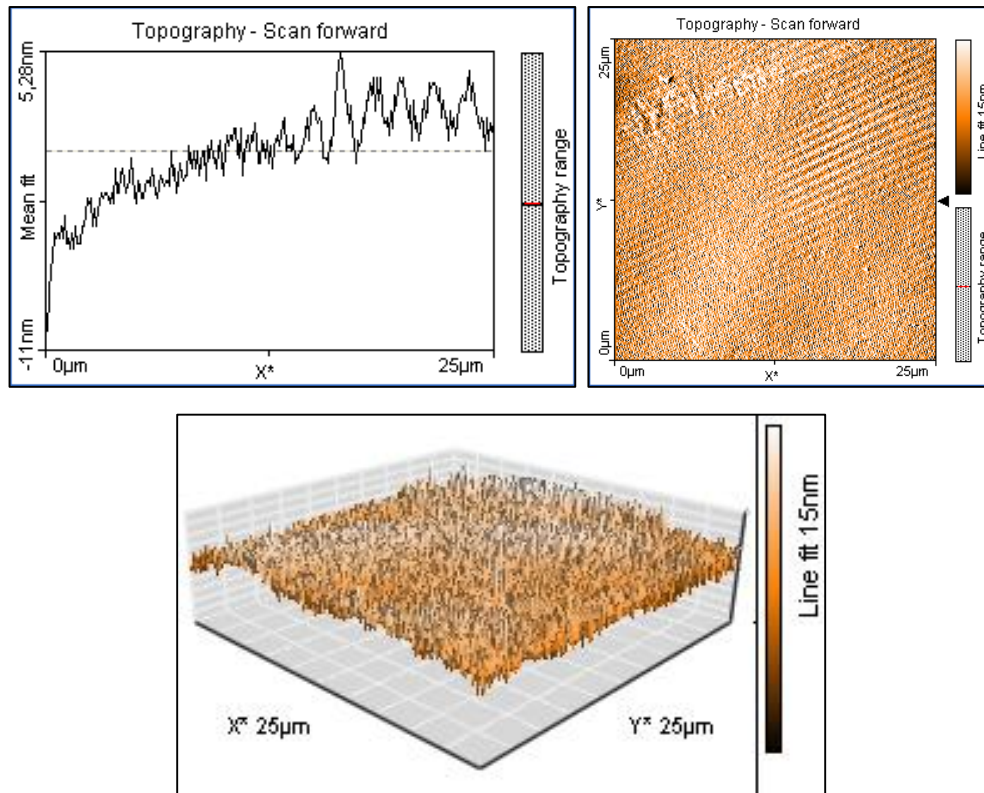


Figura 4.56. Imágenes de **AFM** que muestran la topografía de la película del sistema **C**. 1D (izq.); 2D (der.); 3D (abajo).

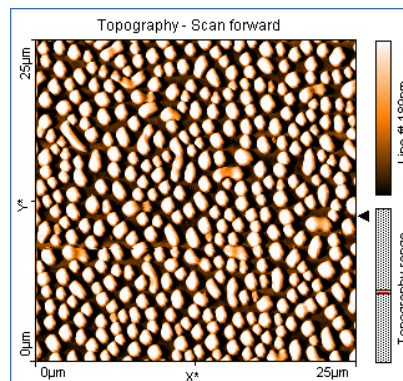


Figura 4.57. Micrografía de **AFM** de una película delgada del monómero **NFIS**.

Bajo las mismas condiciones fueron preparadas las películas de **HP's** fue sintetizada una película del monómero **NFIS**, con el fin de comparar el efecto de la arquitectura molecular en la topología. En la Figura 4.57, se observa que el monómero **NFIS** precipita y se aglomera (forma pequeños cristales), dando lugar a una película de escasa calidad óptica que a simple vista se ve opaca.

Debido a la arquitectura ramificada de los **HP's** se evita el empaquetamiento compacto que da lugar a las aglomeraciones, por otro lado, si consideramos a las moléculas de **HP's** como micelas macromoleculares, éstas tendrán poca interacción con moléculas vecinas, provocando que cada una se comporte de manera independiente y de esta forma genere superficies homogéneas. Pese a ello es de esperarse que conforme disminuya el peso molecular y por tanto el número de ramificaciones, aumente el riesgo de la aglomeración (precipitación), debido al incremento de interacción entre las distintas moléculas. Esto tendría como consecuencia una topología menos uniforme [67].

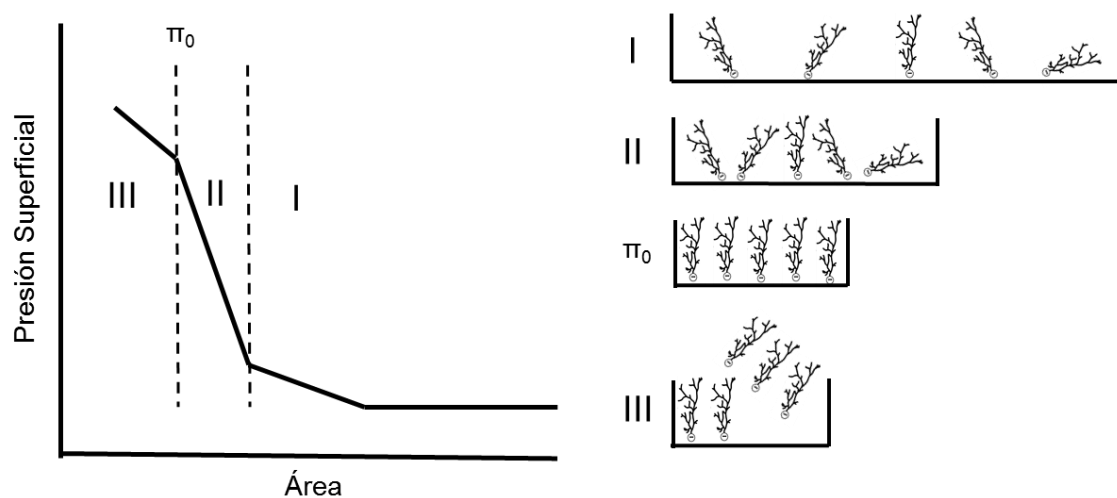
En las aplicaciones actuales en optoelectrónica se utilizan películas con un grosor de  $\approx 300$  nm, la estrategia común para generar películas de mayor grosor es utilizar soluciones de mayor concentración y por tanto de mayor viscosidad, empero, en el caso de los **HP's** el incremento en viscosidad es relativamente menor en comparación con sus homólogos lineales. Por esta razón, considerando los **HP's**, un camino más asequible es la reducción de la velocidad de centrifugación (rpm),

Una de las aplicaciones de películas delgadas de **HP's** es proveer un nicho para la síntesis controlada de nanopartículas metálicas [68] También es importante considerar que para ciertas aplicaciones se requiere la generación de partículas de cierto tamaño, esto puede lograrse mediante la adición de una solución de **HP's** en un medio acuoso sometido a baño ultrasónico (inducir una precipitación controlada). En la siguiente sección se discutirá el tamaño molecular promedio, y con base en este resultado se puede concluir que al nivel de resolución utilizado en las micrografías de **AFM** no es posible apreciar el ordenamiento molecular.

#### 4.7.2 Monocapas de Langmuir (**ML**)

Durante casi un siglo, la principal fuente de datos termodinámicos de las monocapas de Langmuir (**ML**) fueron las isotermas obtenidas al graficar la presión superficial contra el área. La Figura 4.58, muestra un esquema general de la isoterma de una monocapa de Langmuir. En el caso de una monocapa muy diluida, cuando el área

por molécula es de cientos de Å<sup>2</sup>, el sistema puede ser descrito como un gas bidimensional (Región I). Conforme se reduce el área por molécula (aumentando la presión superficial), la monocapa entra a un estado usualmente llamado fase de líquido expandido (Región II). Al continuar con la compresión de la monocapa se pasa del líquido expandido a la fase condensada (Punto  $\pi_0$ ), esta fase condensada puede o no ser estable y dar lugar a una región plana, la cual no se observó para ninguno de los sistemas. Por último, si se continúa reduciendo el área, la monocapa colapsa debido a la formación de pliegues y apilamientos (Región III) [69].



*Figura 4.58. Esquema general de las fases de las monocapas de Langmuir (ML).*

Las monocapas de Langmuir de los materiales sintetizados formaron buenas monocapas en la interfase aire-agua. Aunque todos los sistemas son insolubles en agua se espera que los Sistemas **A** y **B**, al no contar con fragmentos  $-CHO$  en la periferia tiendan a no formar una monocapa estable debido a la ausencia de grupos afines a la fase acuosa. En la Figura 4.59 se muestran las Isotermas para las monocapas de los materiales sintetizados.

En la Figura 4.59 se señala con una línea punteada los valores de área a los cuales ocurren las transiciones de fase para cada sistema. Dado que todos los materiales formaron monocapas, se obtuvieron las curvas de histéresis para determinar su estabilidad, el intervalo de áreas fue de 850 cm<sup>2</sup> como máximo para todos los casos, y un área superior a la de colapso de la monocapa (Punto  $\pi_0$ ), de acuerdo a las

isotermas de la Figura 4.59. En la Tabla 4.19 se muestran los parámetros para las Monocapas de Langmuir (**ML**), junto con las áreas por molécula calculados a partir de las áreas en el Punto  $\pi_0$ . Los valores de área molecular están calculados con base en la cantidad de polímero depositado sobre la superficie de agua, (volumen de inyección) y en los pesos moleculares.

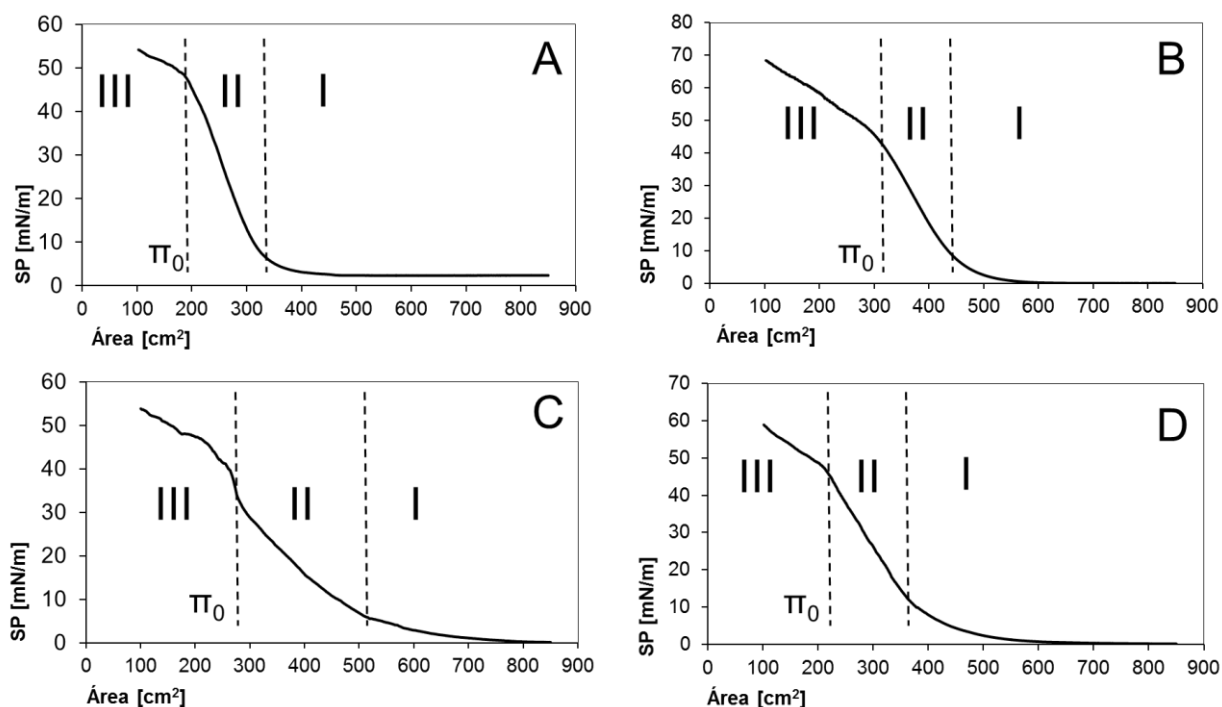


Figura 4.59. Isotermas de Langmuir.

Con base en la Tabla 4.20, se observa que el que el sistema **D** presenta la mayor área molecular promedio, debido a su alto peso molecular. El sistema **A** presenta un valor absurdo de área molecular promedio, siendo incluso menor que el área molecular del  $N_2$  ( $16.3 \text{ \AA}^2$  a 73 K). Este valor puede deberse al hecho de que el material se apile en multicapas, o sea lo suficientemente soluble como para disolverse en la fase acuosa. Desde un punto de vista estricto, todos los materiales poseen una solubilidad distinta de cero, empero, esta solubilidad puede, en general, despreciarse.

Tabla 4.20. Parámetros de Monocapas de Langmuir (**ML**).

Sistema	Vol (mL)	[Conc] (mg/mL)	Masa (g)	Área <sup>0</sup> (cm <sup>2</sup> )	Área <sup>0</sup> (Å <sup>2</sup> )	π <sup>0</sup> (mN/m)
A	0.2	3	0.0006	195.27	1.9527E+18	46.36
B	0.2	1	0.0002	296.29	2.9629E+18	46.6
C	0.1	1	0.0001	281.54	2.8154E+18	32.06
D	0.1	1	0.0001	207.37	2.0737E+18	47.82

Sistema	M <sub>w</sub> (g/mol)	# moles	# moléculas	Área <sup>0</sup> (Å <sup>2</sup> ) / molécula
A	2532	2.36967E-07	1.42654E+17	13.69
B	6231	3.20976E-08	1.93227E+16	153.34
C	2957	3.38181E-08	2.03585E+16	138.29
D	16442	6.08199E-09	3.66136E+15	566.38

Área  
molecular  
promedio

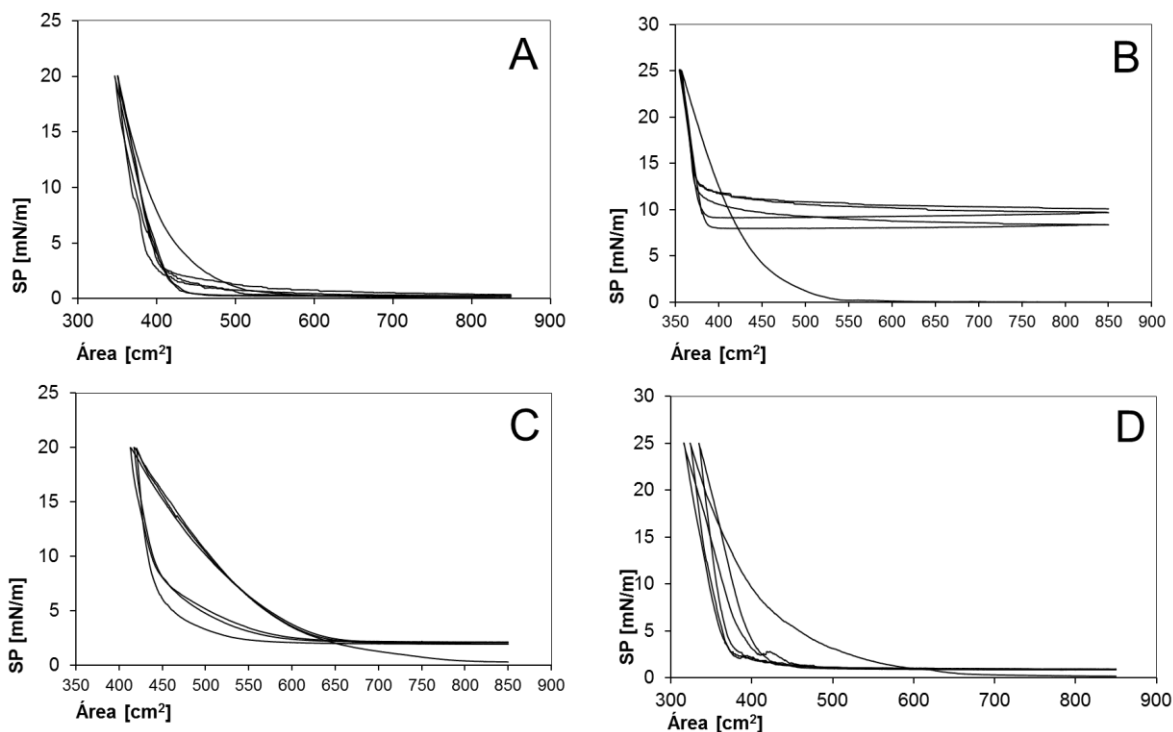
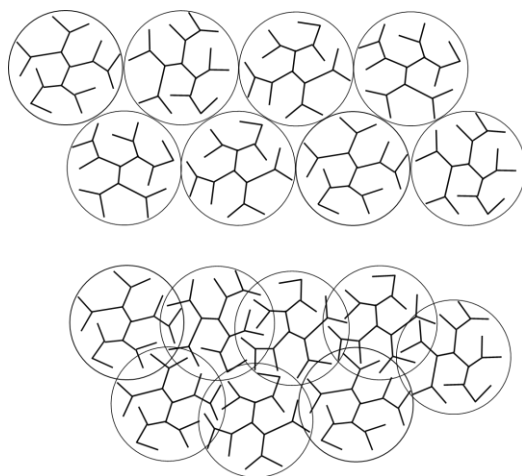


Figura 4.60. Curvas de histéresis de las **ML**.

En la Figura 4.60 se muestran las curvas de los ciclos de histéresis. Los sistemas **A** y **B** formaron las monocapas más estables dando lugar a ciclos reproducibles. Sin embargo los sistemas **C** y **D** no lograron estabilizarse, lo que quiere decir que el

empaquetamiento de las macromoléculas es débil e ineficiente. Este comportamiento puede ser resultado de que los Sistemas **A** y **B** no cuentan con grupos  $-CHO$  periféricos, en comparación a los Sistemas **C** y **D**. La presencia de los grupos  $-CHO$  aumenta la interacción de las macromoléculas con la interfase acuosa, mediante puentes de hidrógeno, debilitando así el empaquetamiento y por tanto la estabilidad de la monocapa.

Las moléculas de la monocapa se compactan de forma irregular, debido a la arquitectura ramificada de los sistemas. No se puede considerar a cada molécula como un cilindro rígido. En la Figura 4.61 se esquematiza un empaquetamiento rígido (arriba), contra un empaquetamiento más compacto (abajo). Las interacciones intermoleculares entre las ramas de cada molécula pueden dar lugar a monocapas cuasiestables.



*Figura 4.61. Esquema de empaquetamiento de monocapas, rígido (arriba), compacto (abajo).*

Sin embargo, en cada ciclo de histéresis pueden presentarse reacomodos que provocan que la monocapa cambie su estructura (y en consecuencia la presión superficial máxima). Además se debe considerar que las macromoléculas presentan distintos tamaños y grados de libertad lo que da lugar a una gran cantidad de confórmeros y por tanto en cada ciclo de compresión-descompresión estas moléculas pueden ocupar lugares y volúmenes diferentes, en contraste con la monocapa de un material homogéneo de bajo peso molecular como un ácido graso.

## 4.8 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

### 4.8.1 Espectroscopia **UV-VIS**

Los espectros de absorción en **UV-VIS** para los polímeros **A**, **B**, **C** y **D** fueron tomados a partir de soluciones poliméricas diluidas en cloroformo, los espectros obtenidos se muestran en la Figura 4.62.

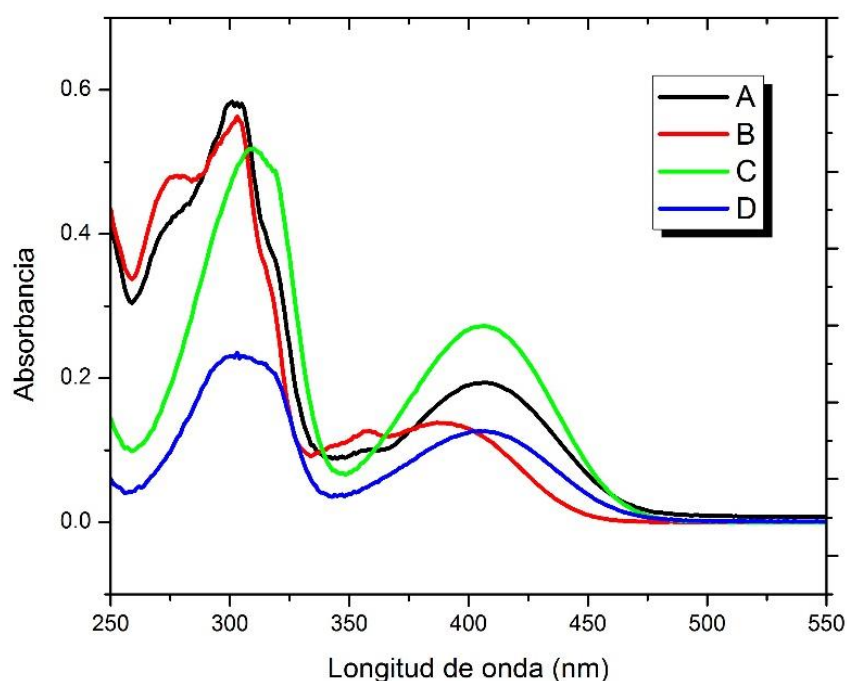


Figura 4.62. Espectros de absorción de **UV-VIS** de los polímeros.

Las bandas ubicadas en la zona de menor longitud de onda (alrededor de 200 nm) se deben a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos aromáticos. Las señales de mayor importancia corresponden a las bandas de absorción de menor energía (mayor longitud de onda) en la zona de 390 nm a 408 nm, las cuales se asocian a una transición  $n \rightarrow \pi^*$  vinculada principalmente al fragmento bezotiadiazol (**Bt**), y corresponden a la transición **HOMO-LUMO** (banda **GAP**), estas bandas también podrían considerarse como bandas de transferencia de carga, del grupo electrodonador fluoreno (**Fl**) hacia el grupo electro atractor benzotiadiazol (**Bt**), tanto

el monómero **NFIS** como los sistemas que lo contienen (**A** y **C**) presentan esta banda a mayores longitudes de onda que el monómero **NF** y los sistemas que lo contienen (**B** y **D**), esto se puede explicarse debido al grupo fenilo adicional que aumenta la extensión del sistema  $\pi$  deslocalizado. Los valores se encuentran en la Tabla 4.21. La banda  $\lambda_{\max}$  se asocia a una transición  $S_0 \rightarrow S_1$ , el resto de las bandas a menores longitudes de onda corresponde a transiciones  $S_0 \rightarrow S_2$  y  $S_0 \rightarrow S_3$ .

Tabla 4.21. Parámetros de espectroscopia **UV-VIS**.

Sistema		Bandas de absorción UV-VIS (nm)				GAP <sup>21</sup> (eV)
		$\lambda_{\max 1}$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	
MONÓMEROS	<b>NEC</b>	332	288	260	-	3.73
	<b>NFIS</b>	407	311	-	-	3.05
	<b>NF</b>	402	302	-	-	3.08
POLÍMEROS	<b>A</b>	408	359	303	277	3.04
	<b>B</b>	390	360	303	278	3.18
	<b>C</b>	407	310	-	-	3.05
	<b>D</b>	404	301	-	-	3.07

Los máximos de absorción para los sistemas **C** y **D** son muy similares a los máximos de absorción de los monómeros. Lo cual indica, que a las concentraciones utilizadas no se presentan efectos cooperativos inter o intramoleculares. Es de esperarse que los máximos de absorción de los monómeros sean similares a los máximos de absorción de los **HP**s. Esto se debe a que desde el punto de vista de estructura electrónica los grupos cromóforos no se ven afectados durante la síntesis química y permanecen como fragmentos conjugados separados unos de otros por el carbono  $sp^3$  del trifenilmetano.

Sin embargo es posible que debido a los rígidos fragmentos conjugados de los **HP**'s estos tiendan a agregarse debido al apilamiento  $\pi$ - $\pi$  dando lugar a excímeros en estado sólido que provocan un cambio en la emisión además de disminuir la

21. El cálculo de la brecha HOMO-LUMO se realizó utilizando la fórmula  $c=\lambda\nu$  donde  $c = 299\ 792\ 458\ m/s$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\lambda$  es longitud de onda,  $\nu$  es frecuencia y  $E=h\nu$  donde  $E$  es la energía del fotón,  $h = 4.13566733 \times 10^{-15}$  eVs.



fluorescencia por el “*autoquenching*” intramolecular [70]. Como consecuencia se puede apreciar que la emisión del sistema **A** cambia, desplazándose del amarillo lima hacia un azul celeste, *Anexo Imágenes 5*.

#### 4.8.2 Esfera integradora (**EI**), eficiencia cuántica ( $\phi$ ), absorción de dos fotones (**TPA**).

La absorción de dos fotones (**TPA**) es un fenómeno que consiste en la absorción simultánea de dos fotones con frecuencias iguales o diferentes para excitar a una molécula del estado basal (generalmente) a un estado superior. La diferencia de energía entre los estados involucrados de la molécula es igual a la suma de las energías de los dos fotones. La **TPA** es un proceso de tercer orden con una magnitud varias veces más débil que la absorción lineal. Este fenómeno difiere de la absorción lineal en el hecho de que la fuerza de absorción depende del cuadrado de la intensidad de la luz, por tanto se trata de un proceso de óptica no lineal (**NLO**). La **TPA** es posible siempre y cuando ambos fotones sean espacial y temporalmente coincidentes. Esto provoca que la probabilidad sea proporcional al cuadrado de la intensidad de la luz.

La **TPA** puede ser medida por varias técnicas. Dos de ellas son *fluorescencia excitada de dos fotones (TPEF)* y *Transmisión no lineal (NLT)*. La **TPA** es un proceso de óptica no lineal de tercer orden el cual requiere de altas intensidades para ser eficiente por esta razón se suelen utilizar láseres pulsados. La descripción “no lineal” del proceso significa que la fuerza de interacción aumenta más rápido que el aumento lineal con respecto al campo eléctrico de la luz.

Existen dos maneras de determinar el **TPA** de un fluoróforo. Una es determinar la sección transversal de absorción de dos fotones  $\sigma$  **TPA**( $\omega$ ) (*two-photon absorption cross-section*) directamente midiendo la cantidad de luz absorbida al atravesar la muestra como función de la frecuencia. Debido a que se requiere una gran potencia incidente para obtener una absorción medible, este enfoque es complicado de poner en práctica. Por esta razón, la otra manera es medir la fluorescencia generada como

consecuencia de la excitación de dos fotones. A partir de la señal fluorescente se determina la correspondiente sección transversal  $\sigma$  **TPE**( $\omega$ ) (*two photon excitation action cross-section*). Dado que la cantidad de fluorescencia emitida es directamente proporcional a la cantidad de radiación absorbida, ambas secciones transversales se relacionan según  $\sigma$ **TPE** =  $\eta \times \sigma$ **TPA**, donde  $\eta$  es la eficiencia cuántica de fluorescencia. La eficiencia cuántica es el cociente entre el número de fotones emitidos entre el número de fotones absorbidos:

$$\varphi = \frac{\text{número de fotones emitidos, } (S_1 \rightarrow S_0 + hv_f)}{\text{número de fotones absorbidos, } (S_0 \rightarrow S_1)}$$

Las eficiencias cuánticas se determinaron mediante el método de esfera integradora (**EI**), utilizando la siguiente ecuación:

$$\varphi_m = \frac{(\Delta E_m)(\varphi_{ref})(1 - 10^{-Ab_{ref}})}{(\Delta E_{ref})(1 - 10^{-Ab_m})}$$

Donde  $\Delta E$  es la diferencia entre la radiación de fondo y la emitida por la muestra,  $m$  se refiere a la muestra y  $ref$  para referencia (Rodamina 6G),  $\varphi$  es la eficiencia cuántica. Los valores de absorbancia se obtuvieron de los máximos de absorbancia en el espectro **UV-VIS** para soluciones de igual concentración. Los resultados se muestran en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22. Cálculo de eficiencias cuánticas con Esfera Integradora (**EI**).

Muestra	Fondo [mV]	Esfera [mV]	Esfera-Fondo $\Delta E$	Absorbancia	Eficiencias $\varphi$
<b>A</b>	17.8	86	68.2	0.110	0.20
<b>B</b>	14.1	183.7	169.6	0.122	0.46
<b>C</b>	10.9	126	115.1	0.143	0.27
<b>D</b>	11.7	94	82.3	0.072	0.35
Rodamina 6G	20.5	37.7	17.2	0.005	0.95

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.22, los sistemas que presentaron una mayor eficiencia cuántica son los sistemas **B** y **D**, los cuales fueron sintetizados a partir del monómero **NF**. En los sistemas **A** y **B**, la presencia del grupo carbazol (**Cz**) no presenta un efecto importante en los valores de eficiencia cuántica

debido a que no modifica la posición del máximo de absorción ( $\lambda_{\max}$ ). Con estos resultados se determinó la sección transversal de dos fotones  $\sigma$  TPA( $\omega$ ). Los resultados se muestran en la Tabla 4.23. Para este estudio se incidió un láser de 700 nm (región IR del espectro electromagnético) en la solución de la muestra (en celda de cuarzo). Se observó que a lo largo de la trayectoria del haz dentro de la muestra, esta emitía luz en el visible (*Anexo Imágenes 7*), cuya intensidad se cuantificó por un fotodetector. Para el cálculo de la sección transversal se utilizó como referencia la Rodamina 6G, cuyos parámetros ópticos se encuentran reportados, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_{ref} \frac{\varphi_{ref} C_{ref} \eta_{ref} F}{\varphi C \eta F_{ref}}$$

Donde  $\sigma$  es el factor de sección transversal, C es la concentración,  $\varphi$  es la eficiencia cuántica,  $\eta$  es la viscosidad de la solución y F es el área bajo la curva.

Tabla 4.23. Determinación de factor de sección transversal  $\sigma$ .

Muestra	$\varphi$	[Conc.]	$\eta$	F	$\sigma$ (GM)
A	0.2	0.0001	1	25395.5519	9.07
B	0.45	0.0001	1	14846.4861	2.36
C	0.27	0.0001	1	367677.775	97.22
D	0.35	0.0001	1	541926.875	110.54

Rodamina 6G (ref)	
$\sigma$	65
$\varphi$	0.95
[Conc.]	0.0001
F ref	864910.341
$\eta$	1

Clave:  $\varphi$  = eficiencia cuántica; [Conc.] = concentración molar por unidad repetitiva;  $\eta$  = viscosidad de la solución; F = área bajo la curva;  $\sigma$  = factor de sección transversal.

Los sistemas que presentan mayores valores de  $\sigma$  son los Sistemas **C** y **D**, que consisten en los productos de la autocondensación de los monómeros **NFIS** y **NF**. Los grupos funcionales responsables de este comportamiento son el fragmentos fluoreno-benzotiadiazol (**FI-Bt**). En los sistemas **A** y **B** estos fragmentos se

encuentran “*diluidos*” debido a la presencia del grupo carbazol (**Cz**) esta es la razón por la que presentan valores bajos de  $\sigma$ . El Sistema **D** presentó el mayor comportamiento de óptica no lineal; pueden presentarse dos explicaciones a este resultado, por un lado que el Sistema **D** contiene únicamente el fragmento fluoreno-benzotiadiazol (estructura asimétrica donador-aceptor unida por enlaces conjugados), o por otro lado que se presenten efectos cooperativos, los cuales incrementan con el peso molecular, dado que el Sistema **D** presentó el mayor peso molecular. El fragmento proveniente del monómero **NFIS**, fluoreno-benzotiadiazol-bencilo (**FI-Bt-Bc**) presenta un fragmento conjugado de mayor tamaño, permitiendo una mayor deslocalización electrónica, sin embargo la polarización de carga se reduce debido a la similitud en la estructura electrónica entre el fluoreno y el bencilo, siendo un fragmento donador-aceptor-donador, por esta razón el Sistema **C** presenta un valor más bajo de factor de sección transversal que el Sistema **D**.

Dado que el comportamiento no lineal aumenta con la intensidad del haz incidente, podría realizarse un estudio más detallado obteniendo los valores de sección transversal utilizando láseres de mayor energía (longitudes de onda menores a 700 nm). Cuando el haz de un láser de alta energía impacta un material, el campo electromagnético asociado al laser induce la polarización eléctrica para dar lugar a una variedad de propiedades de óptica no-lineal. El campo eléctrico genera cambios en el índice de refracción del material; este cambio, debido a la influencia de un campo eléctrico, provoca que la distribución de carga de las moléculas se perturbe y, por tanto, las moléculas se polaricen. Esta polarización a nivel molecular produce una polarización en el bulto de la muestra y da lugar a cambios en propiedades macroscópicas. Es de notar que mientras las propiedades ópticas del material son alteradas por la luz misma, ninguna alteración física o química permanece una vez que la luz se ha apagado.

\* \* \* \* \*

## 5. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron cuatro polímeros hiperramificados mediante la reacción de polihidroalquilación en catálisis superácida, el cual demostró ser un método eficiente que permite la obtención de polímeros hiperramificados a partir de la autocondensación de monómeros **AB<sub>2</sub>** y su co-polimerización con monómeros **A<sub>2</sub>** mediante la metodología de monómeros acoplados, **CMM**.
- Los polímeros obtenidos de la autocondensación del monómeros **AB<sub>2</sub>** mostraron un grado de ramificación del 100 %, mientras aquellos que se obtuvieron de la copolimerización presentaron grados de ramificación de 0.56 y 0.88, los cuales son superiores al límite estadístico.
- La estructura de los polímeros bajo estudio se determinó mediante **FT-IR** y **RMN**, la señal debida al carbonilo en los polímeros de autocondensación **A** y **C** disminuyó a la mitad, mientras que en los copolímeros **B** y **D** desapareció. Lo cual es congruente con la reactividad estadística esperada.
- El estudio de **RMN** demostró que los grupos aromáticos fluoreno y carbazol compiten durante la reacción, dando como resultado diferentes grupos triarilmetano en la estructura molecular. Así mismo, la espectroscopia **<sup>1</sup>H-RMN** de los sistemas **A** y **B** mostró evidencia de la presencia de grupos triarilmetanol **Tf-OH**.
- Los materiales obtenidos demostraron poseer buenas propiedades de formación de películas delgadas y monocapas de Langmuir (**ML**) así como buenas propiedades térmicas que cumplen con los criterios para su posible aplicación. El comportamiento de óptica no-lineal incrementa con el peso molecular de los polímeros hiperramificados, como se aprecia al comparar los Sistemas **C** y **D**.
- La presencia de fragmentos trifenilmetano en los materiales los vuelve candidatos a una reacción de modificación para la generación de radicales estables en estado sólido. Los materiales sintetizados mostraron interesantes propiedades que los convierten en candidatos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos como **OLED's**, **OSC's**, y **OPV's**.

## 6. ANEXOS

ÍNDICE	#
6.1 Síntesis de monómeros	-112-
6.1.1 Síntesis del monómero <b>NF</b>	-112-
6.1.2 Síntesis del monómero <b>NFIS</b>	-114-
6.2 Tablas de asignación de señales <b>FT-IR</b> de polímeros	-115-
6.3 Espectros de <b>RMN</b>	-117-
6.3.1 Experimentos de RMN 2D del monómero <b>NFIS</b>	-117-
6.3.2 Espectros de <b>RMN-DEPT</b> polímero <b>A</b>	-119-
6.3.3 Espectros de <b>RMN-DEPT</b> polímero <b>B</b>	-120-
6.3.4 Espectros de <b>RMN-DEPT</b> polímero <b>C</b>	-121-
6.3.5 Espectros de <b>RMN-DEPT</b> polímero <b>D</b>	-122-
6.4 Anexo de imágenes	-123-
6.5 Cartel presentado en el congreso <b>POLYMAT</b> 2013	-124-

### 6.1 Síntesis de monómeros **NFIS** y **NF**

#### 6.1.1 Síntesis del monómero **NF**

**4-metil-2,1,3-benzotiadiazol (1).** Se adicionó N-Tionilanilina (20.8 g, 149.4 mmol) a una solución de 2,3-diaminotolueno (8.3g, 67.6mmol) en tolueno (110 mL). La solución café oscuro se agitó durante 3 h a 90°C. La solución se enfrió a temperatura ambiente y el solvente fue removido mediante rotavapor. El residuo café fue disuelto de nuevo en diclorometano y luego extraído con ácido clorhídrico acuoso al 10% y agua. Se adicionó carbón activado a la fase orgánica y se secó con MgSO<sub>4</sub>, el solvente se removió mediante rotavapor para obtener un aceite café viscoso. El residuo fue purificado mediante cromatografía en columna por gel de sílica (eluyente: diclorometano) se obtuvieron 7.66 g (51.1 mmol, 75%) de aceite amarillo. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 7.79 (d, 1H), 7.46 (dd, 1H), 7.34-7.29 (m, 1H), 2.70 ppm (s, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (100 mHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 155.6, 155.1, 131.9, 130.0, 128.4, 119.1, 18.3 ppm. GC-MS: m/z = 150.

**4-bromo-7-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (2).** A una solución de 4-metil-2,1,3-benzotiadiazol (3.66, 24.4 mmol) en ácido hidrobromico acuoso al 47% se le adicionó bromo (8.58 g, 53.7 mmol). Después de 5 minutos se formó un precipitado sólido y la mezcla de reacción se calentó a reflujo bajo agitación rigurosa. Tras 35 minutos se observó la formación de HBr (g) y la coloración debida al bromo casi ha desaparecido y se ha formado un sólido amarillo pegajoso. Después de 16 h la reacción se detiene y parte del producto se ha depositado en el condensador del

sistema de reflujo. El sólido café fue extraído con diclorometano, la fase orgánica fue secada con MgSO<sub>4</sub> y el solvente se removió con rotavapor. El residuo fue purificado por cromatografía en columna por gel de sílica (eluyente: hexano/etilacetato 9:1) para obtener 3.84 g (24.4 mmol, 51%) de cristales blancos transparentes. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 7.84 (d, 1H), 7.55 (dd, 1H), 4.95 (s, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 155.4, 153.4, 132.4, 131.7, 130.2, 111.3, 28.4 ppm. GC-MS: m/z = 306.

**7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol-4-carbaldehído (3).** Se adicionó la sal de litio de la 2-nitropropanona (0.85g, 8.9 mmol) a una solución de 4-bromo-7-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (1.85g, 6.0mmol) en metanol (20 ml). Después de la agitación a temperatura ambiente por 24 h, el solvente fue removido con ayuda de rotavapor. El residuo se disolvió en diclorometano, se lavó con agua y se secó sobre MgSO<sub>4</sub>. Después de remover el solvente el residuo fue purificado por cromatografía en columna sobre gel de sílica (eluyente: hexano/etilacetato 9:1), para mayor pureza el residuo puede ser recristalizado de tolueno para obtener un sólido amarillo (0.95 g, 3.91 mmol, 65 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 10.67 (s, 1H), 8.06 ppm (m, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 188.8, 154.2, 152.4, 132.9, 132.1, 127.1, 122.2 ppm. GC-MS: m/z = 244.

**4-(4-(9,9-dimetilfluoren-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol-7-il)carbaldehído (4).** El producto 4 fue sintetizado utilizando el procedimiento estándar para el acoplamiento Suzuki. El 7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol-4-carbaldehído (3) (1g, 4.1 mmol), el 9,9dimetilfluoren-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (1.44g, 4.5 mmol), con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sólido (3.1 g, 29.3 mmol) y el tetraquis(trifenilfosfino)paladio(0) (231mg, 0.2 mmol) fueron almacenados en un tubo Schlenk. Posteriormente tolueno (15 mL), n-butanol (10 mL) y agua (15 mL) fueron adicionados y la mezcla de reacción fue puesta en reflujo bajo atmósfera de argón por 48h. La reacción fue terminada adicionando 100 ml de solución salina al 3.5 % y enseguida fueron adicionados 300 mL de diclorometano. La mezcla fue subsecuentemente lavada con HCl acuoso 2 M, NaHCO<sub>3</sub> acuoso concentrado y una solución de Titriplex. El residuo fue purificado por cromatografía en columna sobre gel de sílica (eluyente: cloroformo) para obtener (1.21 g, 3.89 mmol, 83 %) de un sólido amarillo brillante. PF = 122.5 °C; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 10.72 (s, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.02 (m, 2H), 7.94 (d, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.79 (m, 1H), 7.47 (m, 1H), 7.37 (m, 2H), 1.57 ppm (s, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 189.5, 154.5, 154.4, 154.3, 154.0, 141.1, 141.0, 138.6, 135.5, 133.4, 129.3, 128.4, 127.5, 127.2, 126.3, 124.3, 123.1, 120.8, 120.6, 47.4, 27.5 ppm. GC-MS: m/z = 356.

## 6.1.2 Síntesis de NFIS

**4-(4-Bromo-2,1,3-benzotiadiazol-7-il)benzaldehído (1).** La síntesis se llevó a cabo utilizando la reacción de acoplamiento tipo Suzuki. En un tubo Schlenk se mezclaron 2,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (8.5 g, 28.9 mmol), ácido 4-formilfenilborónico (2.89 g, 19.3 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sólido (10.6 g, 100 mmol), tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0) (100mg, 0.09 mmol). Luego se adiciono tolueno (100 mL), etanol (25 mL) y agua (50 mL) y la mezcla se llevó a reflujo bajo argón durante 48 horas. La reacción se detuvo con la adición de 100 mL de solución salina al 3.5 % seguido de la adición de 300 mL de diclorometano. La mezcla fue subsecuentemente lavada con ácido clorhídrico 2 M y una solución concentrada de NaHCO<sub>3</sub>, solución salina al 3.5 % y una solución de Titriplex. El residuo fue purificado por cromatografía en columna con gel de sílica (eluyente: cloroformo) para obtener (1.8 g, 5.6 mmol, 34 %) un sólido amarillo. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 10.01 (s, 1H), 8.01 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 7.89 (d, 1H), 7.57 ppm (d, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 192.3, 154.1, 153.0, 142.7, 136.2, 132.5, 130.3, 130.1, 129.4, 114.9 ppm. GC-MS: m/z = 318

**4-(4-(9,9-dimetilfluoren-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol-7-il)benzaldehído (2).** La síntesis se llevó a cabo utilizando la reacción estándar de acoplamiento Suzuki. En un tubo de Shlenk se mezclaron 4-(4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol-7-il)benzaldehído (1) (3.0 g, 9.4 mmol), tolueno (90 mL), solución 2 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (40 mL). El 9,9-dimetilfluoren-2-(4,4,5,5,-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano) (3.02 g, 9.4 mmol) y n-butanol (20 mL) fueron adicionados bajo atmósfera de argón y la mezcla de reacción fue calentada a 80°C. Se adicionó tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0) (104 mg, 0.09 mmol) y la mezcla se reacción se mantuvo a reflujo por 15 h. La reacción se terminó mediante la adición de agua. La mezcla fue extraída con cloroformo y la fase orgánica fue secada con MgSO<sub>4</sub>. El solvente fue removido mediante rotavapor a presión reducida. El residuo fue purificado mediante cromatografía en columna con gel de sílica (eluyente: cloroformo) para obtener un sólido amarillo brillante (3.82 g, 8.8 mmol, 94 %). Pf = 224.23 °C <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 10.13 (s, 1H), 8.19 (m, 2H), 8.07 (m, 2H), 8.04 (d, 1H), 8.00 (dd, 1H), 7.90 (m, 3H), 7.80 (m, 1H), 7.49 (m, 1H), 7.38 (m, 2H), 1.59 ppm (s, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 32°C): 192.4, 154.4, 154.3, 154.1, 143.7, 140.0, 138.8, 136.2, 135.9, 135.1, 131.5, 130.3, 130.2, 129.4, 128.8, 128.1, 128.0, 127.5, 127.4, 124.0, 123.0, 120.7, 120.4, 47.3, 27.6 ppm. GC-MS: m/z = 432. Anal. Calcd para C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>OS: C, 77.75; H, 4.66; N, 6.48; S, 7.41. Encontrado: C, 76.64; H, 4.59; N, 6.30; S, 7.15. UV(CHCl<sub>3</sub>) λ [nm] = 416; 443; 519.



## 6.2 TABLAS DE ASIGNACIÓN DE ESPECTROS FT-IR

<b>Sistema A</b>			
#	Señal ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Asignación
1	3033.47	<i>d</i>	$\nu$ C-H ( <i>bt</i> )
2	3011.23	<i>d</i>	$\nu$ C-H ( <i>bt</i> )
3	2956.34	<i>m</i>	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
4	2946.21	<i>d</i>	$\nu$ C-H ( <i>fl</i> )
5	2893.23	<i>d</i>	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
6	1697.57	<i>d</i>	$\nu$ C=O
7	1605.44	<i>m</i>	$\nu$ C-C ( <i>bt</i> )
8	1577.49	<i>m</i>	$\nu$ C-C ( <i>bt</i> )
9	1478.17	<i>f</i>	$\nu$ C-C ( <i>aromático</i> )
10	1457.92	<i>f</i>	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ( <i>cz</i> )
11	1447.71	<i>f</i>	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ( <i>fl</i> )
12	1368.24	<i>f</i>	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ( <i>cz</i> )
13	1341.24	<i>f</i>	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ( <i>fl</i> )
14	1339.8	<i>f</i>	$\nu$ C-C ( <i>fl</i> )
15	1328.23	<i>f</i>	$\nu$ C-N ( <i>aromático</i> )
16	1230.84	<i>f</i>	$\nu$ C-N ( <i>alifático</i> )
17	1187.45	<i>M</i>	$\delta_{\text{dp}}\text{C-H}$ ( <i>bt</i> )
18	1153.22	<i>f</i>	$\nu$ C-C ( <i>alifático</i> )
19	1118.03	<i>f</i>	$\delta_{\text{dp}}\text{C-H}$ ( <i>aromático cz</i> )
20	1084.28	<i>M</i>	$\delta_{\text{dp}}\text{C-H}$ ( <i>aromático cz</i> )
21	1020.16	<i>D</i>	$\delta_{\text{fp}}\text{C-H}$ ( <i>bt</i> )
22	888.06	<i>M</i>	$\delta_{\text{fp}}\text{C-H}$ ( <i>bt</i> )
23	824.42	<i>f</i>	$\delta_{\text{fp}}\text{C-H}$ ( <i>bt</i> )
24	812.85	<i>f</i>	$\delta_{\text{fp}}\text{C-H}$ ( <i>bt</i> )
25	780.06	<i>M</i>	$\delta_{\text{fp}}\text{C-H}$ ( <i>aromático</i> )
26	755.48	<i>M</i>	$\delta_{\text{fp}}\text{C-H}$ ( <i>cz</i> )
27	735.71	<i>f</i>	$\delta_{\text{fp}}\text{C-H}$ ( <i>fl</i> )

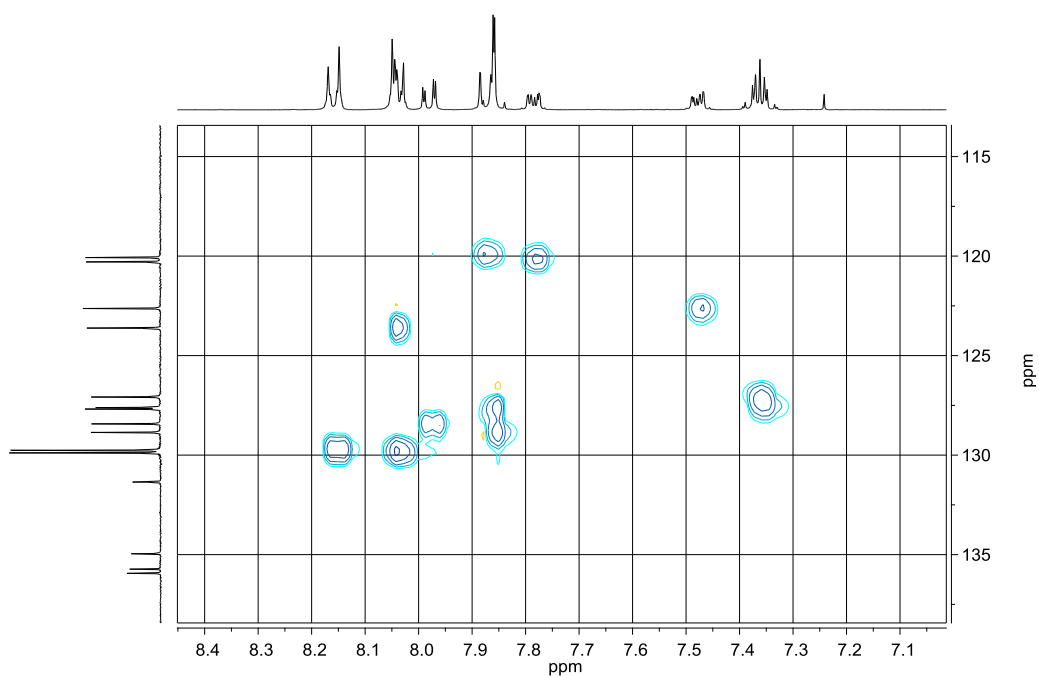
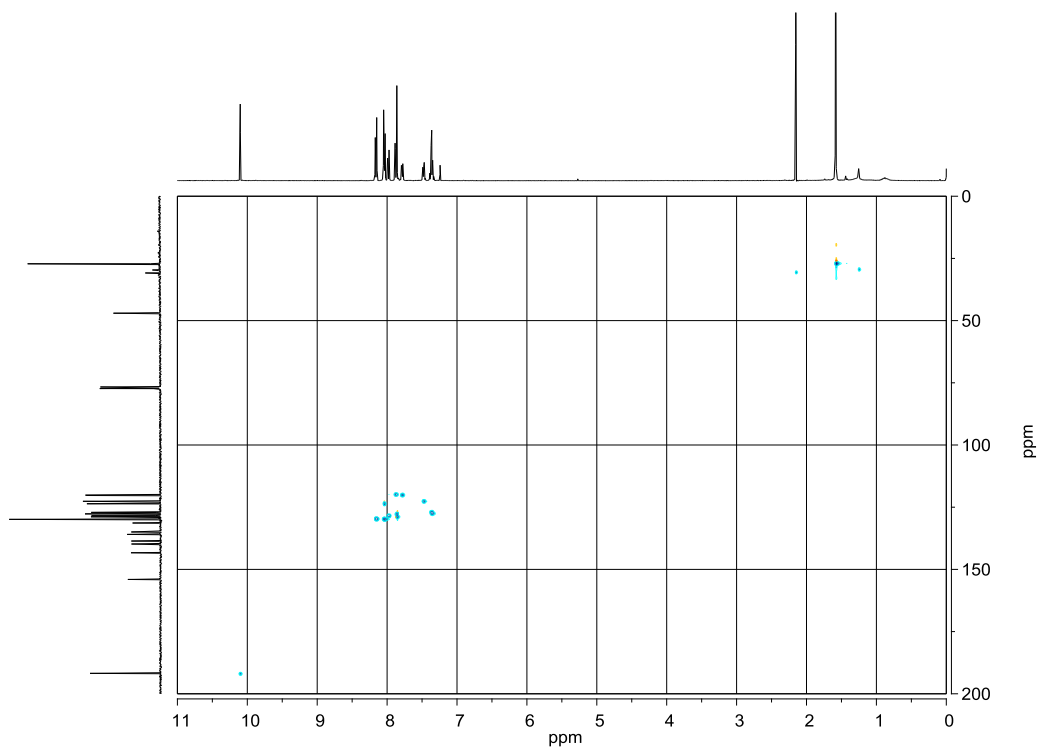
<b>Sistema B</b>			
#	Señal ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Asignación
1	2985.75	<i>d</i>	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ( <i>cz</i> )
2	2955.37	<i>f</i>	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ( <i>fl</i> )
3	1689.82	<i>d</i>	$\nu$ C=O
4	1479.61	<i>f</i>	$\nu$ C-C ( <i>fl</i> )
5	1466.59	<i>f</i>	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ( <i>cz</i> )
6	1447.31	<i>f</i>	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ( <i>fl</i> )
7	1380.78	<i>d</i>	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ( <i>cz</i> )
8	1350.22	<i>d</i>	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ( <i>fl</i> )
9	1336.43	<i>m</i>	$\nu$ C-C ( <i>fl</i> )
10	1321.48	<i>f</i>	$\nu$ C-N ( <i>aromático</i> )
11	1230.84	<i>f</i>	$\nu$ C-N ( <i>alifático</i> )
12	1155.63	<i>f</i>	$\nu$ C-C ( <i>alifático</i> )
13	1126.7	<i>m</i>	$\delta_{\text{dp}}\text{C-H}$ ( <i>cz</i> )
14	1084.28	<i>d</i>	$\delta_{\text{dp}}\text{C-H}$ ( <i>cz</i> )
15	889.5	<i>m</i>	$\delta_{\text{fp}}\text{C-H}$ ( <i>bt</i> )
16	813.81	<i>m</i>	$\delta_{\text{fp}}\text{C-H}$ ( <i>bt</i> )
17	755.96	<i>m</i>	$\delta_{\text{fp}}\text{C-H}$ ( <i>cz</i> )
18	735.23	<i>i</i>	$\delta_{\text{fp}}\text{C-H}$ ( <i>fl</i> )

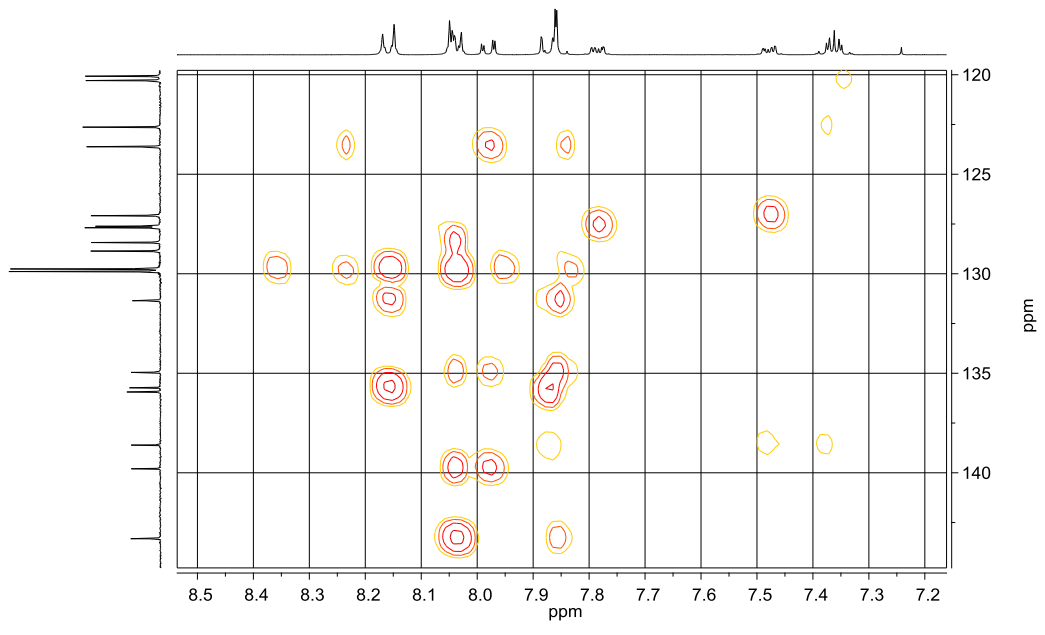
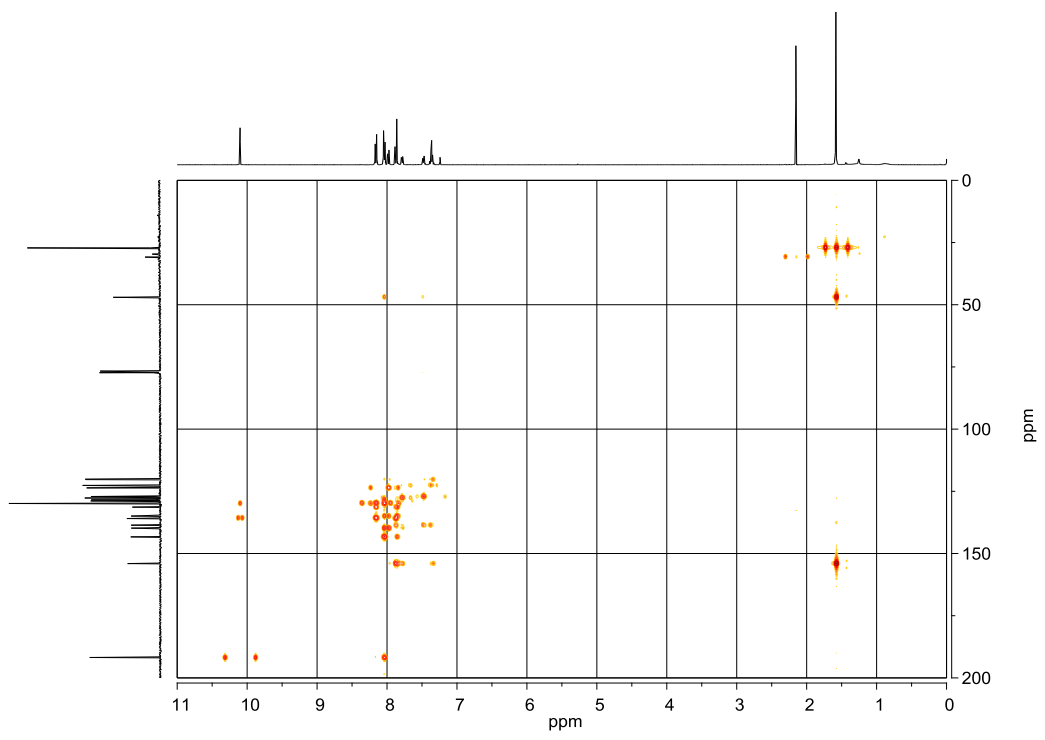
<b>Sistema C</b>			
#	Señal (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
1	3053.72	<i>d</i>	$\nu$ C-H <sub>(bt)</sub>
2	3029.62	<i>d</i>	$\nu$ C-H <sub>(bt)</sub>
3	3002.62	<i>f</i>	$\nu$ C-H <sub>(bt)</sub>
4	2957.3	<i>m</i>	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub> (fl)
5	2925.48	<i>m</i>	$\nu$ C-H (fl)
6	2899.93	<i>m</i>	$\nu$ C-H (fl)
7	2869.55	<i>m</i>	$\nu$ C-H <sub>(Fermi)</sub>
8	2827.13	<i>f</i>	$\nu$ C-H (fl)
9	1698.97	<i>m</i>	$\nu$ C=O
10	1602.55	<i>d</i>	$\nu$ C-C <sub>(bt)</sub>
11	1458.88	<i>m</i>	$\nu$ C-C <sub>(bt)</sub>
12	1447.31	<i>f</i>	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
13	1347.03	<i>f</i>	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
14	1212.04	<i>f</i>	$\delta_{fp}$ C-H <sub>(bt)</sub>
15	1188.9	<i>m</i>	$\delta_{dp}$ C-H <sub>(bt)</sub>
16	1099.7	<i>f</i>	$\delta_{dp}$ C-H <sub>(bt)</sub>
17	1059.69	<i>f</i>	$\delta_{dp}$ C-H (fl)
18	1043.78	<i>f</i>	$\delta_{dp}$ C-H (fl)
19	889.5	<i>m</i>	$\delta_{fp}$ C-H <sub>(bt)</sub>
20	816.22	<i>f</i>	$\delta_{fp}$ C-H <sub>(bt)</sub>
21	737.15	<i>f</i>	$\delta_{fp}$ C-H (fl)

<b>Sistema D</b>			
#	Señal (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
1	2953.44	<i>f</i>	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub> (fl)
2	2949.69	<i>m</i>	$\nu$ C-H (fl)
3	2855.69	<i>m</i>	$\nu$ C-H (fl)
4	2826.65	<i>d</i>	$\nu$ C-H <sub>(Fermi)</sub>
5	1690.3	<i>m</i>	$\nu$ C=O
6	1608.34	<i>d</i>	$\nu$ C-C <sub>(bt)</sub>
7	1539.38	<i>f</i>	$\nu$ C-C <sub>(bt)</sub>
8	1463.7	<i>f</i>	$\nu$ C-C (fl)
9	1421.28	<i>m</i>	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
10	1357.64	<i>m</i>	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
11	1317.14	<i>m</i>	$\nu$ C-C (fl)
12	1189.86	<i>m</i>	$\delta_{dp}$ C-H <sub>(bt)</sub>
13	1111.76	<i>f</i>	$\delta_{dp}$ C-H <sub>(bt)</sub>
14	1054.87	<i>f</i>	$\delta_{dp}$ C-H (fl)
15	889.5	<i>m</i>	$\delta_{fp}$ C-H <sub>(bt)</sub>
16	812.36	<i>f</i>	$\delta_{fp}$ C-H <sub>(bt)</sub>
17	739.08	<i>m</i>	$\delta_{fp}$ C-H (fl)

## 6.3 ESPECTROS RMN

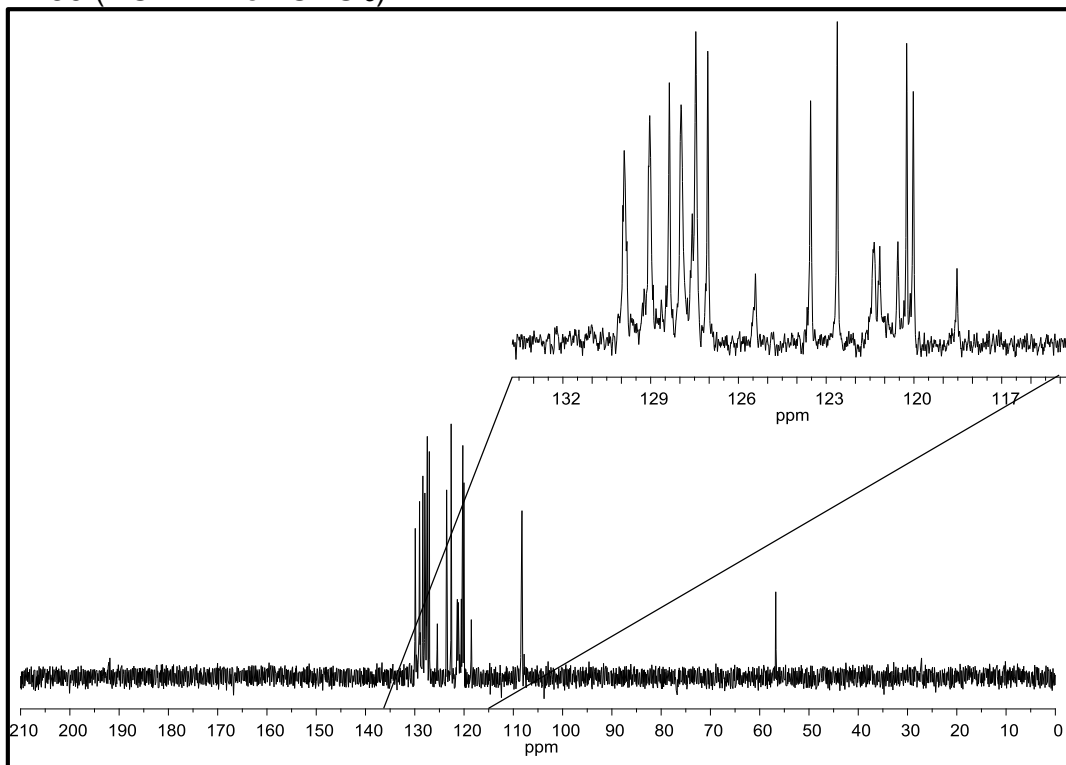
### 6.3.1 Experimentos de RMN 2D ( $^{13}\text{C}$ -RMN en $\text{CDCl}_3$ ), HMBC Y HSQC DE MONÓMERO NFIS



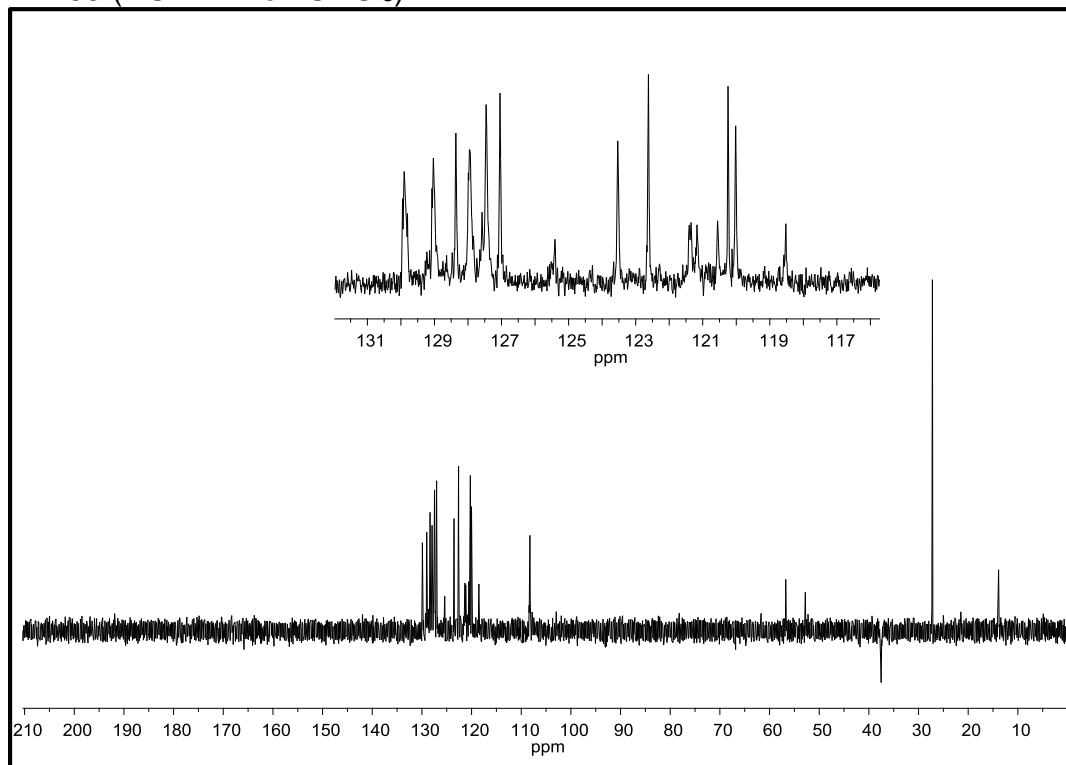


## 6.3.2 ESPECTROS DE RMN POLÍMERO A

DEPT 90 ( $^{13}\text{C}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$ )

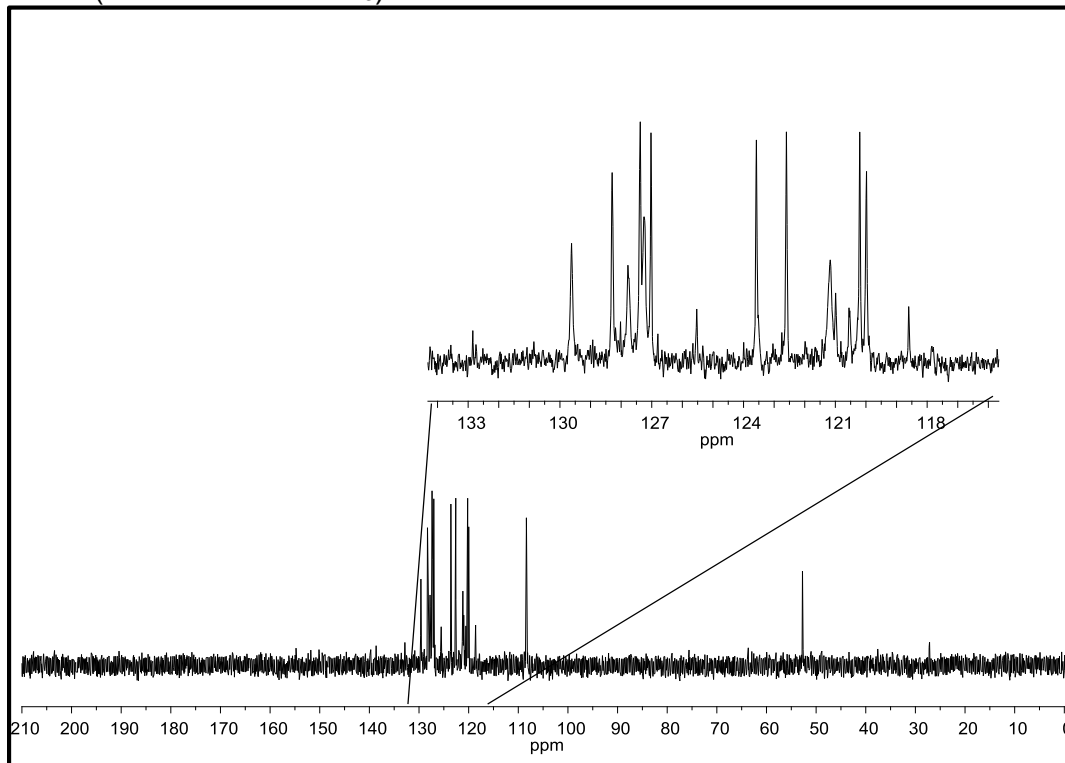


DEPT 135 ( $^{13}\text{C}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$ )

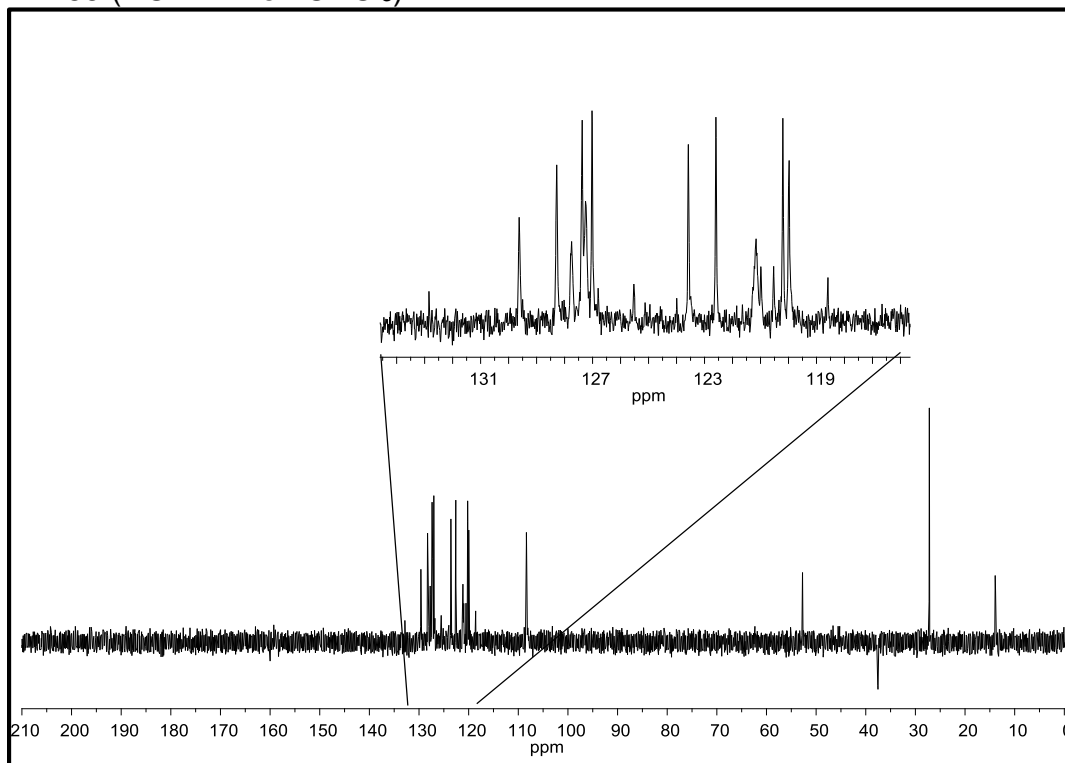


### 6.3.3 ESPECTRO DE RMN DE POLÍMERO B

DEPT 90 ( $^{13}\text{C}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$ )

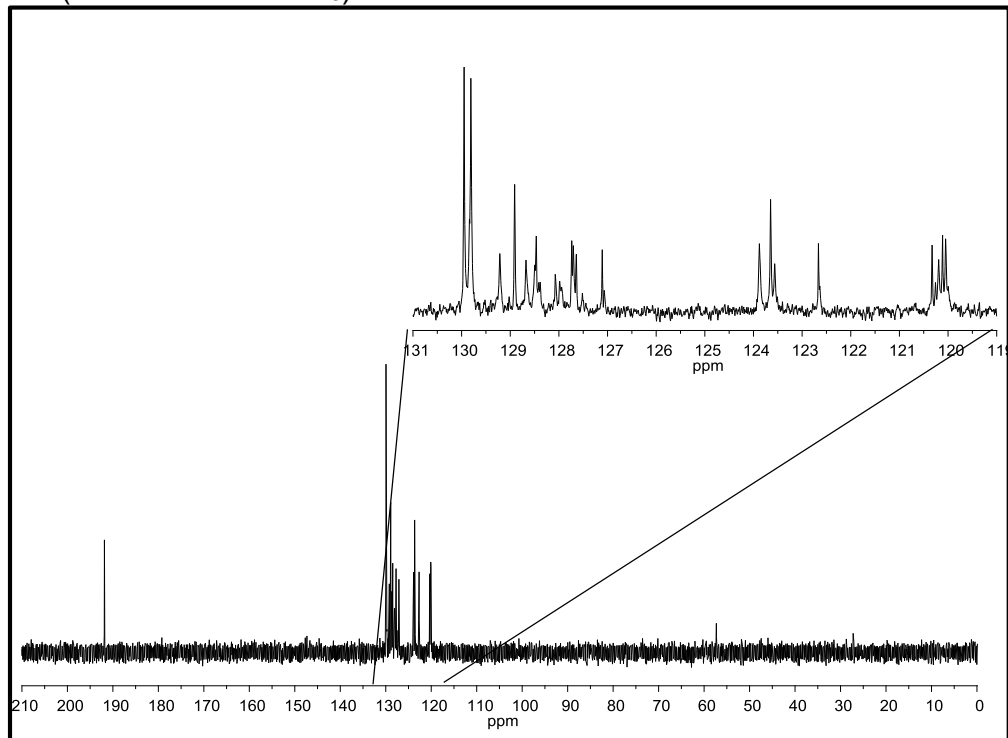


### DEPT 135 ( $^{13}\text{C}$ -RMN en $\text{CDCl}_3$ )

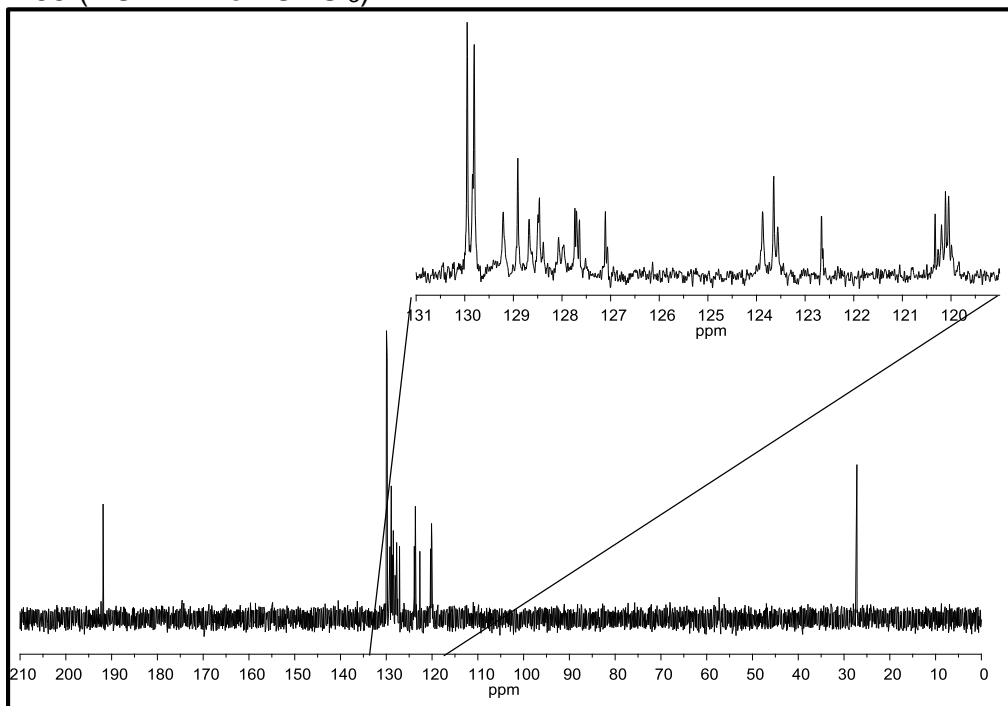


### 6.3.4 ESPECTROS DE RMN DE POLÍMERO C

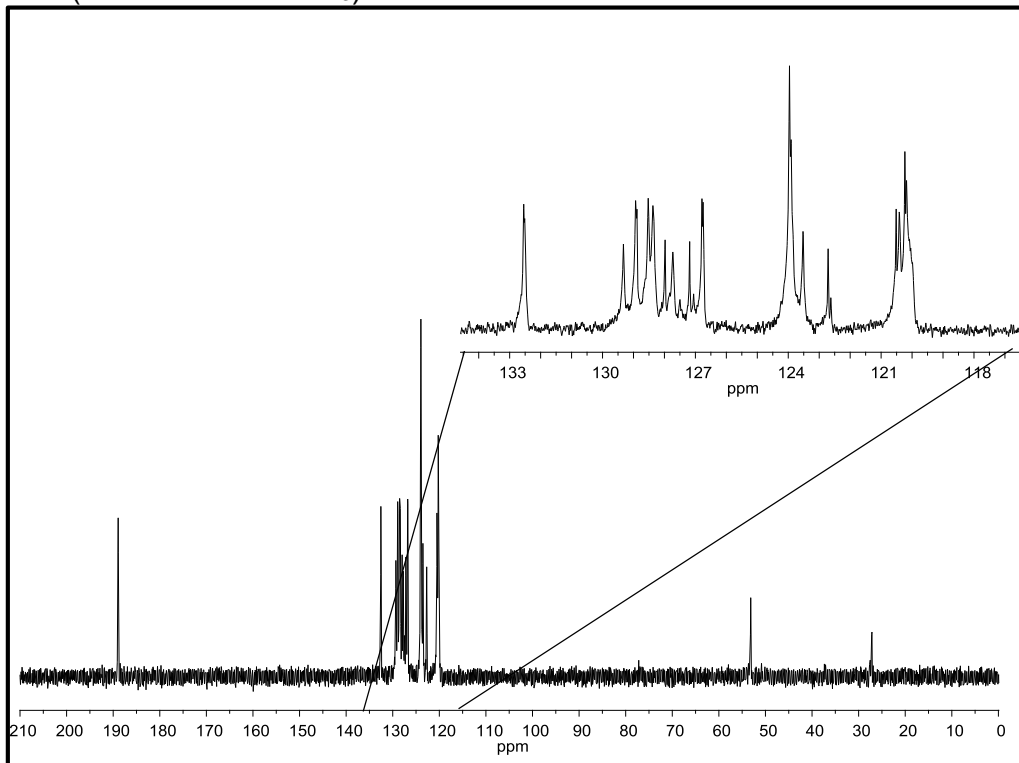
DEPT 90 ( $^{13}\text{C}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$ )



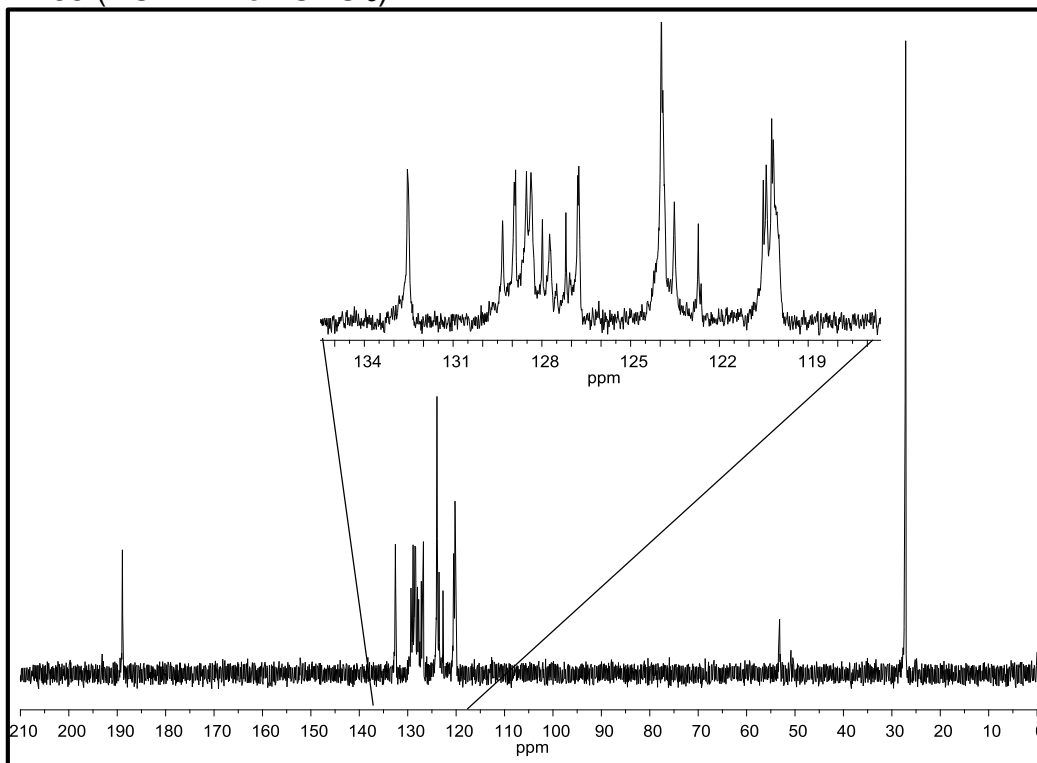
### DEPT 135 ( $^{13}\text{C}$ -RMN en $\text{CDCl}_3$ )



### 6.3.5 ESPECTRO DE RMN DE POLÍMERO D DEPT 90 ( $^{13}\text{C}$ -RMN en $\text{CDCl}_3$ )

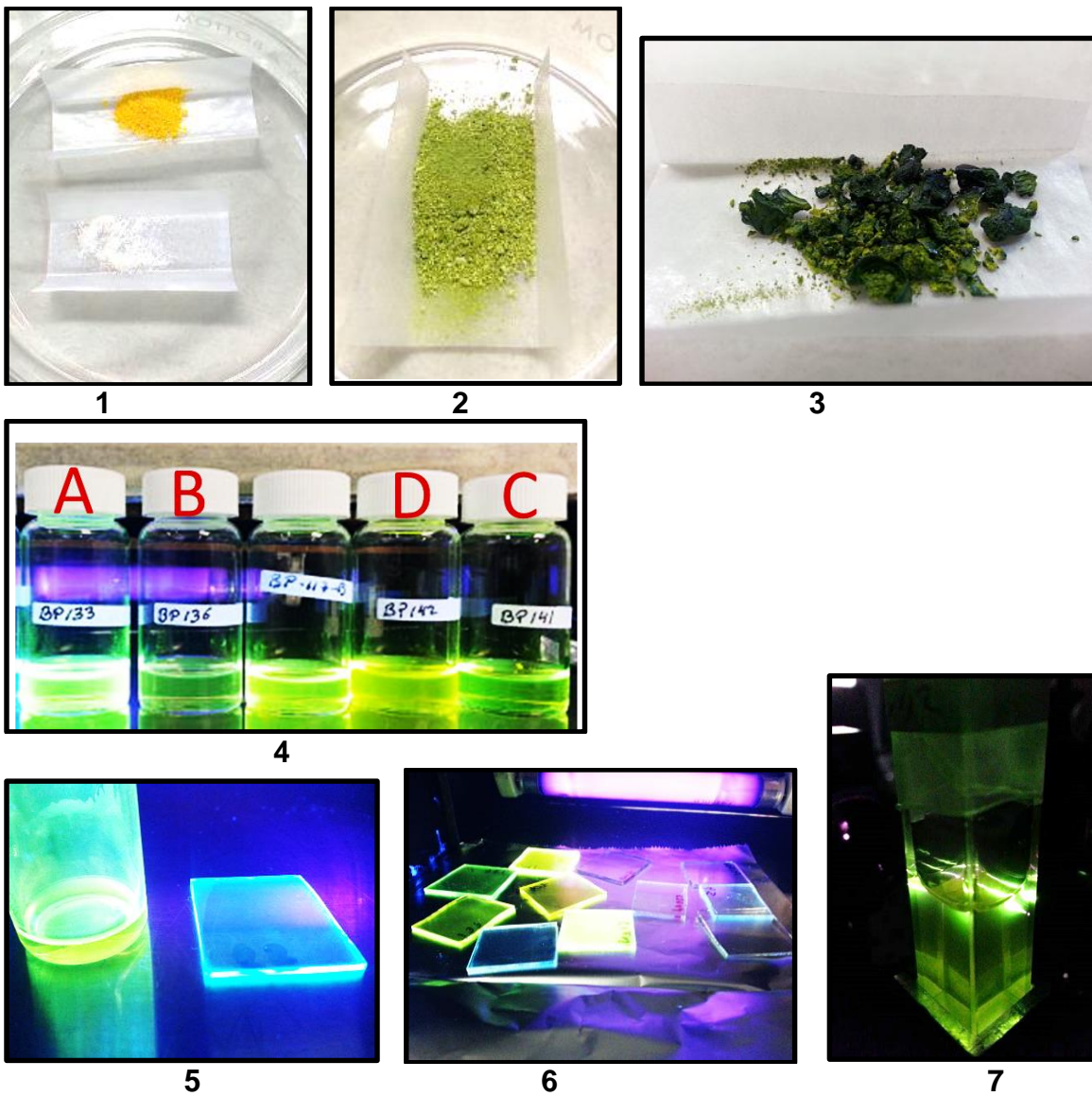


### DEPT 135 ( $^{13}\text{C}$ -RMN en $\text{CDCl}_3$ )





## 6.4 ANEXO DE IMÁGENES



1. Monómeros **NEC** (blanco) y **NF** (amarillo).
2. Polímero **B** soluble.
3. Polímero **C** entrecruzado.
4. Soluciones en  $\text{CHCl}_3$  de los cuatro sistemas bajo la lámpara **UV**.
5. Polímero **A** en solución (izquierda) y en película (derecha)
6. Películas de los sistemas bajo lámpara **UV**.
7. Emisión de luz visible por **TPA** del sistema **A**.

# 6.5 CARTEL PRESENTADO EN EL POLYMAT 2013.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW POLYMERS CONTAINING TRIARYLMETHANE AND TRYPHENYLAMINE FRAGMENTS



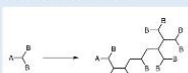
B. Pulido\*, M. G. Zolotukhin  
 Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.  
 q.brunopulido@gmail.com



### INTRODUCTION

Hyperbranched polymers are highly branched macromolecules with three-dimensional dendritic architecture. Due to their physical and chemical properties and potential application in various fields from drug-delivery to coatings, interest in hyperbranched polymers is growing rapidly. There are many reports on the synthesis and characterization of hyperbranched polymers and their various applications such as those in blended components, photosensitive materials, nonlinear optics, and catalysts. Typically, the one-pot synthesis allows for their production in large quantities and their application on an industrial scale.

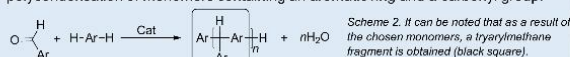
Hyperbranched polymers are typically prepared by polymerization of  $AB_x$ -type monomers. When  $x$  is 2 or greater, polymerization of such monomers gives highly branched polymers as shown in scheme 1.



Scheme 1.  $AB_2$  monomer self-condensation

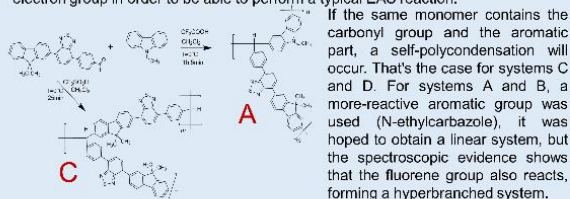
### SYNTHESIS

The method used by our research group consists in the superacid catalyzed polycondensation of monomers containing an aromatic ring and a carbonyl group.



Scheme 2. It can be noted that as a result of the chosen monomers, a triarylmethane fragment is obtained (black square).

Because of the enormous amount of commercial monomers available, this method is particularly flexible and broad. The Ar group can be changed and even ketones instead of aldehydes could be used. The aromatic part must contain a donor electron group in order to be able to perform a typical EAS reaction.



If the same monomer contains the carbonyl group and the aromatic part, a self-polycondensation will occur. That's the case for systems C and D. For systems A and B, a more-reactive aromatic group was used (N-ethylcarbazole), it was hoped to obtain a linear system, but the spectroscopic evidence shows that the fluorene group also reacts, forming a hyperbranched system.

Due to their hole transport properties, triphenylamine polymers are in the most widely used materials in optoelectronics.

The system E is the product of the self-condensation of an  $A_2B_2$  monomer. Statistically, this kind of monomers creates a crosslinked material, however tuning the reaction conditions, a soluble polymer-like material can be obtained.

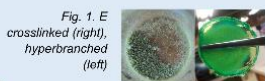


Fig. 1. E crosslinked (right), hyperbranched (left)

### CHARACTERIZATION

The obtained materials were characterized by FT-IR and NMR. The FT-IR spectra for systems A and B shows no signal associate to the carbonyl group. In the case of auto-polycondensation (systems C and D), the carbonyl group decreased to half of its original size, but even at great polymerization grades this signal cannot disappear because the ratio between the two functional groups attached to the monomer is not stoichiometric.

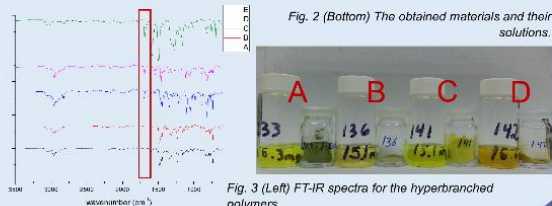


Fig. 3 (Bottom) The obtained materials and their solutions.

### CHARACTERIZATION

The NMR spectra show two important facts, on the one hand the triarylmethane signal can be seen around 5-7ppm, on the other hand the signal due to carbonyl group is around 10-11 ppm, with these two signals the polymerization grade can be followed.

Once the structure was confirmed, the molecular weight distribution was determined by GPC with polystyrene standard (Table 1).

SYSTEM	Mn	Mw	PDI
A	1967	2532	1.35
B	5332	6231	1.17
C	2014	2957	1.46
D	4501	16442	3.65

Table 1. Mw, Mn and PDI values for the hyperbranched materials.

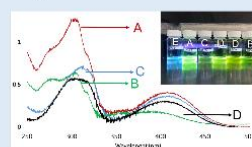


Fig. 5. UV-VIS absorption spectra

SYSTEM	$\phi$	$\sigma$
A	0.20	2.60
B	0.46	2.18
C	0.27	46.07
D	0.35	142.16
E	0.05	53.37

Table 2. Quantum efficiency ( $\phi$ ) and cross-section ( $\sigma$ ) values for the systems under study.

All the materials were tested for thin film formation via spin-coating from chloroform and THF solutions. THF is used for its low biological impact. The films showed good optical quality. Using AFM images the thickness of the films was measured, and it was approximately 40nm.

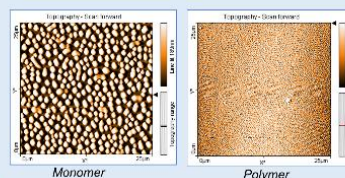


Fig. 8 AFM images obtained from thin films.

### CONCLUSIONS

The super acid catalyzed polyhydroxalkylation reaction is a good method to afford hyperbranched polymers.

The NMR studies demonstrate that fluorene is competing with carbazole during the reaction, giving more than one type of triarylmethane in the polymer structure.

AFM studies showed that the materials obtained are capable of forming homogenous thin films, in comparison with monomers films.

The NLO behavior increases with the molecular weight of the hyperbranched polymers, as it can be seen when systems C and D are compared.

The synthesized materials show promising optical properties for their application in optoelectronic devices.

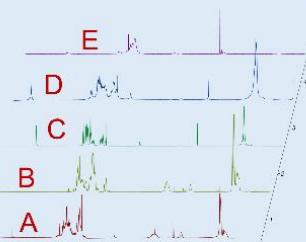


Fig. 4.  $^1H$ -NMR spectra of the systems under study.

For optical characterization, the UV-VIS absorption spectra of the materials solution were obtained, in addition, quantum efficiency was measured (Table 2).

All the systems show TPA (two photon absorption), this phenomena was used to calculate  $\sigma$ , which is a parameter to measure the NLO behavior. For these studies a red laser was used to excite the solution sample, as a consequence of this excitation, the sample emits a high energy green photon, as you can appreciate it in Fig 7.



Fig. 6 (Left) Difference in emission between solution and film of the system E. (Right) Thin films under the UV lamp.

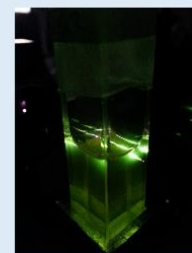


Fig. 7 Fluorescence by two photon absorption (TPA)



## 7. BIBLIOGRAFÍA

---

1. Callister, W. D.; **Fundamentals of Materials Science and Engineering, An integrated approach**, 2° Ed., *Wiley-Interscience*, USA, **2005**.
2. Muller, T.J.J.; Uwe, H.F.; **Functional Organic Materials**, *Wiley-VCH*, Alemania **2007**.
3. Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Nieto, D. R.; Fomine, S.; Morales, S. L.; Zolotukhin, M. G.; Hernandez, M. C. G. *Macromolecules* **2011**, *44*: 194.
4. Hernandez, M. C. G.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S. *Macromolecules* **2010**, *43*: 6968.
5. Kim, Y. H. *J. Pol. Sci, Part A, Pol. Chem.*, **1998**, *36*: 1685.
6. Hawker, C. J.; Wooley, K. L. *Science*, **2005**, *309*: 1200.
7. Odian, G. **Principles of Polymerization**, 4° Ed., *Wiley-Interscience*, USA, **2004**.
8. Kricheldorf, H. **Polycondensation, History and New Results**, *Springer*, Germany **2014**.
9. Matyjaszewski, K.; *Science* **2011**, *333 (6046)*, 1104.
10. Kim, Y. H. *J. Pol. Sci, Part A, Pol. Chem.*, **1998**, *36*: 1685.
11. Flory, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**, *Cornell University Press*, Ithaca, **1953**.
12. Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*: 183.
13. Flory, P. J.; **Principles of Polymer Chemistry**, *Cornell University Press*, Ithaca, **1953**.
14. **Definitions of Terms Relating to Reactions of Polymers and to Functional Polymeric Materials**. Working Group of IUPAC IV.1 Subcommittee of Macromolecular Terminology. Project (1999-042-1-440 (*Previously 410/34/99*)), **2002**.
15. Schattling, P.; Jochum, D.; Theato, P. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*: 8859.
16. Schnabel, W.; **Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications**, *Wiley-VCH*, Alemania **2007**.
17. Aldrich, *ChemFiles* **4 (2004) 4**.

- 
18. Kajzar, F.; Lee, K.S.; Jen, A.K.Y. *Adv. Polym. Sci.*, **2003**, 161: 1.
  19. Pereda, N.; Extebarria, J.; Focia, C.L. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87: 217.
  20. Tidwell, T. T. **Triarylmethyl and Related Radicals**, John Wiley & Sons, **2010**.
  21. Maki, A.; Allendoerfer, R.; Danner, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90: 16.
  22. Shishlov, N. M.; *Russ. Chem. Rev.* **2006**, 75: 863.
  23. Velusamy, M.; Thomas, K. R. J.; Lin, J.T.; Hsu, Y.C.; Ho, K.C. *Org. Lett.* **2005**, 7: 1899.
  24. Amb, C. M.; Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2010**, 22: 724.
  25. Beaujuge, P. M.; Pisula, W.; Tsao, H. N.; Ellinger, S.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 15: 7514.
  26. Birks, J.B.; **Photophysics of Aromatic Molecules**. Wiley-Interscience, **1970**, New York.
  27. Chen, J.; **Fluorene-Based Conjugated Oligomers for Organic Photonics and Electronics**, Springer, *Adv. Polym Sci.*, **2008**.
  28. Scholl, R.; Seer, C.; Weitzenböck, R. *Ber Deutsch Chem Ges*, **1910**, 43: 2202.
  29. Arias, A.C.; MacKenzie, J.D.; Stevenson, R. *Macromolecules*, **2001**, 34: 6005.
  30. Yoonb, K. R.; Byuna, N. M.; Lee, H. S. *Synth. Met.* **2007**, 157: 603.
  31. Kuchanov, S.; Slot, H.; Stroeks, A. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29: 563.
  32. Gutierrez, M. C.; Zolotukhin, M.; Fomine, S. *Macromolecules*, **2010**, 43: 6968.
  33. Chen, W.C.; Jenekhe, S.A. *Macromolecules*, **1995**, 28: 454.
  34. Qingui, Z.; Feng, J.; Liu, K. *Synthetic Metals*, **2006**, 156: 804.
  35. Tidarat, W.; Hisaya, S.; Supawan, T. **2002**, 13: 25.
  36. Klumpp, D. A.; Zhang, Y.; Do, D.; Kartika, R.; *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 336: 128.
  37. Velasco, V.; Zolotukhin, M.; Guzman-Gutierrez, M.; Lopez-Morales S.; Fomine, S.; Carreón-Castro, M.P.; Salmón, M.; Scherf, U. *Macromolecules*, **2008**, 22: 8504.

- 
38. Klumpp, D. A. *Recent. Res. Dev. Organic Chem.*, **2001**, 5: 19.
39. Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *Macromol. Rapid Commun* **2008**, 29: 952.
40. Flory P.J. *Chem Rev*, **1946**, 23: 137.
41. Kono, S.; Sinananwanich, W.; Shibasaki, Y.; Ando, S.; Ueda, M. *Polym. J.* **2007**, 39: 1150.
42. Smet, M.; Schacht, E.; Dehaer; W. *Angew. Chem.*, **2002**, 41: 4547.
43. **SDBS** Web: <http://sdfs.db.aist.go.jp> (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*), (16/03/14).
44. Ter Minassian-Saraga. Thin films including layers: terminology in relation to their preparation and characterization (*IUPAC Recommendations 1994*).
45. Ter Minassian-Saraga, L. Thin films including layers: terminology in relation to their preparation and characterization (*IUPAC Recommendations 1994*).
46. Gaigalas, A. K. **Integrating Sphere Detector**, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2008**, 113: 17.
47. Kobayashi, A. **Absolute Measurements of Photoluminescence Quantum Yields of Organic Compounds Using an Integrating Sphere**, Gunma University, **2010**.
48. Tzu-Chau, L.; Sung-Jae, C; Kyoung-Soo, K.; Xiaopeng, W.; Guang, S.H.; Jacek, S.; Haridas, E.P.; Paras, N.P. **Organics and polymers with high two-photon-activities and their applications**, Springer, Berlin, *Adv. Polym. Sci.* 161: **2003**, 157.
49. Marcel, D. **Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials**, *Chapter 7*, New York, **1998**.
50. Vanelle, P.; Ligeois, C.T.; Meuche, J.; Maldonado, J.; Crozet, M.P. *Heterocycles* **1997**, 45: 955.
51. Sandanayaka, A.S.D.; Matsukawa, K.; Ishi-i, T.; Mataka, S.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem.* **2004**, 108: 19995.
52. Jørgensen, M.; Krebs, F.C. *J. Org. Chem.* **2005**, 70: 6004.
53. Silverstein, Webster & Kiemle, **Spectrometric Identification of Organic Compounds** 7ed, Wiley, EUA, **2005**.

- 
54. Korobkov, V.S.; Zubanova, L.P.; Pesin, V.G.; *Izvestiya VUZ, Fizika*, **1968**, 11: 8.
55. Arasa, M.; Ramis, X.; Salla, M. *Journal of Polymer Science Part. A Polymer Chemistry* Volume **2007**, 45, 11: 2129.
56. Mitchell, T.N.; Costisella, B.; **NMR, From spectra to structure An experimental Approach**, Springer, Germany **2007**.
57. March, J.; **Advance Organic Chemistry Reactions, Mechanism, and Structure**, 3<sup>o</sup> Ed. John Wiley & Sons, **1985**.
58. Guzman-Gutierrez, M.; Nieto, D.; Fomine S.; Morales, S.L.; Zolotukhin, M.G.; Gutierrez-Hernandez, M.C.; Kricheldorf, H.; Wilks, E.S. *Macromolecules*, **2011**, 44: 194.
59. Koltunov, K. Y.; Walspunger, S.; Sommer J. *Catal. Lett.* **2004**. 98: 89.
60. Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym Sci*, **2004**, 29: 183.
61. Kudo, H.; Maruyama, K.; Shindo, S.; Nishikubo, T.; Nishimura, I. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem*, **2006**, 44: 3640.
62. Hawker, C.J.; Lee, R.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113: 4583.
63. Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J. *React. Funct. Polym.* **1995**, 26: 127.
64. Sinananwanich, W.; Higashihara, T.; Ueda, M. *Macromolecules* **2009**, 42: 994.
65. Galina, H.; Lechowicz, J. B.; Walczak, M. *Macromolecules* **2002**, 35: 3253.
66. Kim, Y. H.; Beckerbauer, R. *Macromolecules* **1994**, 27: 1968.
67. Tomalia, D. A. **Dendrimers and Other Dendritic Polymers** *Wiley Series in Polymer Science Series Editor*: **2001**; Vol. 1.
68. Rybak, B. M.; Ornatska, M.; Bergman, K. N.; Genson, K. L.; Tsukruk, V. V.; *Langmuir* **2006**, 22: 1027.
69. Kaganer, V. M.; Mohwald, H.; Dutta, P.; *Modern Physics* **1999**, 71-3: 779.
70. Wang, H.; Li Z.; Jiang, Z.; Liang, Y.; Wang, H.; Qin, J.; Yu, G.; Liu, Y. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, 43: 493.

---

# NOTAS

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---