



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Síntesis y caracterización del compuesto
hiperramificado con anillos de pirrol a partir de
4,4'-diaminodifenildiacetileno y estudio de sus
propiedades morfológicas”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

GUSTAVO MARTÍNEZ CARMONA



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

VOCAL: Profesor: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

SECRETARIO: Profesor: LIOUDMILA FOMINA

1er. SUPLENTE: Profesor: FILIBERTO RIVERA TORRES

2do. SUPLENTE: Profesor: EDUARDO VIVALDO LIMA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO L-E009, DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS

EDIFICIO "E", P. B., INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Lioudmila Fomina

SUSTENTANTE:

Gustavo Martínez Carmona

Agradecimientos

A mi alma mater la Universidad Nacional Autónoma de México por darme uno de sus valiosísimos lugares y enseñarme tantas cosas y otras muchas que no imaginaba.

A mi hermosa Facultad de Química por permitirme cumplir uno de mis sueños que me conllevó a otros.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) por brindarme un espacio para realizar mis experimentos de tesis y por los recursos otorgados para tal fin.

A la Dra. María del Pilar Carreón Castro por su tutoría durante mi servicio social y su gran apoyo.

A la Dra. María del Carmen Gutiérrez Hernández por su asesoramiento en mi servicio social y sus consejos.

A todos mis profesores de la Facultad por sus conocimientos compartidos y brindarme inspiración.

A Anabel por su apoyo y por enseñarme a sobrevivir en el laboratorio de polímeros.

A Jorge Godínez Sánchez por la información de su tesis de doctorado.

Al Ing. Gerardo Cedillo Valverde por sus servicios prestados para la determinación de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por su ayuda en todos mis espectros de infrarrojo y UV visible.

A la QFB Damaris Cabrero Palomino por en análisis térmico de mis compuestos.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por los espectros de difracción de rayos X.

Al Dr. Omar Novelo Peralta por las microfotografías en el Microscopio Electrónico de Barrido.

A mi jurado asignado por su visto bueno, sus comentarios y correcciones para este trabajo.

M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado.

M. en C. Carlos Guzmán de las Casas.

Dr. Filiberto Rivera Torres.

Dr. Eduardo Vivaldo Lima.

A mis compañeros y compañeras del laboratorio de polímeros por su compañía.

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por sus recomendaciones en el laboratorio de polímeros.

A Dios por permitirme estar aquí cada día.

Dedicatorias

A mis padres, por su paciencia, por darme mi vida, por enseñarme a ser perseverante y tantas cosas más, por ser el muro en el que siempre me he apoyado. Gracias, les debo tanto y todo.

A mis hermanos, Janet y Andrés y a mis primos Mayra, Miguel, Osvaldo, Vicky, Pedro, Marcos, Chaba, Hillary, Elena, Juan[†], por estar ahí.

A mi demás familia, por esos momentos para recordar... Y porque me enorgullezco de pertenecer a ella.

A mi preciada tutora la Dra. Liudmila Fomina por todo su apoyo, su paciencia, entusiasmo, consideración, su ayuda, su amistad, su asesoría y su gran disposición para conmigo y este trabajo todo este tiempo.

A mis queridos amigos del CCH Azcapotzalco:

A Yael por escucharme y ser de mis mejores amigas a pesar del tiempo.

A Pina, Elba, Alan, Beto, Gaby (Marcia), Jadza, Poli, Ary, Leonardo, Marco, Mijael, Rafa, Tino, Rosa, Gaby Limón, Karina, Julio, Iván... Por hacer de esa etapa de las mejores y tan maravillosa. Por esos momentos de risas, travesuras, malos ratos, apoyo y experiencias, y porque siguen ahí y porque siguen haciéndome recordar con cariño y nostalgia. Gracias por formar parte de mi vida.

A mis amigos de la Facultad de Química:

A los que considero mis hermanos, por todos esos momentos, porque agradezco haberlos conocido y que me hayan acompañado a lo largo de la carrera, fue extraordinario, gracias: Isai por su singular amistad, generosidad y ayuda en toda la carrera. Stefano por su grandiosa amistad, sus consejos, esas innumerables pláticas y reuniones. Luis Carlos por esas risas y sarcasmos, por ese apoyo, por ser un gran amigo.

A Auriel por esa amistad tan alegre, y sus consejos sinceros.

A Diana T. por ser una amiga muy especial y peculiar.

A Yair, Brenda, Yesica Rosas, Jonathan P., Julio Cesar, Alonso, Diego B., Miri M., Fanny, Rulo, Malinali, Nataly, Isaac, Cindy, Oscar, Dash, Dafne, Ruth, Mike, Lalo Antonio, Roberto, Lalo Reynoso, Benny, Vero, Jaime... Y a mis demás compañeros de toda la carrera. A quienes aprecio mucho por todas esas vivencias dentro y fuera de la fac. Gracias por una etapa maravillosa más.

A la señora María Elena y al señor Oscar por su amistad todos estos años, su ayuda y ese apoyo inigualable.

A Diego N. por tantos años de amistad junto con Diego V. y Julián.

A Abi, Chris, Angie, Chino, Chuby, Lalo por su amistad tan valiosa, los momentos y convivencias.

El tiempo cosa misteriosa, poderosa... Y cuando lo desafías... Peligrosa.

Albus Dumbledore

El destino no hace visitas a domicilio, hay que ir por el

Carlos Ruiz Zafón

Nunca te arrepientas. Si es bueno, es maravilloso. Si es malo, es experiencia.

Victoria Holt

Hay que saber disfrutar de las grandes cosas pero aún más de las pequeñas cosas...

Por mi raza hablará el espíritu

José Vasconcelos

Índice

Lista de abreviaturas	I
Lista de figuras.....	II
Lista de tablas	VII
Resumen	VIII
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Justificación.....	3
1.2 Hipótesis	4
1.3 Objetivos	5
1.3.1 Objetivos generales	5
1.3.2 Objetivos particulares	5
Capítulo 2. Antecedentes.....	6
2.1 Polímeros	7
2.2 Clasificación estructural de los polímeros	7
2.2.1 Arquitectura de la cadena.....	7
2.2.2 Clasificación de los polímeros según su comportamiento térmico.....	8
2.3 Morfología de los polímeros	9
2.3.1 El estado amorfo.....	11
2.3.2 El estado cristalino.....	12
2.3.3 Polímeros semicristalinos	14
2.4 Diacetileno	15
2.5 Materiales diacetilénicos	16
2.6 Síntesis de materiales diacetilénicos.....	16
2.6.1 Reacción de Glaser de acoplamiento oxidativo	16
2.6.2 Reacción de Eglinton y Galbraith.....	17
2.6.3 Reacción de Glaser-Hay.....	17
2.6.4 Ciclización de diacetilenos.....	18
2.6.5 Adición de aminas a diacetilenos y anillos de pirrol.....	18
2.7 Polimerización de acetilenos y diacetilenos	21
2.8 Polímeros dendríticos.....	23
2.8.1 Dendrímeros	26
2.8.2 Polímeros hiperramificados	29

2.9	Materiales semiconductores orgánicos	32
2.9.1	Polímeros conductores	33
2.10	Técnicas de caracterización	34
2.10.1	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	34
2.10.2	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	36
2.10.3	Espectroscopía ultravioleta	37
2.10.4	Difracción de rayos X	40
2.10.5	Análisis térmico	44
2.10.6	Microscopía Electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscope)	45
Capítulo 3. Parte experimental		47
3.1	Reactivos y disolventes	48
3.2	Equipo	48
3.2.1	Espectroscopia de infrarrojo	48
3.2.2	Resonancia Magnética Nuclear	48
3.2.3	Análisis térmico	49
3.2.4	Espectroscopia UV	49
3.2.5	Difracción de rayos X	50
3.2.6	Microscopía Electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electronic Microscope)	50
3.3	Síntesis de 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1)	51
3.3.1	4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1)	53
3.4	Síntesis de 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2)	54
3.4.1	4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2)	55
3.5	Síntesis de 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3)	56
3.5.1	4,4'-diaminodifenildiacetileno (3)	57
3.6	Síntesis del compuesto hiperramificado en posición <i>para</i> (4)	58
3.6.1	<i>Para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4)	59
Capítulo 4. Resultados y discusión		61
4.1	Síntesis del compuesto monomérico	62
4.2	Reacción de protección de grupos funcionales	63
4.3	Reacción de protección de aminas	64
4.3.1	Protección de animas con el grupo <i>tert</i> -butoxicarbonilo (Boc)	64

4.4	Caracterización del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).....	66
4.4.1	Espectroscopia de infrarrojo	66
4.4.2	Resonancia Magnética Nuclear	67
4.4.3	Análisis térmico.....	70
4.5	Reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser-Hay.....	71
4.6	Caracterización del 4,4'-di(N-Boc-Amino)difenildiacetileno (2)	73
4.6.1	Espectroscopia de infrarrojo	73
4.6.2	Resonancia Magnética Nuclear	75
4.6.3	Análisis térmico.....	77
4.7	Reacción de desprotección de aminas.....	78
4.8	Caracterización del 4,4'-diaminodifenildiatetileno (3)	80
4.8.1	Espectroscopia de infrarrojo	80
4.8.2	Resonancia Magnética Nuclear	82
4.8.3	Análisis Térmico	84
4.9	Síntesis del compuesto fenilpirrol hiperramificado en posición <i>para</i> por medio de la reacción de poliadición de los monómeros del tipo AB ₂	85
4.10	Caracterización del <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado	90
4.10.1	Espectroscopía de infrarrojo	90
4.10.2	Resonancia Magnética Nuclear	92
4.10.3	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C CP MAS.....	93
4.10.4	Análisis térmico.....	94
4.10.5	Espectroscopia Ultravioleta visible	95
4.11	Estudio de morfología del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4) 97	
4.11.1	Difracción de rayos X.....	99
4.11.2	Microscopía Electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscope)	102
	Capítulo 5. Conclusiones.....	114
	Bibliografía.....	117
	Capítulo 6. Anexos	124

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Nombre completo
BOC	<i>Tert</i> -butoxicarbonilo
(BOC) ₂ ^o	Di- <i>tert</i> -butildicarbonato
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CuCl (I)	Cloruro de cobre (I)
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
DMSO-d ₆	Dimetil sulfóxido deuterado
EtOH	Etanol
IR	Infrarrojo
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
PA	Poliacetileno
PDA	Polidiacetileno
PTA	Politriacetileno
Ph	Grupo fenilo
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de hidrogeno
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono
RMN ¹³ C CP-MAS	Resonancia Magnética Nuclear de carbono en estado sólido (CP-MAS=Cross Polarization)
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	N, N, 'N, 'N-tetrametiletilendiamina

Lista de figuras

Número de figura	Título	Página
Figura 2.1	Tipos de polímeros según su arquitectura.	8
Figura 2.2	Tipos de polímeros según su comportamiento térmico.	9
Figura 2.3	Modelo del estado cristalino según Flory.	13
Figura 2.4	Sistemas, (a) amorfo, (b) semicristalino y (c) cristalino.	15
Figura 2.5	Tipos de acetilenos según el número de triples enlaces presentes en la molécula.	16
Figura 2.6	Reacción de Glaser.	17
Figura 2.7	Reacción de síntesis de diacetileno de Eglinton y Galbraith.	17
Figura 2.8	Reacción de Glaser-Hay.	18
Figura 2.9	Síntesis de pirrol a partir del furano.	19
Figura 2.10	Reacción de Paal-Knorr para síntesis de pirroles.	19
Figura 2.11	Reacción de formación de pirroles por el método de Reisch-Schulte.	20
Figura 2.12	Síntesis de compuestos (arriba) y modificación de polímeros realizado por Fomina y colaboradores (abajo).	20
Figura 2.13	Importancia del uso de catalizador en la formación del pirrol.	21
Figura 2.14	Polimerización topoquímica de diacetilenos.	23
Figura 2.15	Polímero hiperramificado.	24
Figura 2.16	Polímero dendro-injertado.	24
Figura 2.17	Dendrón.	25
Figura 2.18	Dendrímero.	25
Figura 2.19	Megámero.	26
Figura 2.20	Diagrama esquemático de la preparación iterativa de dendrímeros.	27
Figura 2.21	Aproximación divergente (de izquierda al centro). Aproximación convergente (de derecha al centro).	28
Figura 2.22	Estructura general de un dendrímero.	29

Figura 2.23	Polímero hiperramificado con sus distintas secciones a partir de un monómero AB ₂ .	31
Figura 2.24	Ciclopoliadición de polímeros hiperramificados a partir de ciclopentadienonidiinos.	32
Figura 2.25	Enlace polar comprimido a), enlace polar estirado b) por efecto de un campo eléctrico, dependiendo de la dirección de este.	35
Figura 2.26	Vibraciones por tensión o estiramiento a) y vibraciones por flexión b).	35
Figura 2.27	Niveles de energía para las posibles transiciones electrónicas.	39
Figura 2.28	Difracción típica de un material cristalino.	43
Figura 2.29	Difracción típica de un material amorfo.	43
Figura 2.30	Señales que emiten el haz de electrones con una muestra.	46
Figura 3.1	Síntesis de 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).	51
Figura 3.2	Síntesis de 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2).	54
Figura 3.3	Síntesis de 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3).	55
Figura 3.4	Síntesis de <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	58
Figura 4.1	Reacción de acoplamiento oxidativo del 4-aminofenilacetileno.	62
Figura 4.2	Reacción de protección del 4-aminofenilacetileno.	64
Figura 4.3	Mecanismo de reacción de protección de aminas con di- <i>tert</i> -butildicarbonato adaptado al 4-aminofenilacetileno.	65
Figura 4.4	Espectro IR del 4-aminofenilacetileno y del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).	66
Figura 4.5	Espectro RMN de ¹ H del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).	68
Figura 4.6	Espectro RMN de ¹³ C del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).	69
Figura 4.7	Termograma DSC del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).	70
Figura 4.8	Síntesis de 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2).	72

Figura 4.9	Mecanismo de reacción de Glaser-Hay propuesto por L. Fomina y colaboradores, adaptado al 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).	72
Figura 4.10	Espectro de IR de los compuestos 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1) y 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2).	73
Figura 4.11	Espectro RMN de ^1H del 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2).	75
Figura 4.12	Espectro RMN de ^{13}C del compuesto 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2)	76
Figura 4.13	Termograma DSC del compuesto 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2).	77
Figura 4.14	Mecanismo de reacción de desprotección de aminas.	78
Figura 4.15	Reacción de obtención del compuesto desprotegido 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3).	79
Figura 4.16	Espectro de IR del compuesto desprotegido 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3).	81
Figura 4.17	Espectro RMN de ^1H del compuesto desprotegido 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3).	82
Figura 4.18	Espectro RMN de ^{13}C del compuesto desprotegido 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3).	83
Figura 4.19	Polimerización térmica de diaminodifenildiacetilenos.	84
Figura 4.20	Termograma DSC del compuesto desprotegido 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3).	85
Figura 4.21	Mecanismo de reacción de formación de pirroles a partir de 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3).	86
Figura 4.22	Representación de un monómero del tipo AB_2 para el 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3).	87
Figura 4.23	Reacción de poliadición para la formación del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	88
Figura 4.24	Espectro de IR del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	91
Figura 4.25	Espectro RMN de ^1H de la parte soluble del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	93
Figura 4.26	Espectro RMN de ^{13}C CP MAS para el compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	94
Figura 4.27	Termograma TGA del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	95

Figura 4.28	Espectro UV-vis del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol-hiperramificado (4).	96
Figura 4.29	Fotomicrografías de una muestra del compuesto (4).	98
Figura 4.30	Fotomicrografía de una muestra de compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4) observada con polarizadores cruzados.	99
Figura 4.31	Espectro de difracción de rayos X del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4) que presenta unos picos de cristalinidad.	100
Figura 4.32	Espectro de difracción de rayos X del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4) que muestra difracción amorfa.	101
Figura 4.33	Región amorfa con ordenamiento peculiar del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4), se observan estructuras en forma cilindros entrecruzados.	104
Figura 4.34	Regiones amorfas con un ordenamiento particular del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	105
Figura 4.35	Regiones amorfas con ordenamiento peculiar, se observa la formación de pequeños círculos del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	106
Figura 4.36	Regiones amorfas con ordenamiento peculiar, se observa la formación de estructuras alargadas conjuntas entre sí del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	107
Figura 4.37	Región amorfa de la placa en donde no se observan más figuras geométricas bien definidas del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	108
Figura 4.38	Microfotografías de cristales con geometrías definidas encontradas en una región de la placa del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	109
Figura 4.39	Ampliación de un cuadrado bien definido encontrado cerca de una zona amorfa en la placa del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	109
Figura 4.40	Ampliación de otro cuadrado un poco irregular lejos de las zonas amorfas del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	110
Figura 4.41	Ampliación de un rectángulo irregular cerca de una zona amorfa del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	110

Figura 4.42	Ampliación de una estructura similar a un triángulo cerca de regiones amorfas del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	111
Figura 4.43	Ampliación de un rectángulo bien definido del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	111
Figura 4.44	Ampliación de otro cuadrado más en una region sin amorfismo alrededor en la placa del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	112
Figura 4.45	Ampliación de un posible rectangulo encimado en una estructura irregular del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	112
Figura 4.46	Microfotografías de geometrías irregulares que forman un cuadrado encima de otros (arriba) y un rectángulo pequeño (abajo) del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	113

Lista de tablas

Número de tabla	Título	Página
Tabla 4.1	Comparación de señales características de IR de 4-aminofenilacetileno y el 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).	67
Tabla 4.2	Comparación de las señales características de IR de 4-(N-Boc-amino) fenilaetileno (1) y de 4,4'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2).	74
Tabla 4.3	Comparación de las señales características de IR de 4,4'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2) y de 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3).	80
Tabla 4.4	Comparación de las señales características de IR del compuesto 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3) y del <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4).	92
Tabla 4.5	Posición angular de los picos de cristalinidad del compuesto hiperramificado en posición <i>para</i> (4).	102

Resumen

El estudio acerca de la síntesis y caracterización de materiales orgánicos con alta conjugación es prácticamente reciente alrededor de las últimas décadas del siglo pasado; estos estudios han mostrado la gran diversidad de propiedades para estos compuestos como semiconducción y óptica no lineal, propiedades que son útiles en el área de la optoelectrónica para el desarrollo de diferentes dispositivos como sensores electroquímicos, baterías, diodos orgánicos emisores de luz (“organic light emission diodes” OLEDs), pantallas planas, etc^{1, 2, 3}.

Otra particularidad de estos materiales es su morfología que va de la mano con las propiedades físicas y químicas de estos y que permite hallar de manera más concreta las aplicaciones que pueden tener en los diferentes campos respecto a su estructura teniendo idea también si lo que tenemos es un material polimérico cristalino o amorfo.

La finalidad de este trabajo fue sintetizar y a su vez caracterizar con mayor profundidad uno de los nuevos compuestos hiperramificados con alta conjugación en posición “*para*” (para-fenilpirrol hiperramificado), el cual exhibe en su esqueleto el anillo de pirrol, el diacetileno y anillos aromáticos. Este polímero hiperramificado se obtuvo a partir de la poliadición de un monómero de tipo AB₂ (diaminodifenildiactileno). El estudio de la morfología de este compuesto es uno de los objetivos particulares de este trabajo para entender más su relación estructura-propiedades.

El monómero de diaminodifenildiactileno se sintetizó a partir del precursor aminofenilactileno en la posición *para* por medio de tres pasos de reacción. En principio se realizó (1) la reacción de protección del grupo amino, posteriormente (2) la reacción de acoplamiento oxidativo (Glaser-Hay) con la cual se obtuvo el diacetileno y finalmente se efectuó (3) la reacción de desprotección del grupo amino.

Así con el monómero del tipo AB₂ que contiene en su estructura el grupo diacetileno en la parte central y los grupos amino como sustituyentes en los extremos se concluyó con la poliadición al polimerizar el compuesto hiperramificado bajo las

condiciones de reacción de Reisch-Schulte. En esta última fase de reacción el diacetileno del monómero reacciona con los grupos terminales amino en presencia de cloruro de cobre (I) como catalizador bajo atmósfera de nitrógeno. Así se consigue la formación de la unidad de pirrol y la polimerización de la estructura hiperramificada.

La caracterización del precursor polimérico y el monómero se realizaron por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y de ^{13}C , espectroscopia de infrarrojo y análisis térmico. A su vez el compuesto hiperramificado también se caracterizó por las técnicas anteriores y además para el estudio de su morfología, se caracterizó por microscopía SEM, rayos X, espectroscopia UV visible.

Capítulo 1.

Introducción

Los polímeros hiperramificados pertenecen a uno de los 5 grupos en lo que se clasifican los polímeros dendríticos: polímeros hiperramificados, polímeros dendroinjertados, dendrones, dendrímeros y megámeros⁴. Este grupo de los polímeros hiperramificados tiene ramificaciones imperfectas, polidispersidad, y sus propiedades no son fácilmente reproducibles pero tienen la ventaja de obtenerse por polimerización directa a partir de monómeros del tipo AB_x en un solo paso de reacción a diferencia de los dendrímeros los cuales se sintetizan en varias etapas de reacción, sus propiedades son fácilmente imitables y se obtienen en cantidades pequeñas y con continuas purificaciones. Los polímeros hiperramificados tienen arquitectura dendrítica tridimensional, forma globular, un gran número de grupos funcionales terminales y ausencia de cadenas entrelazadas^{5, 6, 7}.

Estas macromoléculas poseen características que las dotan de reactividad, adhesión a varias superficies, baja viscosidad de fundido, alta solubilidad; con estas características se tienen mejores aplicaciones para estos compuestos que para sus análogos lineales⁷.

Este trabajo se centra en, si es posible, mejorar las condiciones de síntesis, caracterización más profunda para el estudio de la morfología de uno de los nuevos materiales hiperramificados (para-fenilpirrol hiperramificado) para tener una idea más certera de sus propiedades respecto a su estructura y sus posibles aplicaciones en las áreas de la electrónica, fotónica, óptica no lineal dando más ahínco a la caracterización de su morfología. La síntesis se llevó a cabo por la reacción del diaminodifenidilacetileno para producir la unidad de pirrol, y dando lugar a la formación del polímero hiperramificado en posición *para*.

Previamente J. Godinez y L. Fomina reportaron la síntesis de los compuestos hiperramificados en posiciones *orto*, *meta* y *para* a partir de diacetilenos con aminas aromáticas en presencia de cloruro de cobre (I) con la reacción de poliadición de monómeros del tipo AB_2 para obtener las correspondientes unidades de pirrol en la cadena principal del polímero^{8, 9, 10}.

El estudio de las propiedades y de morfología de este compuesto ayudará a definir qué tan factible es esta ruta de reacción para la síntesis de polímeros hiperramificados y profundizar en el estudio de la relación estructura-propiedades de estos compuestos que contienen 2 importantes unidades en la misma estructura; el diacetileno y el pirrol que tienen aplicaciones en optoelectrónica y en la ciencia de materiales respectivamente^{11, 12}, del igual manera el pirrol se encuentra en moléculas biológicamente activas¹³.

1.1 Justificación

Actualmente no se ha desarrollado una aplicación tecnológica importante en los materiales que contienen diacetilenos ya que estos materiales son fotosensibles y difícilmente procesables, por lo que la modificación de grupos de diacetileno a anillos de pirrol puede ser una alternativa para este tipo de compuestos^{14, 15}.

Los materiales que contienen en su cadena unidades insaturadas con electrones ligados mediante enlaces π , con una longitud de conjugación extensa y asimetría, poseen propiedades ópticas no lineales y de semiconducción^{16, 17, 18, 19}.

Por otra parte se tiene el conocimiento de que los polímeros hiperramificados poseen alta solubilidad, menor viscosidad de fundido y buena estabilidad térmica en comparación con sus análogos lineales, así como bajos pesos moleculares y sus propiedades químicas dependen en gran medida de sus grupos funcionales terminales.

Las estructuras aromáticas como el anillo de benceno y planas con el anillo de pirrol proporcionan a estos materiales estabilidad térmica, cristalinidad y rigidez; tales propiedades se pueden presentar en el compuesto que se sintetizó en este trabajo así como también podría poseer alta resistencia térmica y buenas propiedades mecánicas.

Se han obtenido moléculas con anillos de pirrol a partir de dietinilbencenos sustituidos y un polímero que contiene diacetileno por medio de la reacción de

Reisch-Schulte^{8, 10, 20}. El uso de esta reacción en la polimerización del monómero del tipo AB₂, el cual contiene el grupo terminal amino y un grupo diacetileno central, permitió obtener el compuesto hiperramificado en posición *para* altamente conjugado con unidades de pirrol en su estructura.

Se trabajó en la optimización de algunas condiciones de reacción para el precursor monomérico, el monómero y el compuesto

. Se buscó en qué otros disolventes orgánicos es soluble.

Se realizaron pruebas de espectroscopia de UV visible, caracterizaciones estructurales por microscopía y rayos-X, así como también un análisis térmico de todos los compuestos que anteceden al polímero hiperramificado.

Todo este estudio se basa en obtener información más precisa sobre la relación estructura-propiedades del compuesto hiperramificado que permitiría diseñar nuevos materiales o modificar el que se sintetizó en este trabajo.

1.2 Hipótesis

A partir de un monómero del tipo AB₂; que contiene un grupo funcional aromático (A, diacetileno) y el grupo amino (primario) que puede unirse con dos moléculas (B), se sintetizará un compuesto por medio de la poliadición y bajo las condiciones de reacción de Reisch-Schulte, que producirá un compuesto hiperramificado con anillos de pirrol, el diacetileno y los grupos terminales amino el cual podría tener características morfológicas cristalinas en su estructura.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos generales

Efectuar la síntesis del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado con anillos de pirrol, anillos aromáticos y el diacetileno presentes en su estructura a partir de diaminodifenildiacetileno, por medio de la reacción de poliadición del monómero del tipo AB₂ bajo las condiciones de reacción de Reisch-Schulte; así como el estudio de las propiedades morfológicas del producto.

1.3.2 Objetivos particulares

- a. Sintetizar el compuesto hiperramificado en posición *para* (**4**). La producción del polímero se llevará a cabo siguiendo tres pasos de reacción:
 - Reacción de protección del 4-aminofenilacetileno con el grupo *tert*-butil carbonilo (Boc).
 - Reacción de acoplamiento oxidativo para obtener el diacetileno con los grupos terminales amino protegidos con el grupo Boc.
 - Reacción de desprotección de aminas.
 - Polimerización del compuesto hiperramificado por poliadición bajo las condiciones de Reisch-Schulte.

- b. Caracterizar los precursores monoméricos, el monómero y el compuesto hiperramificado en posición *para* (**4**) por medio de las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (IR), espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y UV-visible (sólo para el compuesto hiperramificado).

- c. Determinar las propiedades morfológicas del polímero hiperramificado en posición *para* (**4**) por medio de la información que nos de su caracterización a través de las técnicas de microscopia SEM y la de rayos X.

Capítulo 2.

Antecedentes

2.1 Polímeros

Un polímero se define como un material constituido por moléculas formadas por unidades que se repiten de una manera más o menos ordenada²¹. Dado el gran tamaño de estas moléculas, reciben el nombre de macromoléculas. Por convención una macromolécula es aquella que tiene una masa molecular igual o mayor a 10000 uma (unidades de masa molecular)²².

2.2 Clasificación estructural de los polímeros^{21, 23}

2.2.1 Arquitectura de la cadena

Según la morfología de la cadena, los polímeros se clasifican en:

- ♣ Polímeros lineales: no existen otras ramas que no sean aquellas correspondientes a los grupos laterales ya presentes en el monómero.
- ♣ Polímeros ramificados: existen cadenas más o menos largas, de constitución idéntica a la cadena principal, que emergen de manera aleatoria de la cadena principal.
- ♣ Polímeros entrecruzados: se pueden considerar como polímeros ramificados en los que las ramificaciones entrelazan las cadenas unas con otras, de manera que todo el conjunto puede concebirse como una sola macromolécula de tamaño ilimitado.
- ♣ Polímeros estrella: son un caso particular de los polímeros ramificados en el que tres o más cadenas emanan de una misma unidad central.
- ♣ Polímeros peine: contienen cadenas laterales de igual o distinta longitud, dispuestas con una cierta regularidad a los largo de la cadena principal.
- ♣ Polímeros escalera: están constituidos por una sucesión regular de ciclos.

También pueden describirse como grupos de dos cadenas entrecruzadas entre sí.

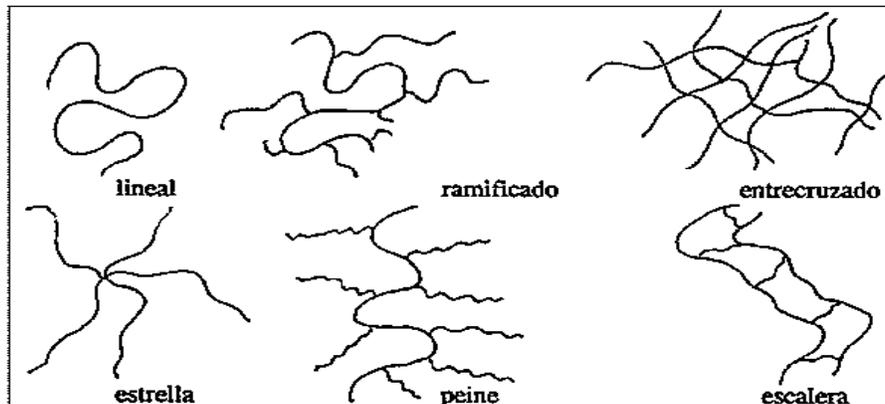


Figura 2.1. Tipos de polímeros según su arquitectura.

2.2.2 Clasificación de los polímeros según su comportamiento térmico

Los polímeros pueden dividirse, según su comportamiento térmico, en tres grandes grupos:

- ♣ **Termoplásticos:** son polímeros que, al someterlos a un calentamiento progresivo, se reblandecen y funden en un proceso que puede ser reversible. Se trata de polímeros lineales o ramificados sin enlaces covalentes intermoleculares. Su moldeo es factible. A su vez, este grupo de polímeros puede dividirse en:
 - ◆ **Amorfos:** son polímeros termoplásticos que no cristalizan debido a que sus irregularidades impiden que una cadena se ordene junto a sus vecinas.
 - ◆ **Semicristalinos:** son polímeros termoplásticos constituidos por moléculas lineales muy irregulares. Presentan zonas, denominadas, cristalinas, donde las moléculas muestran un ordenamiento.
- ♣ **Elastómeros:** son polímeros que presentan una consistencia elástica y gomosa que se pierde a temperaturas muy bajas. Se trata de moléculas reticuladas de malla poco tupida. No son termoconformables ni soldables.
- ♣ **Termoestables:** son polímeros que al calentarlos no funden, sino que se mantienen rígidos y sólidos a temperatura elevada, hasta que se

descomponen por efecto de la energía térmica. Son moléculas reticuladas de malla muy tupida. No son procesables por fundido.

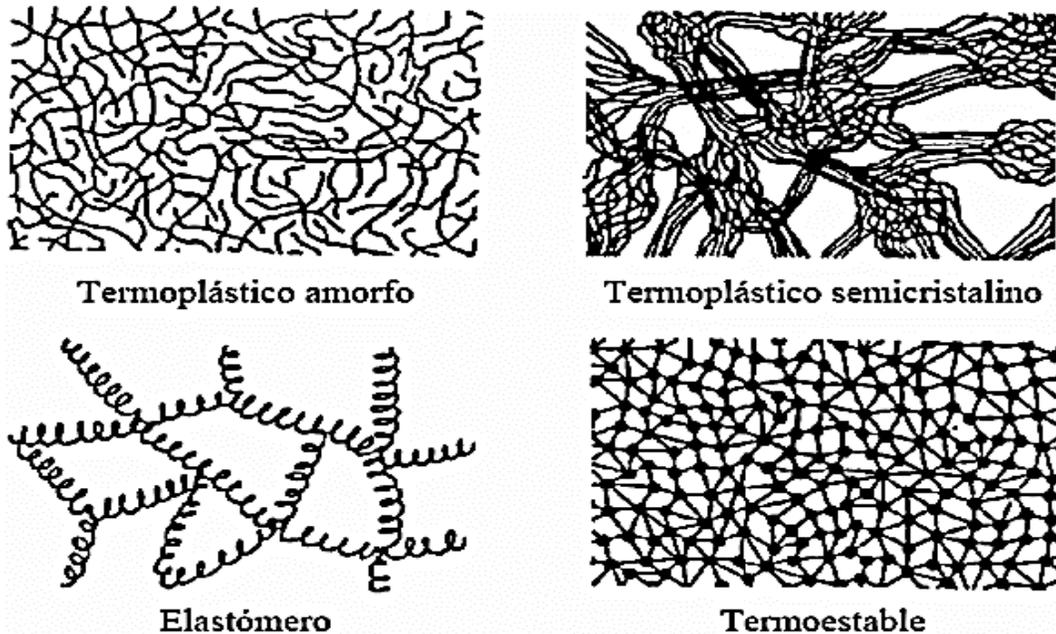


Figura 2.2. Tipos de polímeros según su comportamiento térmico.

2.3 Morfología de los polímeros^{24, 25}

Antes de 1920, los investigadores químicos más punteros no sólo afirmaban que las moléculas no existían, sino que también los productos llamados macromoléculas como las proteínas, los elastómeros y la celulosa no podían existir en forma cristalina. Sin embargo, a principios de los años 20, Haworth utilizando técnicas de difracción de rayos X demostró que la celulosa estirada era un polímero cristalino constituido por unidades repetitivas de celobiosa. En 1925, Katz, colocó una goma de caucho natural estirada en espectrómetro de rayos X y para su sorpresa, comprobó que presentaba un patrón de interferencia típico de una sustancia cristalina.

Los polímeros generalmente poseen estructura amorfa (desordenada) como consecuencia del mecanismo seguido en la polimerización que generalmente es

radicálico. Sin embargo, bien por la composición química del monómero o por el procedimiento seguido en la polimerización -coordinación y en ocasiones aniónico- el estado cristalino también puede existir en los polímeros.

Mientras la cristalinidad en los metales y en las cerámicas implica disposición de átomos e iones, en los polímeros implica la ordenación de moléculas y, por tanto, la complejidad es mayor. La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas de moléculas para producir una disposición atómica ordenada. La estructura cristalina se especifica en términos de celdillas unidad, que ordinariamente son complejas.

Las sustancias moleculares constituidas por pequeñas moléculas (por ejemplo, agua y metano) generalmente son totalmente cristalinas (en estado sólido) o totalmente amorfas (en estado líquido). Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su complejidad, suelen ser parcialmente cristalinas (o semicristalinas) con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo.

En la región amorfa aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, condición muy común debido a las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas que impiden la ordenación de cada segmento de cada cadena. Otros efectos estructurales repercuten en la extensión de la cristalinidad. Las zonas cristalinas son las responsables de la resistencia mecánica y las amorfas están asociadas a la flexibilidad y elasticidad del material.

El grado de cristalinidad de los materiales poliméricos puede variar desde completamente amorfo a casi enteramente cristalino (hasta, aproximadamente, un 95 %). Las muestras metálicas casi siempre son totalmente cristalinas, mientras que las cerámicas son o totalmente cristalinas o totalmente amorfas. Los polímeros semicristalinos tienen analogía con las aleaciones metálicas bifásicas.

Al igual que ocurre en las sustancias de bajo peso molecular, la ordenación que tienen los átomos en las regiones cristalinas de un polímero puede ser determinada mediante la técnica de difracción de rayos X. Sin embargo, debido a que en materiales poliméricos no se pueden conseguir cristales únicos de tamaño

macroscópico, esta determinación resulta bastante más difícil que en el caso de las sustancias de bajo peso molecular. A pesar de ello, las características de la celdilla unidad, tales como el sistema cristalino, sus dimensiones y las posiciones de los átomos en la misma, han sido determinadas para una gran variedad de polímeros. En todos ellos la celdilla unidad no contiene a la molécula completa. Este es un hecho que diferencia a los polímeros de las sustancias de bajo peso molecular.

2.3.1 El estado amorfo

El estado amorfo puede ser alcanzado por agrupación de macromoléculas lineales o ramificadas sin que exista un principio ordenador de la disposición de las cadenas, o bien por estructuras fuertemente reticuladas que suelen poseer una disposición irregular de las cadenas²⁶.

El estado amorfo se caracteriza por una ausencia tanto de orden axial como de orden ecuatorial, no conociéndose con precisión su estructura detallada, ya que dada la ausencia de orden, las técnicas estructurales habituales suministran una información escasa. Los estudios realizados, de carácter preferentemente teórico, suministran modelos conceptuales más o menos capaces de explicar el comportamiento físico de este estado²³.

Los polímeros amorfos no suministran diagramas de difracción de rayos X nítidos, lo cual implica que no contienen regiones ordenadas (en forma cristalina); su estructura se puede considerar como una maraña de regiones sin ordenar (sin orientación precisa)²⁶.

2.3.2 El estado cristalino

El estado cristalino en polímeros es, en realidad, bifásico, coexistiendo la fase cristalina junto con la amorfa, por lo que estos materiales deberían ser denominados como semicristalinos. La relación cuantitativa entre estas dos fases viene expresada por la cristalinidad²¹.

Puesto que los polímeros cristalinos no cristalizan al 100% sino que sólo parcialmente, parece oportuno definir una magnitud que cuantifique la extensión del proceso de cristalización. Las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros son altamente dependientes de su grado de cristalinidad. Este hecho ha llevado a considerar el grado de cristalinidad como un dato fundamental en la caracterización de un material polimérico susceptible de cristalizar.

Los polímeros térmicamente estables se obtienen según dos vías: aumentando su rigidez, o su cristalinidad. Esto se consigue con la inclusión de grupos rígidos y voluminosos (anillos) en la cadena, y también con polímeros estereoregulares. Así se aumenta, además, la temperatura de transición vítrea, con lo que se incrementa su resistencia térmica.

Así, la determinación de la proporción del sólido que es cristalino (su cristalinidad) tiene, a menudo, una considerable importancia práctica, ya que una cristalinidad creciente tiene el efecto útil de mejorar propiedades tales como la resistencia mecánica y la rigidez, la resistencia a la disolución (frente a materiales ácidos por ejemplo) y la estabilidad dimensional (ablandamiento térmico).

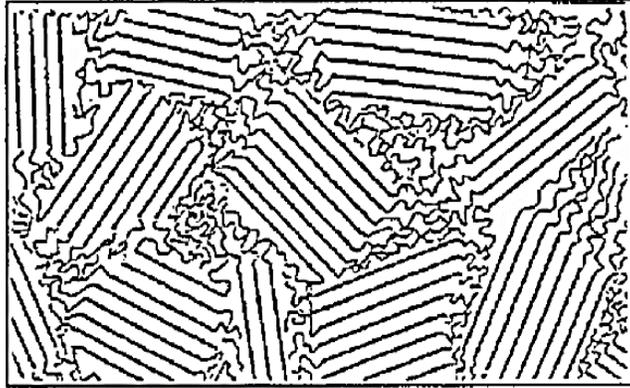


Figura 2.3. Modelo del estado cristalino según Flory.

Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura. Las irregularidades ocasionales, tales como las ramificaciones de la cadena, o la copolimerización de una pequeña cantidad de otro monómero limitan el alcance de la cristalización, pero no evitan que ocurra. Por el contrario, los polímeros no cristalinos típicos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura: polímeros ramificados, polímeros atácticos y copolímeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monoméricos bastante diferentes^{31, 32}.

➤ **Factores determinantes de la cristalinidad²³**

En las condiciones óptimas de cristalización, el grado de cristalinidad de un polímero viene determinado por la constitución de su cadena molecular. En general puede decirse que todo defecto que reduzca la regularidad constitucional de la cadena afecta negativamente a la cristalinidad.

- ♣ **Comonómeros:** la cristalinidad disminuye con la copolimerización, siendo este efecto mayor cuanto más diferentes sean las constituciones de los comonómeros.

- ♣ **Tamaño:** la cristalinidad disminuye con el peso molecular.
- ♣ **Configuración:** la cristalinidad está estrechamente vinculada a la estereorreguridad, hasta el punto de que la ausencia de tacticidad suele ser sinónimo de carácter amorfo.
- ♣ **Ramificaciones:** la presencia de ramas disminuye la cristalinidad, siendo el efecto más pronunciado cuanto más irregulares sean éstas.

2.3.3 Polímeros semicristalinos

La fase cristalina en polímeros semicristalinos se concibe como una continuación ordenada de la fase amorfa, pudiendo formar parte una misma cadena tanto de una zona amorfa como de una zona cristalina.

El estado cristalino de los polímeros se caracteriza por un orden tridimensional de, al menos, una parte de las cadenas e, independientemente de los detalles de la estructura, las moléculas se alinean paralelamente unas con otras, tomándose como principio general que todas las moléculas que tienen una cierta regularidad estructural pueden cristalizar bajo determinadas condiciones de temperatura, presión, tensión o por influencia del medio, adoptando conformaciones totalmente extendidas, o bien alguna de las muchas conformaciones helicoidales conocidas. Los diagramas de rayos X revelan la existencia de una parte cristalina y de otra amorfa, dando lugar a la existencia de un modelo micelar en el que cada molécula participa en regiones amorfas y cristalinas. Posteriormente, se han ido desarrollando diversas teorías acerca de los cristales poliméricos, postulando que estos, están formados por láminas muy finas, en donde las moléculas cristalizan perpendicularmente a las mismas²⁶.

Las propiedades finales de un sistema semicristalino están relacionadas con el grado de cristalización, estructura de los cristalitas laminares, su tamaño y distribución de dichos tamaños, de la región interfacial y amorfa. Estos parámetros estructurales dependen del peso molecular y de la historia térmica impuesta a la muestra²⁶.

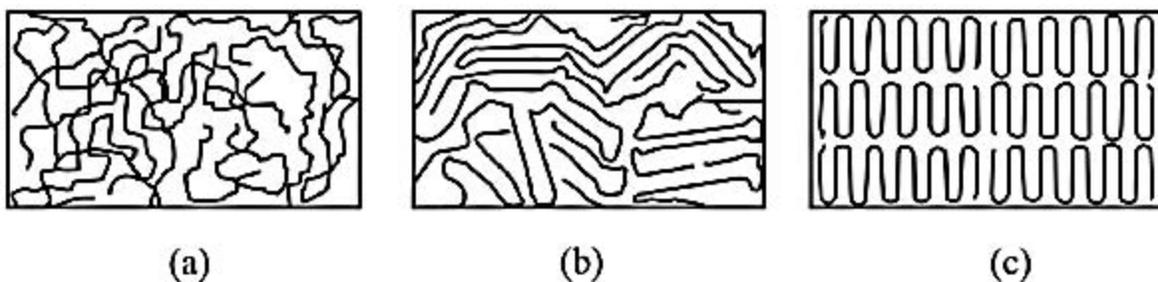


Figura 2.4. Sistemas, (a) amorfo, (b) semicristalino y (c) cristalino.

2.4 Diacetileno

El diacetileno es un reactivo de interés industrial y barato pues existen grandes recursos para la obtención de este material, por lo que le potencial de su aplicación es extenso³². La disponibilidad del diacetileno es alta pues se produce en gran instancia a partir de la pirolisis de hidrocarburos³³.

Con dos átomos de hidrógeno en la molécula, el diacetileno es un apropiado compuesto de síntesis para la producción de moléculas orgánicas más complejas que contienen sistemas de enlaces triples conjugados. El diacetileno es un reactivo ventajoso que concede la preparación de compuestos insaturados como eninos, butadienos, acetilenos y poliinos³⁴. Sus derivados y el diacetileno son excelentes materiales de construcción en la síntesis de compuestos heterocíclicos complejos.

El diacetileno reacciona fácilmente por adición nucleofílica con aminas, alcoholes y tioles. En reacciones con nucleófilos el diacetileno se comporta como una alquino activado con un grupo aceptor, es decir, en estos casos la adición ocurre en el átomo de carbono terminal del enlace acetilénico³³.

El alto grado de insaturación que se asocia a los compuestos diacetilénicos los vuelve interesantes intermediarios para la síntesis de nuevos polímeros conjugados. Los polidiacetilenos suelen exhibir propiedades de óptica no lineal³⁵.

2.5 Materiales diacetilénicos³⁶

La clasificación de los materiales que contienen diacetilenos se puede dividir en dos. Primero por el número de triples enlaces que contienen los acetilenos se subdividen en monoinos, diinos y triinos. Los diinos son los diacetilenos y son moléculas con dos triples enlaces. Estos dobles triples enlaces pueden ser grupos terminales o internos (figura 2.5), mientras que los poliinos tienen más de tres triples enlaces y generalmente se forman de la polimerización de los monómeros que contienen acetilenos.

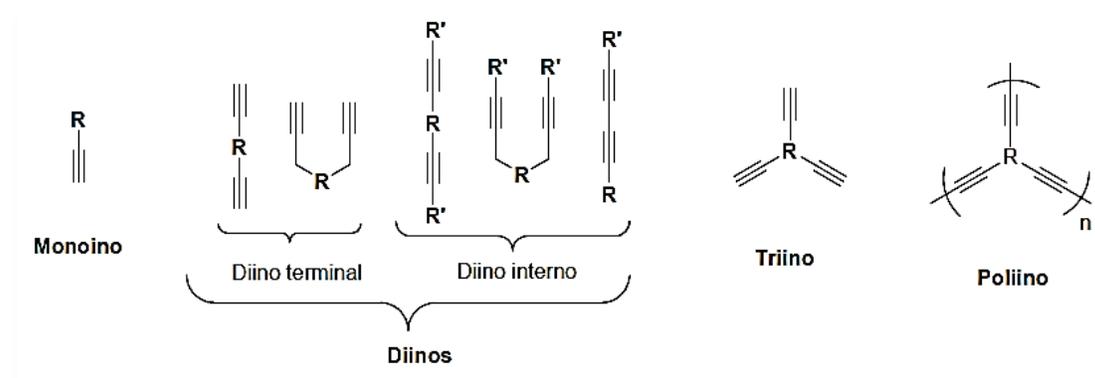


Figura 2.5. Tipos de acetilenos según el número de triples enlaces presentes en la molécula.

2.6 Síntesis de materiales diacetilénicos

La diversidad de aplicaciones del diacetileno permite llevar a cabo múltiples reacciones que lo conllevan en sus productos, entre las cuales están las de adición, iónica, cicloadición, por radicales, etc.

2.6.1 Reacción de Glaser de acoplamiento oxidativo

En el año de 1869 por vez primera se llevó a cabo la síntesis de un derivado del diacetileno por Glaser, que obtuvo difenildiaceitileno por la reacción de fenilacetileno

con cloruro cuproso en solución alcohólica de amoníaco y por la oxidación con aire de fenilacetiluro de cobre (figura 2.6)³³.

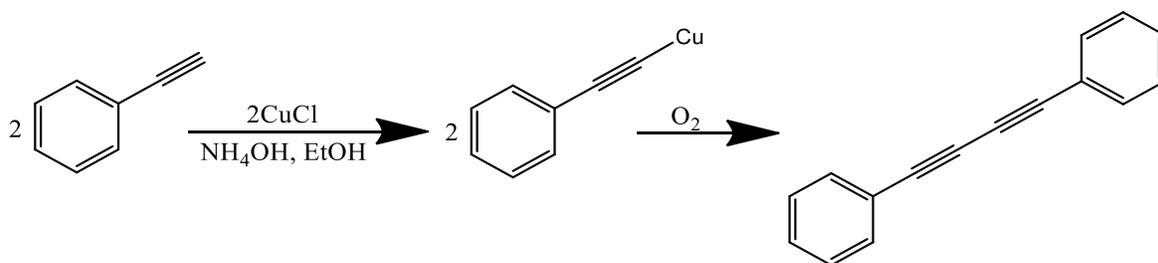


Figura 2.6. Reacción de Glaser.

2.6.2 Reacción de Eglinton y Galbraith

Más adelante Eglinton y Galbraith descubrieron que con una mezcla etanol-piridina en presencia de acetato de cobre (II) se produce también el acoplamiento oxidativo del fenilacetileno (figura 2.7)³⁷.

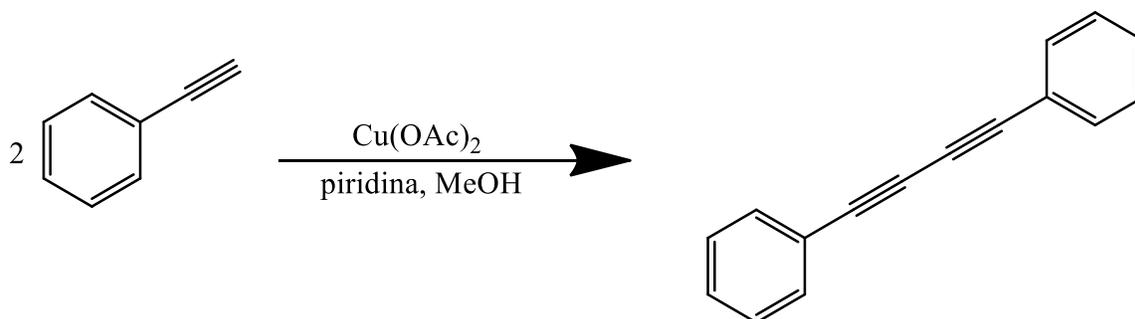


Figura 2.7. Reacción de síntesis de diacetileno de Eglinton y Galbraith.

2.6.3 Reacción de Glaser-Hay

La modificación de Hay es el método más importante para el acoplamiento oxidativo, pues genera oligo y poliacetilenos lineales^{38, 39}. El alquino y cantidades catalíticas de una sal de cobre (I) en presencia de oxígeno se disuelven en N, N, 'N, 'N-tetrametiletilendiamina (TMEDA, agente complejante) y en *o*-diclorobenceno o acetona, generando el diacetileno (figura 2.8).

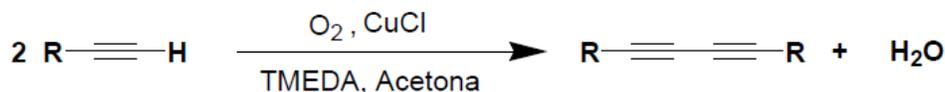


Figura 2.8. Reaccion de Glaser-Hay.

Las reacciones mencionadas generan diacetilenos simétricos (homoacoplamiento). Por otro lado, si se quiere obtener diacetilenos asimétricos (heteroacoplamiento) se utiliza la reacción de Cadiot-Chodkiewics⁴⁰.

2.6.4 Ciclización de diacetilenos

Los compuestos diacetilénicos tienden a reaccionar para formar heterociclos⁴¹. En las últimas décadas se han realizado varios estudios respecto a los reactivos nucleofílicos que ciclizan a los acetilenos y sistemas de reacción para la obtención de estos ciclos a partir de diacetilenos. Esto ha dado lugar a nuevos métodos de síntesis de heterociclos como pirroles, tiofenos, selenofenos, piridinas, pirimidinas y demás compuestos.

2.6.5 Adición de aminas a diacetilenos y anillos de pirrol

La reacción de adición de aminas a compuestos acetilénicos son nucleofílicas o electrofílicas dependiendo de las características químicas del triple enlace. Los enlaces inactivos reaccionan mayoritariamente con los agentes nucleofílicos, preferentemente cuando el triple enlace esta conjugado a otros tres triples enlaces. Las reacciones de adición electrofílicas ocurren especialmente con ayuda de un agente catalítico^{33, 34, 42, 43}.

Hay reportes sobre la formación de ciclos en reacciones de aminas con acetilenos; uno de estos ciclos formados es el anillo de pirrol que es un heterociclo aromático pentagónico.

Por consiguiente se citaran diferentes reacciones que involucran aminas para la obtención de anillos de pirrol que están en la literatura.

2.6.5.1 Síntesis de compuestos con anillos de pirrol y diacetilenos con aminas

El pirrol es obtenido comercialmente de forma directa del alquitrán de hulla o reaccionando en furano con amoniaco sobre un catalizador de alúmina a 400° C⁴⁴ (figura 2.9).

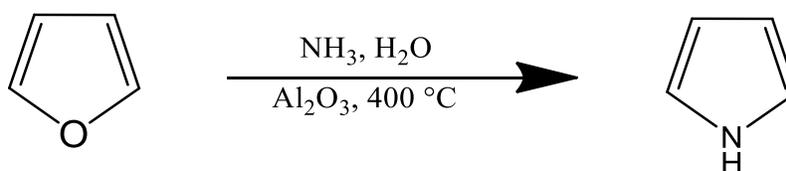


Figura 2.9. Síntesis de pirrol a partir del furano.

El método de Paal-Knorr⁴⁵, es muy empleado para la síntesis de pirroles disustituídos en el cual se obtiene el pirrol a partir de la reacción de 1,4-dicetona con una amina primaria bajo condiciones ácidas (figura 2.10).

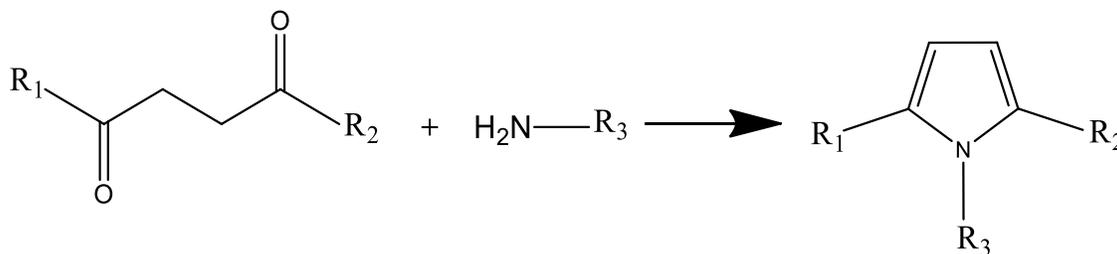


Figura 2.10. Reacción de Paal-Knorr para síntesis de pirroles.

Existen otros métodos de reacción para la obtención de pirroles a través de alquinos, tetrazinas, diazinas, arilcetamidas, entre otras. Particularmente para este trabajo la síntesis de pirroles se centra en la reacción de adición de aminas a diacetilenos que implican su formación.

Reisch y Schulte²⁰ reportaron la reacción de un butadiino sustituido con aminas primarias aromáticas, alifáticas o amoniaco en presencia de cloruro de cobre (figura 2.11) a un rango de temperatura de (140 a 160) °C en un sistema cerrado (autoclave) dónde se produce el pirrol disustituido. Esta reacción puede efectuarse en metanol, etanol, dioxano, dimetilformamida (DMF) o en ausencia de disolvente y es recomendada para 1,3-diinos y aminas líquidas y sólidas.

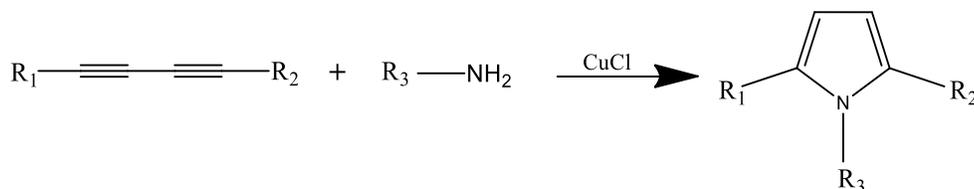


Figura 2.11. Reacción de formación de pirroles por el método de Reisch-Schulte.

Fomina y colaboradores^{9, 10, 14} emplearon la reacción Reisch-Schulte reportando la síntesis de moléculas que contienen pirroles y la modificación de polímeros que contienen diacetilenos para formar anillos de pirrol (figura 2.12) con temperaturas que van de 70° C a 110° C en dioxano y DMF.

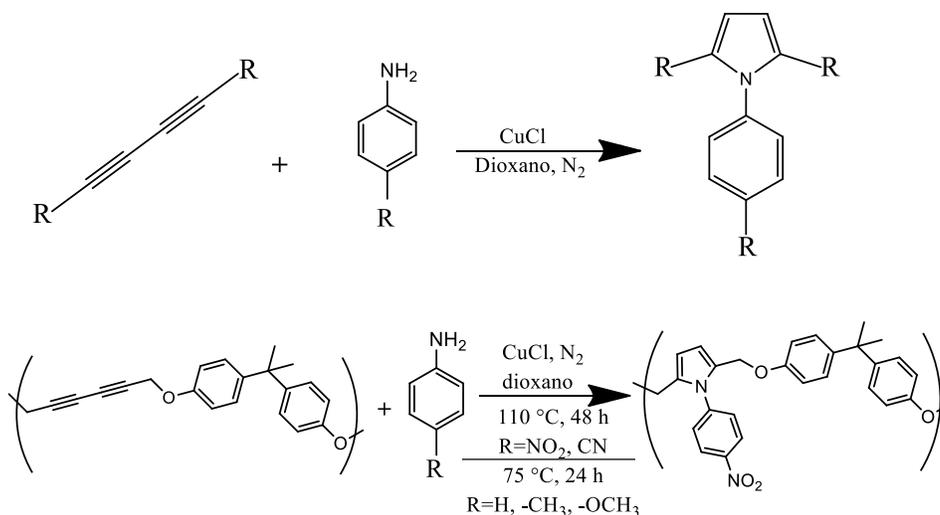


Figura 2.12. Síntesis de compuestos (arriba) y modificación de polímeros realizado por Fomina y colaboradores (abajo).

La reacción no catalítica de difenilbutadiino con benzilamina tiende a la formación de 2,3,6-trifenilpiridina con rendimientos del 50 % al 70 %, mientras que en presencia de CuCl se forma el 1-benzil-2,5-difenilpirrol con un 87 % de rendimiento, por lo que el empleo de CuCl es de suma importancia para la formación del anillo de pirrol (figura 2.13).

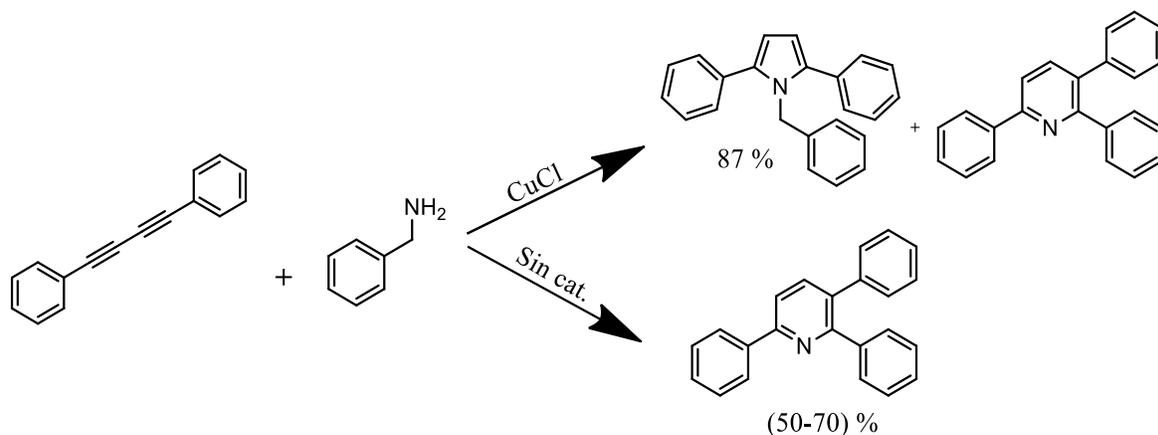


Figura 2.13. Importancia del uso de catalizador en la formación del pirrol.

2.7 Polimerización de acetilenos y diacetilenos

Para el año de 1958, Natta⁴⁶ realizó la polimerización del acetileno; obteniendo un polvo negro, el cual fue totalmente intratable. A principios de 1970 un estudiante del profesor y científico Hideki Shirakawa estaba realizando experimentos de polimerización de etino y por error agregó una cantidad mucho mayor de catalizador del que era necesario. El resultado fue una película flexible y lustrosa que presentaba una gran capacidad para conducir la electricidad con trazas de metal. Desde entonces su maestro y un grupo de científicos se dedicaron a la investigación de este tipo de polímeros “conductores”, recibiendo el Premio Nobel de Química en 2000 los científicos Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger y H. Shirakawa^{47, 48}.

Los monómeros que contienen acetilenos cuando polimerizan resultan con diferentes tipos de arquitecturas (lineal, ramificada, entrecruzada) y dan lugar a poliinos cuando se conserva el triple enlace, polienos cuando el triple enlace desaparece (en lugar de este se forman dobles enlaces) y polímeros con estructuras aromáticas o cíclicas en el que los diacetilenos forman estructuras cíclicas.

Comúnmente se les llama poliacetilenos (PA), polidiacetilenos (PDA), politriacetilenos (PTA), etc., a los polímeros conjugados generados a base de diacetilenos. Estos materiales con aplicaciones amplias en optoelectrónica⁴⁹, también tienen aplicaciones biológicas.

Los polímeros diacetilénicos (PDA) se obtienen polimerizando compuestos diacetilénicos bajo la influencia de calor o radiación^{50, 51}. La polimerización de monómeros acetilénicos es usualmente llevada a cabo a través de sistemas catalíticos de complejos de metales de transición, molibdeno, niobio, tántalo y níquel⁵². Otra estrategia de síntesis ampliamente utilizada es la de acoplamiento C-C de sustratos bifuncionales a través de la reacción de Sonogashira en donde se conserva el triple enlace por acoplamiento oxidativo entre diacetilenos terminales y dialogenuros de arilo⁵³.

Los polímeros que contienen diacetilenos han sido extensamente investigados por sus posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y en óptica no lineal⁵⁴.

Los polímeros que contienen diinos en la cadena principal son propios de entrecruzarse térmicamente o por defecto de la radiación. Wegner descubrió un sistema de polimerización en estado sólido de 1,4-diacetilenos⁵⁵. En este tipo de polimerización los diacetilenos tienden a entrecruzarse por luz UV o por la acción del calor formando redes cristalinas de cadenas conjugadas de doble-simple-triple-simples enlaces. Este tipo de polimerización que ocurre entre diacetilenos se llama topopolimerización (figura 2.14).

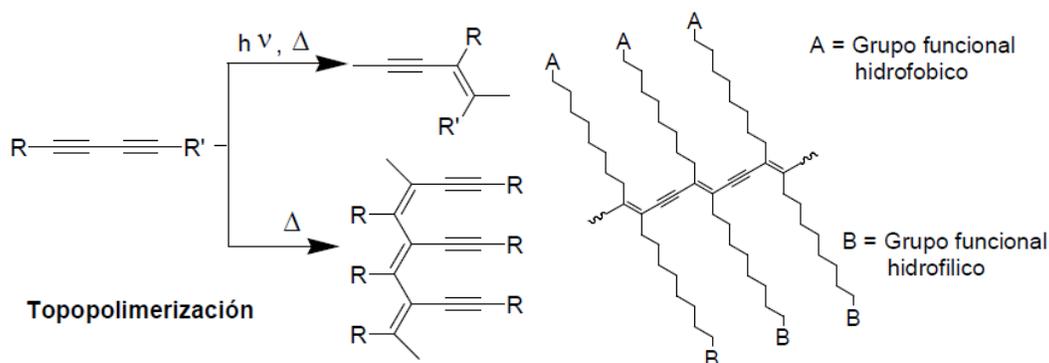


Figura 2.14. Polimerización topoquímica de diacetilenos.

La modificación selectiva de las unidades de diacetileno en un polímero por reacción con aminas es una ruta sintética importante para la obtención de nuevos polímeros, particularmente aquellos que contienen unidades de pirrol; las unidades diacetilénicas presentes en la estructura macromolecular del polímero son sumamente reactivas frente a algunos nucleófilos¹⁰. Esta ruta es una opción para la síntesis de nuevos polímeros que contienen unidades de pirrol y diacetilenos en la cadena principal.

2.8 Polímeros dendríticos

Los polímeros dendríticos son una nueva clase de macromoléculas estructuralmente controladas que representan la cuarta clase de arquitecturas poliméricas. La naturaleza monodispersa de algunos de ellos (los dendrímeros) hace que sean materiales muy interesantes para aplicaciones en nanomedicina y nanotecnología.

Los polímeros dendríticos son conocidos como la cuarta clase de arquitecturas poliméricas y se dividen a su vez en cinco subclases⁴:

(a) Polímeros hiperramificados al azar. Son macromoléculas constituidas por un núcleo que contiene a su alrededor ramificaciones imperfectas.

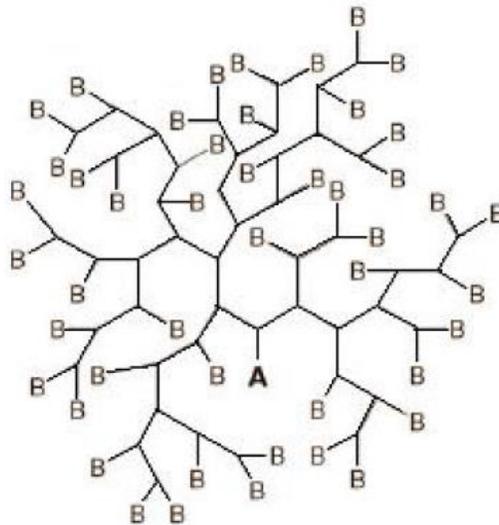


Figura 2.15. Polímero hiperramificado

(b) Polímeros arborecentes (“Dendrigraft”) o estructuras dendríticas injertadas. Macromoléculas con ramificaciones múltiples injertadas en cadenas poliméricas en general lineales.

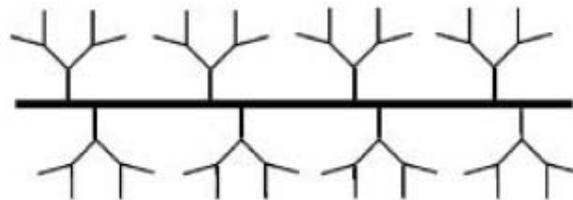


Figura 2.16. Polímero dendro-injectado.

(c) Dendrones. Son secciones dendrímico en forma de cuña monodispersas con múltiples grupos de terminales y una única función reactiva en el punto focal.

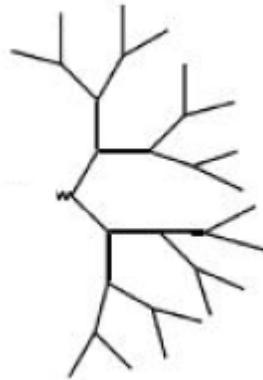


Figura 2.17. Dendrón.

(d) Dendrimeros. Los dendrimeros son macromoléculas poliméricas compuestas de múltiples monómeros perfectamente ramificados radialmente que emanan de un núcleo central.

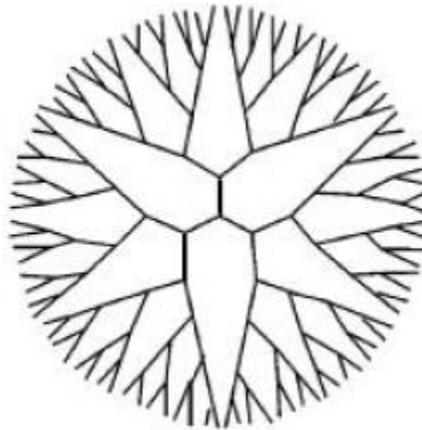


Figura 2.18. Dendrímico.

(e) Tecto-dendrimeros o megámeros. Es una estructura similar a los dendrimeros pero se diferencian por que estos contienen múltiples dendrimeros unidos en la periferia del núcleo en vez de monómeros.

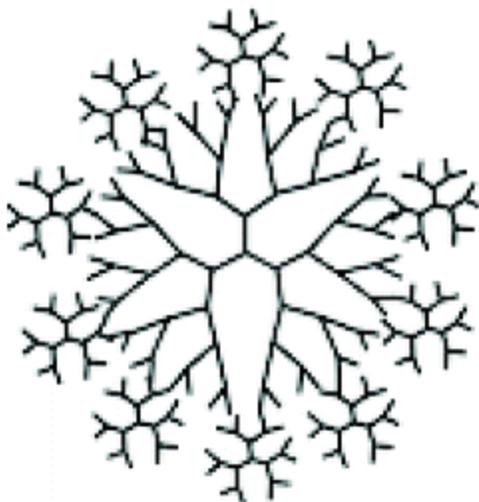


Figura 2.19. Megámero

El término “dendrimer” fue propuesto a principios de 1985 por Tomalia y proviene del término griego “dendra” que significa árbol⁵.

Existen dos tipos de compuestos que presentan unidades de ramificación que se repiten; dendrimeros y polimeros hiperramificados.

2.8.1 Dendrimeros

Una de las clases más sorprendentes de compuestos macromoleculares que las hacen diferentes a los polimeros convencionales, y que han adquirido un gran uso en los últimos años desde un punto de vista sintético, estructural y funcional, han sido los dendrimeros. Los dendrimeros o “moléculas en cascada”, son, idealmente, macromoléculas monodispersas que presentan una estructura con gran ramificación y arquitectura tridimensional así como gran versatilidad para diseñar y modificar los grupos terminales. Un dendrimer puede ser considerado como un compuesto que crece desde un núcleo central en forma de árbol. Por lo tanto, estructuralmente, y a veces sintéticamente, un dendrimer comienza con un núcleo

o raíz multifuncional para dar lugar a un oligómero con un núcleo central y numerosos grupos funcionales en las ramas. De esta forma, se genera la primera generación del dendrímero. Si se realiza una segunda iteración, se produce la unión de nuevas unidades monoméricas a los grupos funcionales existentes en la primera generación del dendrímero, de forma que se obtiene la segunda generación, mayor y mucho más ramificada, del dendrímero. En principio, este proceso iterativo puede realizarse indefinidamente para conducir a una macromolécula tridimensional bien definida (figura 2.20)⁵⁶.

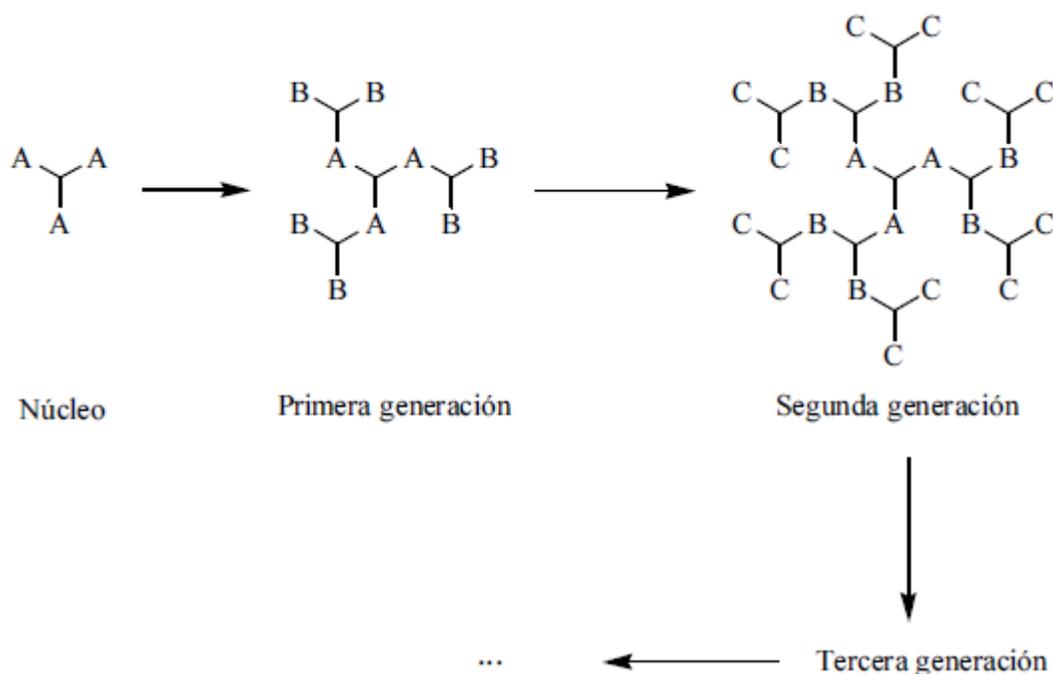


Figura 2.20. Diagrama esquemático de la preparación iterativa de dendrímeros.

2.8.1.1 Síntesis de dendrímeros (método divergente y convergente)⁵⁷

Existen dos estrategias para la síntesis de dendrímeros: la aproximación divergente, en la que el dendrímero se construye desde el núcleo hacia la periferia, y la aproximación convergente, en la que se construyen primero las ramas dendríticas y en el paso final se unen a una molécula o átomo que constituye el núcleo del

dendrímico (figura 2.21). En la aproximación divergente se realizan numerosas reacciones sobre la misma molécula; por lo tanto, cada reacción debe hacerse con gran selectividad y con un elevado rendimiento, para evitar la introducción de errores o defectos. En la aproximación convergente el número de reacciones individuales a realizar en cada etapa sintética es menor, lo que minimiza la aparición de defectos estructurales.

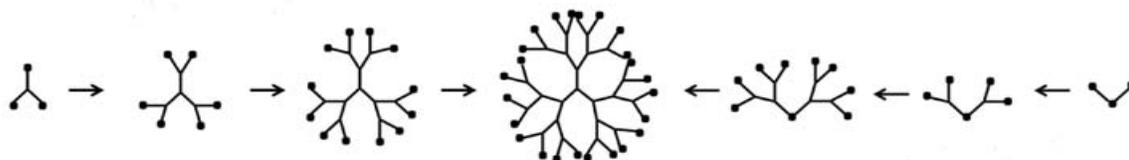


Figura 2.21. Aproximación divergente (de izquierda al centro). Aproximación convergente (de derecha al centro).

En términos de propiedades físicas los dendrímeros son muy variables, dependiendo de la naturaleza de los grupos que los componen y de las interacciones entre ellos. Debido a su estructura tridimensional, las propiedades de los dendrímeros difieren significativamente de las macromoléculas lineales en disolución. Esto presenta ciertas ventajas, como por ejemplo que la viscosidad no aumenta con el peso molecular, replegamiento que reduce su densidad de superficie, el número de grupos funcionales disponibles en la superficie y que la forma adoptada depende en gran medida del disolvente.

Estos nuevos materiales han causado un gran impacto por sus aplicaciones en la química de materiales, biotecnología, biomedicina, química nuclear y computación⁵⁸.

En la figura 2.22 se muestra la estructura típica de un dendrímico.

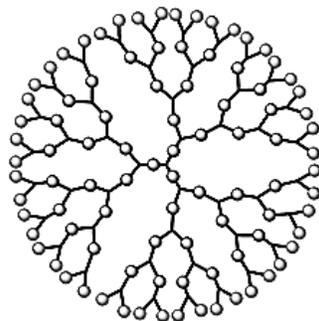


Figura 2.22. Estructura general de un dendrímero.

2.8.2 Polímeros hiperramificados

Los polímeros hiperramificados son macromoléculas menos perfectas que los dendrímeros⁵⁹ pero todavía presentan una arquitectura ampliamente ramificada con multitud de grupos terminales. Normalmente la síntesis de los dendrímeros es laboriosa, compuesta por varios pasos que hay que ir purificando cada vez. Por este motivo los polímeros hiperramificados, con un alto número de grupos funcionales y más bajo costo de producción, son una alternativa prometedora para muchas aplicaciones cuando éstas toleran la imperfección.

Los polímeros hiperramificados son construcciones moleculares que tienen una estructura ramificada, por lo general alrededor de un núcleo. Su estructura carece de simetría: las unidades básicas o los monómeros que han servido para la construcción del polímero hiperramificado pueden ser de naturalezas diferentes y su distribución es irregular. Las ramas del polímero pueden ser también de naturalezas y de longitudes diferentes. El número de unidades básicas, o monómeros, puede diferir en función de las diferentes ramificaciones. Aun siendo asimétricos, los polímeros hiperramificados pueden tener: una estructura extremadamente ramificada, alrededor de un núcleo; capas o generaciones sucesivas de ramificaciones; una capa de cadenas terminales.

Por lo general, los polímeros hiperramificados proceden de la policondensación o poliadición a partir de un monómero AB_x , siendo A y B grupos reactivos susceptibles

de reaccionar juntos, siendo x un número entero superior o igual a 2, si bien pueden plantearse otros procedimientos de preparación. Los polímeros hiperramificados se caracterizan por su grado de polimerización $DP = 1-b$, siendo b el porcentaje de funcionalidades, no terminales, de B que no han reaccionado con un grupo A. Habida cuenta de que la condensación no es sistemática, al contrario que la síntesis de dendrímeros, el grado de polimerización es inferior al 100 %. También existe la polimerización por apertura de anillo y la policiclomerización.

Los polímeros hiperramificados también se obtienen a partir de dos o más monómeros mediante reacciones del tipo: $A_2 + B_3$, $A_2 + BB'_2$, $A_2 + B_2 + BB'_2$, etc.

Los polímeros hiperramificados son generalmente el producto de un procedimiento de polimerización no iterativa a diferencia de los dendrímeros y, por lo tanto, exhiben una arquitectura irregular con algunas terminales sin reaccionar las cuales se pueden presentar a través de toda la estructura, estas estructuras no son monodispersas debido a que se pueden aislar compuestos de diferentes pesos moleculares, solo presentan dos grupos terminales y su crecimiento es lineal y teóricamente puede crecer hasta el infinito, así que para muchas aplicaciones que no requieren perfección estructural, los polímeros hiperramificados pueden sustituir a los dendrímeros^{58, 60}.

2.8.2.1 Polímeros hiperramificados a partir de monómeros AB_x

La obtención del monómero para la síntesis de los polímeros hiperramificados es lo que ocasiona mayores complicaciones debido a que su obtención es por varios pasos de reacción, sin embargo una vez se sintetiza el monómero, la polimerización se puede llevar a cabo en un solo paso de reacción.

La polimerización de monómeros del tipo AB_x es la ruta más común para la obtención de polímeros hiperramificados, como los reportados por Stockmayer⁶¹, Flory²⁷, Kim y Webster⁶², siempre y cuando $x \geq 2$ y el grupo A reaccione sólo con el grupo B de otra molécula, así pues la unión de A con B resulta en la polimerización de monómeros AB_x que produce los polímeros hiperramificados.

La arquitectura de un polímero hiperramificado consta de un punto focal, a partir del cual comienza a formarse el polímero. Los diferentes tipos de unidades o ramas que conforman al polímero hiperramificado son: la unidad lineal, la unidad dendrítica, y la unidad terminal. Como se puede apreciar en la figura 2.23 son estructuras asimétricas, globulares y con los grupos funcionales terminales del tipo B al final de cada rama.

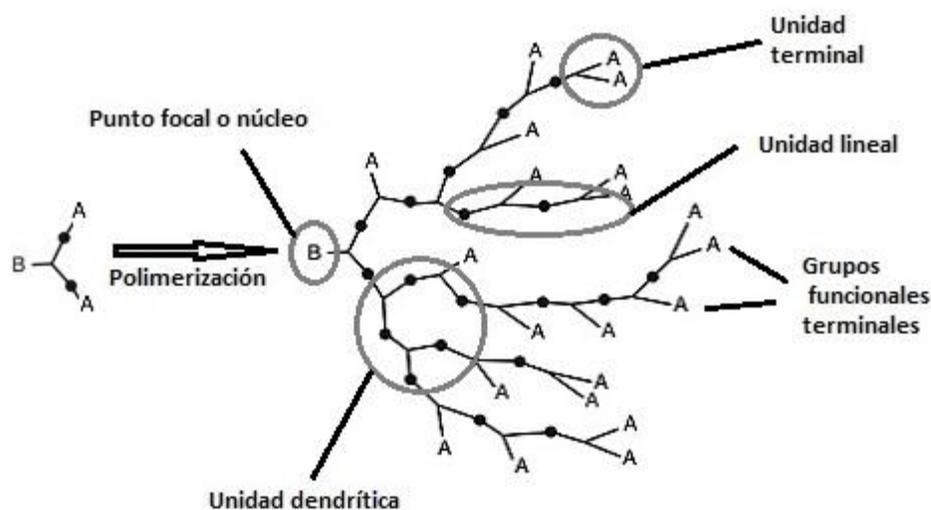


Figura 2.23. Polímero hiperramificado con sus distintas secciones a partir de un monómero AB_2 .

2.8.2.2 Polímeros hiperramificados generados a partir de acetilenos monoméricos del tipo AB_2

Existen diversos reportes en la literatura de la síntesis de polímeros hiperramificados a partir de diacetilenos; debido a lo extenso y detallado de cada una de estas reacciones particularmente para este trabajo se hará énfasis en el método de los monómeros AB_2 . Otros dos métodos son la polimerización del tipo $A_2 + B_3$ y obtención de polímeros hiperramificados con base en diacetilenos a partir de monómeros A_2 y A_3 individualmente.

La ciclopoliadición de ciclopentadienonadiinos es un ejemplo de la obtención de polímeros hiperramificados. En esta reacción el alquino reacciona con una cetona y forma anillos de benceno. De esta manera se obtienen polímeros hiperramificados con anillos de benceno y grupos terminales alquino sustituidos (figura 2.24)⁶³.

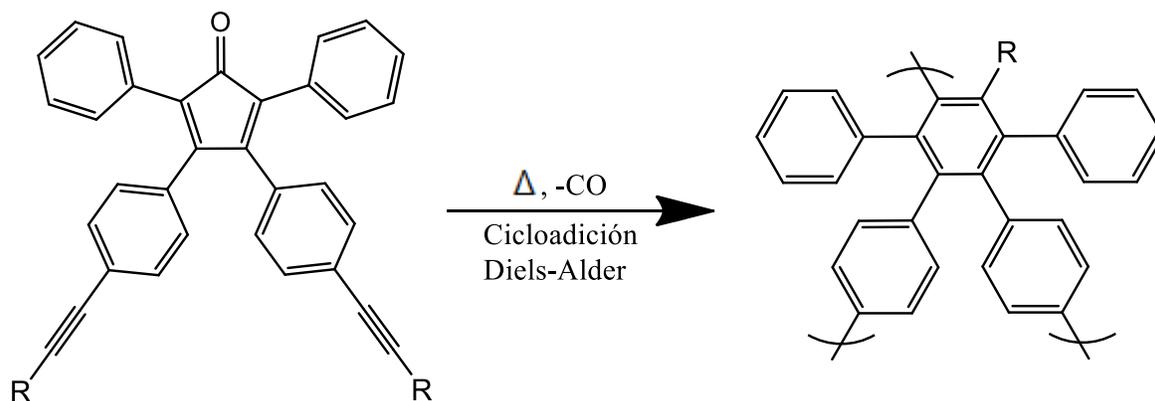


Figura 2.24. Ciclopoliadición de polímeros hiperramificados a partir de ciclopentadienonadiinos.

2.9 Materiales semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos se describen como sólidos que bajo la forma de un cristal o un polímero muestran propiedades parecidas a las de los semiconductores inorgánicos, dichos materiales son utilizados para fabricar dispositivos como transistores, celdas solares, etc⁴⁹.

Todos los conductores y semiconductores orgánicos se encuentran integrados por moléculas que son altamente conjugadas y son ricas en electrones π . La principal razón es que los orbitales π son energicamente accesibles para el transporte eléctrico⁶⁴. Algunos polímeros orgánicos presentan semiconducción en un rango de 10^4 - 10^6 S/cm como en el caso de los metales, como es el caso del *trans*-poliacetileno⁴⁸.

La ventaja que presentan los dispositivos electrónicos basados en compuestos orgánicos reside en que estos materiales combinan las propiedades eléctricas de un semiconductor con las propiedades de procesamiento, bajo costo, diversidad de estructuras, métodos de obtención menos difíciles y flexibilidad característica de los compuestos orgánicos.

Sin embargo, los materiales orgánicos presentan ciertas limitaciones como su tiempo de vida útil, ya que es relativamente bajo en comparación con los materiales inorgánicos.

Los materiales conductores orgánicos se agrupan en tres grandes grupos de acuerdo a su estructura, los cuales son: polímeros, oligómeros π -conjugados y sólidos moleculares.

2.9.1 Polímeros conductores

A principios de la década de 1970 en el laboratorio del Dr. Shirikawa se investigaba la síntesis química del poliacetileno (PA) utilizando los catalizadores Ziegler-Natta. Sin embargo, no fue sino hasta finales de esa misma década, cuando fue tratado dicho poliacetileno en láminas con halógenos, pudiéndose observar un aumento en la conductividad (σ) de dicho material en más de mil millones ($\sigma=10^3$ S/cm) con respecto al material original. A partir de este descubrimiento se desarrolló de manera espectacular, en los años sucesivos, el campo de los polímeros conductores, y se buscaron otros polímeros conjugados de mayor estabilidad que el PA. De esta manera fueron sintetizados el polipirrol, la poliamida y el politiofeno⁶⁵. Actualmente, haciendo uso de la versatilidad de síntesis de los polímeros, se desarrollan nuevas estructuras altamente conjugadas que puedan presentar propiedades eléctricas relevantes⁶⁶.

2.10 Técnicas de caracterización

Para la caracterización de los compuestos sintetizados se aplicaron las técnicas ya conocidas y continuamente utilizadas por el equipo de trabajo del Instituto de Investigaciones en Materiales.

En general, se irradia una muestra por medio de una fuente luminosa, y se mide la cantidad de luz transmitida en varias longitudes de onda mediante un detector. A diferencia de las pruebas químicas, las técnicas espectroscópicas son no destructivas. Algunas técnicas espectroscópicas que se emplean en química orgánica para la determinación de estructuras son:

- a) Espectroscopia de infrarrojo: en esta técnica se logra observar las vibraciones de enlace y facilita evidencia de grupos funcionales que están presentes en el compuesto a estudiar.
- b) Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear: proporciona evidencia de la estructura de los grupos alquilo e indicaciones acerca de los grupos funcionales.
- c) Espectroscopia ultravioleta: da razón sobre las transiciones electrónicas y proporciona información acerca del enlazamiento electrónico de la muestra.

2.10.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Las moléculas orgánicas absorben radiación infrarroja en un intervalo de 10000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} la que es convertida en energía de vibración molecular⁶⁷.

No todas las vibraciones pueden absorber radiación infrarroja. En general si un enlace tiene un momento dipolar, su frecuencia de tensión da lugar a una absorción en el espectro infrarrojo. Ya que un enlace con momento dipolar puede visualizarse como una carga positiva y una carga negativa separadas por un resorte, si se coloca

este enlace en un campo magnético, se estirará o se comprimirá, dependiendo de la dirección del campo (figura 2.25).



Figura 2.25. Enlace polar comprimido a), enlace polar estirado b) por efecto de un campo eléctrico, dependiendo de la dirección de este.

La frecuencia de vibración de tensión es un movimiento tipo resorte de los enlaces y depende de dos cantidades: las masas de los átomos y la rigidez del enlace. Los átomos más pesados vibran más que los ligeros. Los enlaces más fuertes por lo general son más rígidos y necesitan de mayor energía para extenderlos o comprimirlos, por ejemplo los triples enlaces vibran a mayor frecuencia que los enlaces dobles.

Sin embargo aún en moléculas simples los espectros infrarrojos tienen muchas absorciones diferentes y no solo una absorción por cada enlace. Muchas de esas absorciones se originan en las vibraciones de tensión de la molécula como un todo o por vibraciones de flexión (figura 2.26).

En una vibración de flexión las longitudes de los enlaces permanecen constantes pero los ángulos de enlace vibran con respecto a sus valores de equilibrio.



Figura 2.26. Vibraciones por tensión o estiramiento a) y vibraciones por flexión b).

La espectroscopia de infrarrojo es sumamente útil para la identificación de grupos funcionales de un compuesto. Sin embargo esta técnica no proporciona demasiada información respecto al esqueleto de carbonos del compuesto a estudiar; esa información estructural se determina con mayor facilidad por medio de Resonancia Magnética Nuclear.

2.10.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Ésta es la técnica más poderosa para la determinación de la estructura de los compuestos orgánicos, se emplea para el estudio de núcleos de ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P .

Un núcleo con número atómico impar, o con un número de masa impar tiene un spin nuclear que se puede observar en el espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN- ^1H).

Los protones de la sustancia a estudiar se someten a un campo magnético externo, donde se alinean bien en el sentido del campo o en el contrario. Mientras están bajo la influencia del campo magnético los protones se irradian con una frecuencia que pueden absorber (frecuencia de radio), lo que permite cambiar la orientación relativa de su spin nuclear con respecto al campo externo. Si los protones estuvieran aislados, todos absorberían a la misma frecuencia, proporcional al campo.

Los protones de una molécula están parcialmente apantallados por el campo magnético inducido de la nube electrónica que los envuelve, este apantallamiento depende del entorno de cada protón y por lo tanto, los protones de cada molécula, con diferentes entornos, expuestos a una radiofrecuencia constante, absorben la radiación a intensidades de campo distintas. El espectrómetro está diseñado para variar el campo magnético y para hacer un registro de la absorción de energía como una función de intensidad del campo magnético.

La medida de las intensidades de campo, requerida para las resonancias de varios protones de moléculas proporciona dos clases de información importante:

- a) Número de absorciones diferentes (también llamadas señales o bandas) indica cuantos tipos diferentes de protones están presentes.
- b) El grado de apantallamiento mostrado por esas absorciones indica la densidad electrónica de la molécula próxima a cada tipo de protón.
- c) La intensidad de las señales son un indicativo de cuántos protones de cada tipo están presentes.
- d) Los desdoblamientos de las señales dan información sobre los protones próximos.

2.10.3 Espectroscopia ultravioleta

Utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm (energía comprendida entre 286 y 36 Kcal/mol) y su efecto sobre la materia orgánica, es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia.

Debemos tener en cuenta que la obtención de un espectro UV supone en primer lugar disolver la sustancia en un disolvente adecuado, que también absorbería en el UV, por lo que en la práctica la espectroscopía UV se ve limitada a longitudes de onda superiores a 200-220 nm. Debido a ello, como podemos imaginar, no son muchos los grupos funcionales que podremos determinar con la espectroscopía UV, siendo de destacar que todos ellos deben poseer el menos un enlace doble.

En comparación con la espectroscopía de infrarrojo, la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) tiene frecuencias a longitudes de onda más cortas y se da a energías más altas. La energía que se necesita para excitar un electrón de un orbital molecular a otro es correspondiente a las transiciones detectables para el UV-Vis.

Los compuestos que pueden presentar absorciones en UV-Vis son aquellos que contienen enlaces conjugados dobles y triples, y/o electrones no compartidos;

generalmente a medida que un compuesto contenga mayor cantidad de dobles enlaces conjugados, absorberá radiación de mayor longitud de onda.

Hay tres tipos de transiciones electrónicas y las especies absorbentes pueden clasificarse en base a ellas⁶⁸:

- Transiciones que implican electrones π , σ , y n .
- Transiciones que implican electrones d y f .
- Transiciones con electrones de transferencia de carga.

Se enfatizará en las transiciones electrónicas que implican electrones π , σ , y n .

Los electrones sigma (σ), provienen de orbitales moleculares *sigma*, los cuales están asociados a enlaces sencillos, donde su distribución de densidad de carga es rotacionalmente simétrica alrededor del enlace. El doble enlace en una molécula orgánica posee dos tipos de orbitales moleculares, un orbital σ asociado a una par de electrones enlazantes, y un orbital molecular π asociado al otro par. Tanto los orbitales moleculares sigma como los pi se consideran enlazantes y existen sus correspondientes orbitales moleculares antienlazantes σ^* y π^* de mayor energía.

Los electrones denominados n , son aquellos que se encuentran en los compuestos orgánicos y no participan en enlaces, llamados electrones no enlazantes. La energía de los distintos orbitales difiere significativamente, generalmente el nivel de energía de un electrón no enlazante se encuentra entre los de los orbitales enlazantes y antienlazantes π y σ^* .

Hay 4 posibles transiciones electrónicas de acuerdo a lo anteriormente mencionado: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ (figura 2.27).

Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Un electrón de una molécula en un orbital σ enlazante es excitado al correspondiente orbital antienlazante σ^* por absorción de radiación. La energía necesaria para esta transición es grande y corresponde a radiaciones de frecuencias en la región del ultravioleta al vacío.

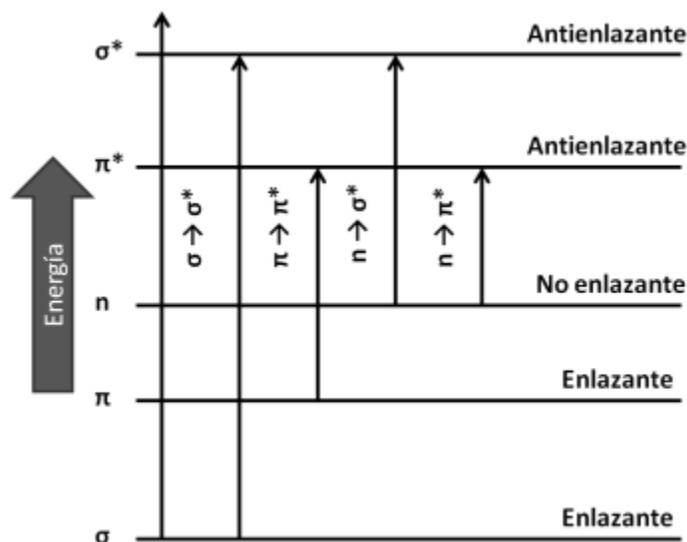


Figura 2.27. Niveles de energía para las posibles transiciones electrónicas.

Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$. Se da en compuestos saturados que contienen átomos con paredes de electrones no enlazantes, requiere menos energía que las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, y se producen por radiación en la región de 150-250 nm, los máximos de absorción para estas transiciones suelen observarse por debajo de los 200 nm pero tienden a desplazarse a longitudes de onda más cortas en presencia de disolventes polares.

Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. La mayoría de las absorciones en compuestos orgánicos se basan en estas transiciones y requieren energías que conducen a picos en la región espectral de 200-700 nm lo que es experimentalmente conveniente.

Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional que suministre electrones π , el polímero sintetizado en el presente trabajo cae dentro de esta clasificación al tener un grupo funcional cromóforo en su estructura como es el diacetileno.

Los cromóforos son el grupo de átomos en una molécula responsables de la absorción de radiación y por lo tanto, es la parte responsable del color de la misma.

Los diacetilenos al ser estructuras conjugadas, presentan una estructura fina y relativamente rígida. El incremento de las triples ligaduras aumenta la conjugación y da lugar a desplazamientos batocrómicos considerables, es decir hacia longitudes de onda más grandes o de menor energía. El interés por este tipo de compuestos además de la generación de sistemas π -conjugados, es la obtención de compuestos con una gran cantidad de diacetilenos en una sola estructura, la obtención de polímeros⁶⁹.

La existencia de un segundo doble enlace conjugado con el anterior o la presencia de un grupo auxocromo (grupos metilo, halógenos, hidroxilo, alcoxi, amino) hace que aumente la λ_{max} de la absorción (efecto batocrómico), también la absorbancia y ϵ (efecto hiperocrómico). En caso de producirse por cualquier circunstancia una disminución de la λ_{max} sería un efecto hipsocrómico, o una disminución de la absorbancia (efecto hipocrómico).

2.10.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X puede proporcionar información detallada de la estructura tridimensional en estado sólido de muestras de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos, consistiendo en la descripción geométrica en términos de distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión, etc.

La difracción de rayos X es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada).

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas

dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción.

La intensidad del haz difractado depende de:

- a) La intensidad y la longitud de onda del haz incidente.
- b) La estructura del cristal, es decir, del arreglo de los átomos en la celda unitaria; arreglo característico que se conoce como “factor de estructura”.
- c) El volumen de los cristales que difractan.
- d) El ángulo de difracción.
- e) La absorción de rayos X por el cristal.
- f) El arreglo experimental utilizado.

Dependiendo de la distribución interna que sostienen los átomos, los sólidos pueden ser clasificados en amorfos, policristalinos, cristalinos y semicristalinos. Los sólidos amorfos no poseen una estructura atómica definida. Los policristalinos están divididos en regiones o gránulos que poseen estructuras propias definidas pero de tamaños y orientaciones irregulares. Los sólidos cristalinos se diferencian porque sus átomos constituyentes se encuentran distribuidos en forma regular a través del cuerpo y los semicristalinos tienen una porción amorfa y una cristalina que pueden estar en proporciones iguales o diferentes⁷⁰.

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Como incluso los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfirieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la

difracción de un haz de rayos X en un cristal viene determinada por la expresión de Bragg, en la que se relaciona la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina⁷¹.

Dicho de otra manera, cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un sólido ordenado regularmente se produce una difracción descrita por la Ley de Bragg.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta)$$

siendo:

- n es un número entero (orden de difracción),
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (ángulo de difracción).

En las figuras 2.28 y 2.29 respectivamente, se muestran los espectros de difracción de rayos X de un compuesto que muestra gran proporción cristalina y uno completamente amorfo.

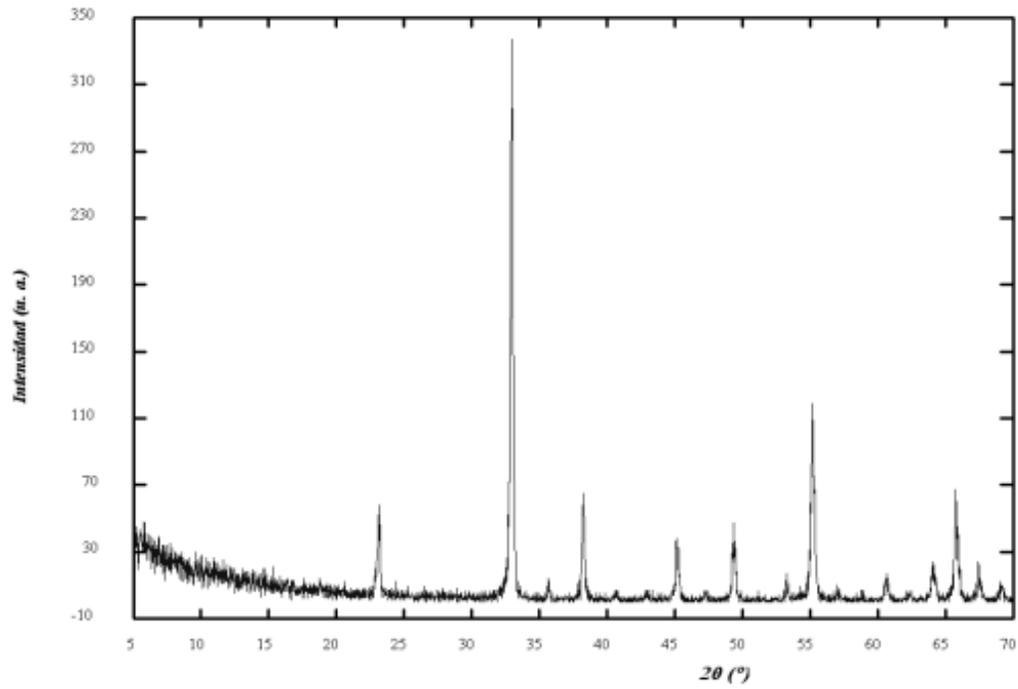


Figura 2.28. Difracción típica de un material cristalino.

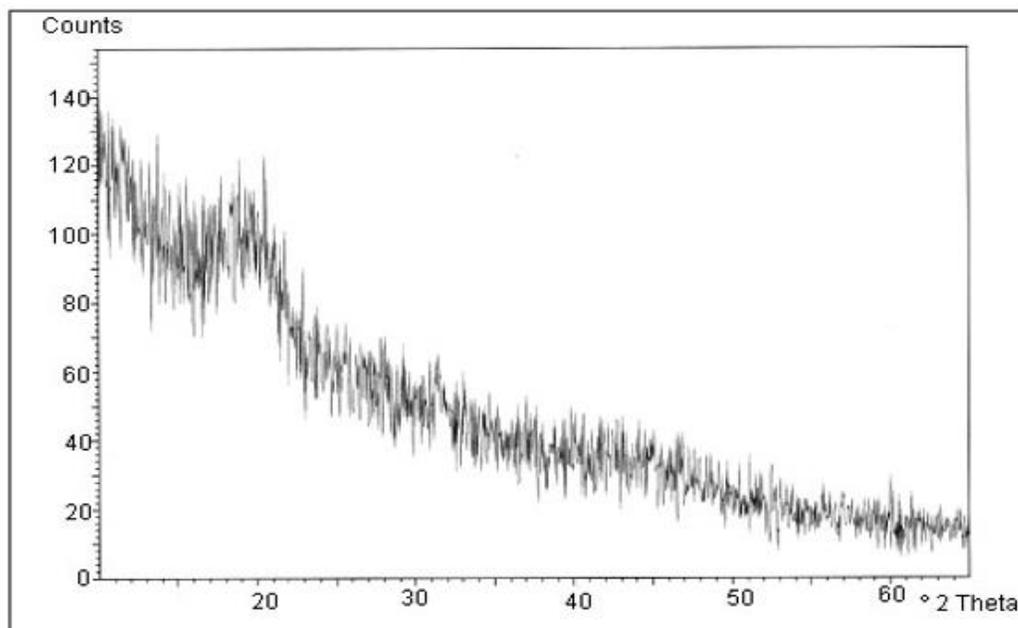


Figura 2.29. Difracción típica de un material amorfo.

2.10.5 Análisis térmico

El análisis térmico de los compuestos se llevó a cabo mediante Calorimetría Diferencial de Barrido o DSC (Differential Scanning Calorimetry) y para el polímero hiperramificado mediante análisis Termogravimétrico (TGA).

2.10.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Este tipo de análisis térmico es una técnica basada en la determinación del flujo calórico necesario para mantener una muestra de material y otra que sirve como referencia inerte a la misma temperatura, esto se denomina balance nulo de temperatura.

Se coloca la muestra y la referencia en recipientes especiales del equipo, los calentadores suben la temperatura a una tasa específica por ejemplo 5 °C/min. El instrumento mide la diferencia de flujo entre la muestra y la referencia.

Un circuito mide y controla la temperatura en los recipientes de la muestra y de la referencia para ajustarse a un programa predeterminado de tiempo-temperatura. Al mismo tiempo un circuito de diferencia de temperaturas compara las temperaturas de los recipientes de la muestra y de la referencia, suministrando energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que las temperaturas sean iguales.

Cuando la muestra experimenta una transición térmica, la potencia de las dos muestras se ajusta para mantener sus temperaturas y entonces se registra una señal proporcional a la diferencia de la potencia. El área situada bajo la curva es una medida directa del calor de transición⁷².

Entre las determinaciones que se hacen a partir de DSC, se encuentran: calor de transición, calor de reacción, punto de fusión, cristalización, descomposición y calor específico.

2.10.5.2 Termogravimetría (TGA)

Es una técnica mediante la cual una muestra se pesa continuamente mientras es calentada a una rapidez controlada bajo una atmósfera de gas inerte (N_2 , He, Ar) o reactiva (aire, H_2 , SO_2 , entre otros). La variación del peso frente a la temperatura da una curva denominada termograma, que proporciona información acerca de la estabilidad térmica del material, así como la estabilidad de los compuestos intermedios⁴⁴.

Los sistemas usan una rutina computarizada de control de temperatura que de manera automática compara el voltaje de salida del termopar con una tabla de voltaje contra temperatura almacenada en la memoria de la computadora.

Entre las aplicaciones del análisis termogravimétrico están al análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas.

2.10.6 Microscopía Electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscope)

La Microscopía Electrónica de Barrido o SEM es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado.

Este instrumento permite observar la topografía de una muestra utilizando electrones secundarios producidos por la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra.

Además de la emisión de electrones secundarios, la interacción haz-muestra produce otras señales como: retrodispersión de electrones, producción de rayos X, electrones Auger, cátodo luminiscencia (figura 2.30). Los microscopios electrónicos recientes combinan una serie de detectores para analizar las distintas señales que se generan.

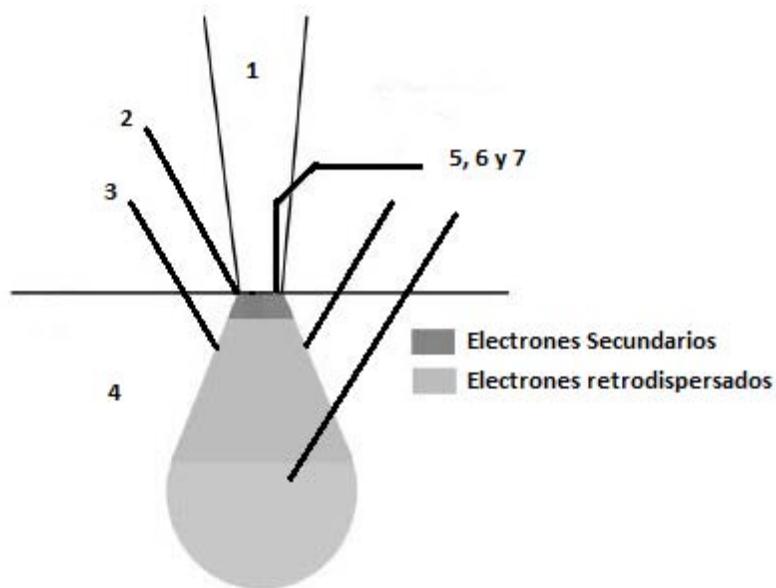


Figura 2.30. Señales que emite el haz de electrones con una muestra.

1. Haz incidente.
2. Electrones de Auger.
3. Cátodo de luminiscencia.
4. Muestra.
5. Electrones secundarios.
6. Electrones retrodispersados.
7. Rayos X característicos.

La imagen en el microscopio electrónico de barrido se forma con la señal de electrones secundarios; que son generados por la interacción inelástica del haz primario con la muestra.

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muchas; desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra. En este caso para el estudio de materiales poliméricos para su caracterización microestructural; identificación de fases cristalinas y transiciones de fase en diversos materiales⁷³

Capítulo 3.

Parte experimental

3.1 Reactivos y disolventes

Todos los reactivos y disolventes que se emplearon en la experimentación fueron adquiridos de Aldrich Chem Co pero en algunos casos algunos compuestos necesitan purificación como el cloruro de cobre por su constante uso y al estar en contacto con el aire. La purificación del cloruro de cobre se describe a continuación:

Con agitación constante en un matraz se agregó 1g de CuCl (I) y posteriormente de 25 mL de ácido acético glacial, la suspensión resultante se mantuvo agitando por 2 horas y después de ese tiempo transcurrido el CuCl (I) cambio de color verde a blanco. Luego lavado el cloruro de cobre se filtró y se lavó con metanol frío, se secó al vacío y se guardó en un frasco ámbar.

3.2 Equipo

3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

Para la caracterización por espectroscopía de infrarrojo se usó un espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier Nicolet 6700, con un intervalo de longitudes de onda de 400 a 4000 cm^{-1} ; el análisis de las muestras se llevó a cabo en superficie de diamante; los espectros de infrarrojo de las muestras obtenidas se muestran en capítulo 4 y en los anexos del capítulo 6.

3.2.2 Resonancia Magnética Nuclear

La RMN de los núcleos ^1H , ^{13}C y ^{13}C CP-MAS (100 MHz, 5000 Hz) se determinaron en un espectrofotómetro marca Bruker Avance de 400 MHz, usando TMS como estándar interno.

Las disoluciones para ^1H y ^{13}C se prepararon con 15 mg de muestra en 10 ml de disolvente deuterado correspondiente (CDCl_3 o DMSO-d_6). Para la muestra en

estado sólido fueron necesarios 250 mg para el análisis. Los espectros de cada muestra se encuentran en capítulo 4 y en los anexos, capítulo 6.

3.2.3 Análisis térmico

Se llevó a cabo el análisis térmico para obtener el punto de fusión (precursores monoméricos y monómero), temperatura de descomposición (compuesto hiperramificado) y temperatura de polimerización (compuesto **3**).

El análisis térmico TGA se efectuó con una rapidez de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en un SDT Q600 TA instrument con muestras de 10 a 15 mg de compuesto en soporte de alúmina y atmósfera inerte de nitrógeno a un intervalo de 20 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los análisis DSC se efectuaron también con una rapidez de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en un DSC Q2000 TA instrument con muestras de 5 a 10 mg de cada compuesto en soporte de aluminio y atmósfera inerte de nitrógeno a un intervalo de 20 a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de 20 a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los puntos de fusión también se reportaron de un aparato de Fisher-Johns y no están corregidos. Los termogramas también están en capítulo 4 y en la sección de anexos capítulo 6.

3.2.4 Espectroscopia UV

Para la espectroscopia UV-vis se usó un espectrofotómetro UNICAM UV-300 con celdas de cuarzo de 2mm de paso de luz.

Se preparó una disolución del compuesto hiperramificado con una cantidad de 0.005g y en 20 ml de DMSO, posteriormente esa disolución se diluyó con un matraz aforado de 5 ml usando 1 ml de disolución preparada anteriormente hasta 5 ml con DMSO y se agregó a la celda de cuarzo.

3.2.5 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se realizó en un difractómetro (Brag-Brentano) Siemens D500, con lámpara de cobre con longitud de onda ($\lambda=1.5406$ angstrom) en un intervalo de 2 a 60 ° a razón de 0.02 ° por segundo.

Las muestras fueron preparadas por la técnica de “Gracing Incidence” con 50 mg de compuesto.

3.2.6 Microscopía Electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electronic Microscope)

Las muestras se prepararon en placas de vidrio de 1cm² en las cuales se agregó por goteo la disolución del compuesto disuelto en acetona y posteriormente las placas se recubrieron con oro por la técnica de “Sputtering” (bombardeo iónico) a un espesor de 10 a 15 nm para una mejor resolución debido a la conductividad del oro.

Para la microscopía SEM se usó un microscopio Jeol 7600F de emisión de campo térmico con resolución máxima de 1 nm. Las microfotografías fueron tomadas a Modo GB que proporciona imágenes de gran calidad a voltajes de aceleración muy bajos debido a la cubierta de oro de las placas.

3.3 Síntesis de 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1) (figura 3.1)

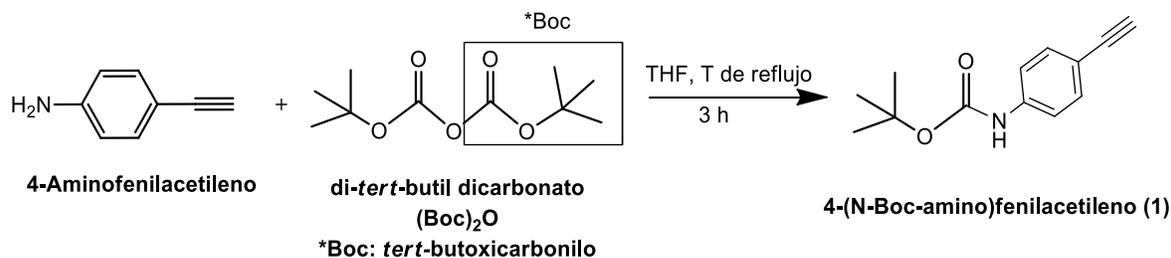


Figura 3.1. Síntesis de 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).

En un matraz de bola de 250 ml se agregaron (Boc)₂O (27.56 g, 126.28 mmol), 4-etinilanilina (4.85 g, 41.39 mmol) y 42 ml de tetrahidrofurano (THF); la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo (68° C) con agitación constante por 3 horas. La coloración de la solución reaccionante tuvo cambios de café claro algo opaco a un color ámbar más oscuro y translucido. Al llegar a la temperatura de ebullición del disolvente (68°C) se observaba el desprendimiento de burbujas de CO₂.

La reacción fue monitoreada por cromatografía en placa fina y se observó un punto en la parte superior de mayor tamaño que los demás correspondiente al producto formado aunque aún se observan los puntos que pertenece a la materia prima ((Boc)₂O y 4-etinilanilina) arriba del punto del producto y el primer punto en la placa respectivamente.

Las muestras para cromatografía en placa fina se tomaban con una pipeta Pasteur en una cantidad mínima en tiempos de 30 minutos y unos minutos antes de terminar la reacción. Al pasar las tres horas de reacción el burbujeo debe ser mínimo lo que indica que el (Boc)₂O ha reaccionado casi en su totalidad. La mancha de la materia prima no desaparece aunque la reacción prosiga más de tres horas y pese a que el (Boc)₂O este en exceso.

Después del tiempo transcurrido de reacción se procede a secar el disolvente en un rotavapor y montar una columna cromatográfica. Para preparar la mezcla de reacción para la cromatografía en columna se agregan en un matraz bola aproximadamente 20 g de sílica gel y 20 ml de disolvente polar (acetato de etilo) y toda la mezcla se seca en el rotavapor, después de unos minutos el disolvente desaparece y en el matraz bola queda un sólido de color ámbar para después purificar ese sólido utilizando la columna cromatografía de sílica gel y obtener el producto de reacción.

El sistema de la columna estaba compuesto por dos disolventes hexano y acetato de etilo en proporciones de 5:1 respectivamente. De esta manera se logró separar el aminofenilacetileno del aminofenilacetileno protegido; pero el $(\text{Boc})_2\text{O}$ que no reaccionó no se pudo eliminar por completo. Esto se comprueba en las placas cromatográficas al observar una mancha en forma de línea curva en la parte de arriba y en los espectros de IR y RMN.

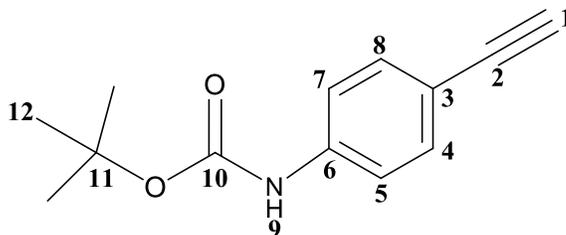
La purificación por columna es un método muy eficiente si se realiza con cuidado y de manera correcta; hay que separar muchas porciones de disolución de la columna de aproximadamente 100 ml y tomar cromatoplasmas en cada una para saber en qué momento la separación del producto se están dando y continuar hasta ya no observar puntos en las placas (se observa un punto en la placa que coincide con el producto y va disminuyendo su tamaño conforme pasa disolvente), si se observan dos puntos no hay que seguir aumentando la polaridad y no agregar más acetato de etilo.

Todas las disoluciones que contienen producto se evaporaron en un matraz bola y en ese mismo se iba acumulando el producto, en principio es un líquido aceitoso de color amarillo pero después de dejarse secar más tiempo en el rotavapor cristaliza en una mezcla de un sólido de color amarillo (producto) y cristales traslucidos ($(\text{Boc})_2\text{O}$).

Es recomendable no hacer más de una purificación de este producto de reacción para evitar la pérdida de producto (50 % aproximadamente).

La eliminación del (Boc)₂O sucede en el siguiente paso de reacción al purificar el producto de la reacción de acoplamiento oxidativo y éste no interviene en la reacción.

3.3.1 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1)



Punto de fusión: 93-95 °C (Fisher-Johns), 100 °C (análisis térmico); apariencia: sólido amarillo; rendimiento 90 %; IR (FT-ATR, soporte cristal de diamante, cm⁻¹): 3383 (NH), 3293 (acetileno terminal), 2984, 2935 (CH₃), 2105 (acetileno central), 1703 (C=O), 1583, 1517 (anillo de benceno). RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.35 (H, d, H-4), 7.43 (H, d, H-5), 6.69 (NH, d, H-9), 3.03 (H, s, H-1), 1.52 (9H, s, H-12). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 83.5 (acetileno terminal, C-1), 80.9 (acetileno central, C-2), 116.3 (anillo de benceno, C-3), 132.9 (anillo de benceno C-4), 118.04 (C anillo de benceno, C-5), 152.4 (C=O, C-10), 76.7 (C, C-11), 28.2 (-CH₃, C-12).

3.4 Síntesis de 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2) (figura 3.2)

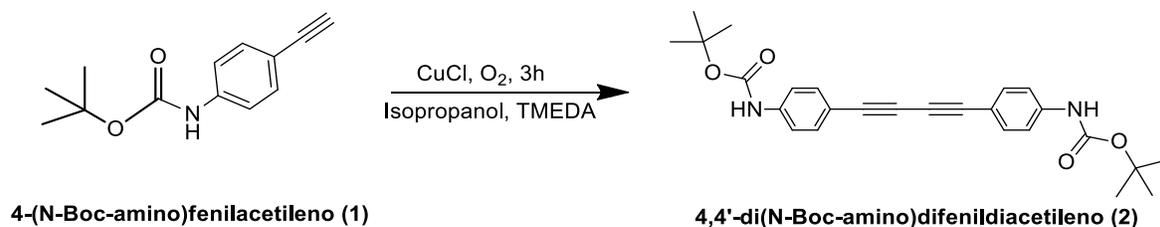


Figura 3.2. Síntesis de 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2).

En un matraz de bola de dos bocas se disolvieron 2 g (9.2 mmol) de 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1) en 20 ml de isopropanol, después se adicionaron 0.025 g (0.252 mmol) de cloruro de cobre (I) y 0.3 ml de TMEDA. La reacción fue sometida a agitación constante a temperatura ambiente por 3 horas.

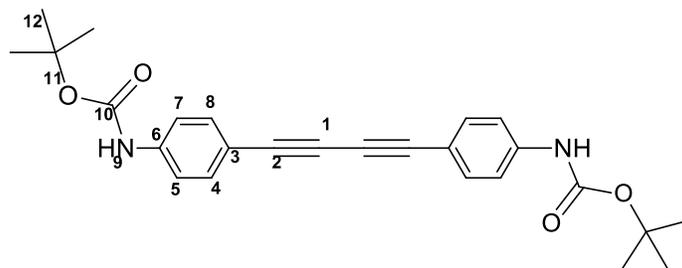
Al disolverse el 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1) con el isopropanol la mezcla mostraba un color amarillo traslucido; cuando se agregó el CuCl (I) fue de color verde-amarillo traslucido y por último al agregar TMEDA fue completamente verde traslucido. Se inició el burbujeo de oxígeno (O₂) y en pocos minutos la mezcla de reacción cambio de verde traslucida a amarillo opaco y con pequeñas trazas de un precipitado azul en la superficie que conforme pasaba el tiempo se formaba en mayor cantidad.

La reacción se monitoreo por placa fina y al comparar el producto de la primera reacción se observaba un punto diferente por debajo de este que correspondía al difenildiacetileno.

Al finalizar las 3 horas de reacción el producto se prosiguió a lavar el precipitado con agua acidificada (100 ml H₂O -10 ml HCl) con lo cual al estar en su mayoría de color azul cambiaba a un color amarillo muy claro, casi blanco. Se lavó con agua neutra hasta pH=7, se filtró al vacío y se dejó secando hasta que tuviera una consistencia polvosa seca (se necesita una noche para secar).

Por último el producto seco de agua, se lavó con hexano con agitación por unos minutos, se volvió a filtrar y a secar al vacío a temperatura ambiente por un par de horas.

3.4.1 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2)



Punto de fusión: 240-242 °C (Fisher-Johns), 232 °C (análisis térmico); apariencia: sólido amarillo claro; rendimiento 98.5 %; IR (FT-ATR, soporte cristal de diamante, cm^{-1}): 3372 (NH), 2981, 2934 (CH_3), 2214, 2146 (diacetileno), 1698 ($\text{C}=\text{O}$), 1579, 1514 (anillo de benceno). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.49 (H, d, H-4), 7.48 (H, d H-5), 1.47 (9H, s, H-12), 4.39 (NH, s, H-9). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 72.9 (diacetileno, C-1), 81.9 (diacetileno, C-2), 113.5 (anillo de benceno, C-3), 133.2 (anillo de benceno C-4), 118.07 (anillo de benceno, C-5), 141.07 (anillo de benceno, C-6), 152.5 ($\text{C}=\text{O}$, C-10), 79.7 (C, C-11), 28.1 ($-\text{CH}_3$, C-12).

3.5 Síntesis de 4,4'-diaminodifenildiácetileno (3) (figura 3.3)

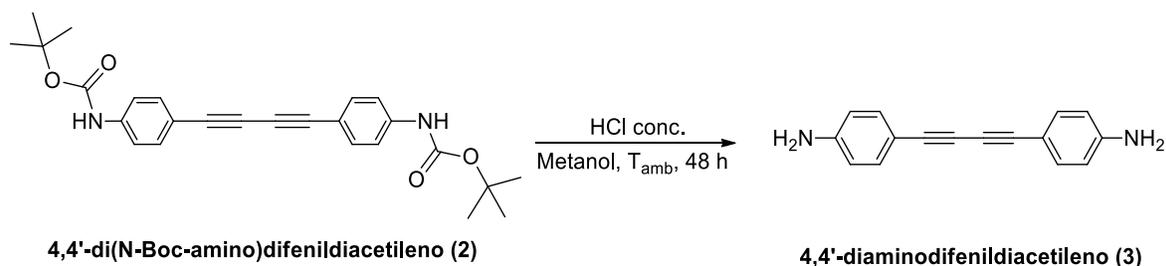


Figura 3.3. Síntesis de 4,4'-diaminodifenildiácetileno (3).

Se agregó a un matraz de tres bocas la cantidad de 2.5 g (18.4 mmol) de 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiácetileno (2) que se disolvieron en 220 ml de metanol y posteriormente se agregaron 250 ml de ácido clorhídrico. Se dejó un espacio vacío entre la superficie de la mezcla de reacción y los bordes del matraz para evitar que los vapores de la reacción se saturen así como una purga en una de las bocas. La reacción se dejó en agitación constante y a temperatura ambiente por 48 horas.

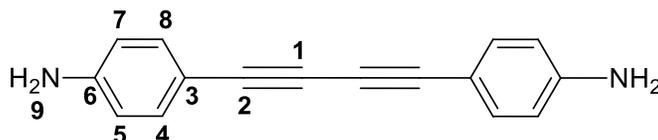
Al comenzar la agitación la solución reaccionante mostraba un color amarillo, se observaba una nata blanca en la superficie y una suspensión. Al comienzo de la reacción se notó un aumento en la temperatura por arriba de los 30° C y un pequeño burbujeo que indicaba el desprendimiento de CO₂; después de aproximadamente 1 hora la temperatura descendió a ambiente, y estos aumentos y decrementos intermitentes de temperatura sucedían cada una o dos horas durante toda la reacción; después de un día estos cambios discontinuos en la temperatura se seguían notando en el matraz pero se observaba mayor cantidad de sólido en suspensión y nata en la superficie.

Para monitorear la reacción fue necesario extraer una muestra de aproximadamente 10 ml de la reacción, neutralizarla y lavarla con agua, filtrarla y dejarla secar en papel filtro para después mandar dicha muestra a infrarrojo y saber si la señal del grupo carbonilo desaparece (1699 cm⁻¹) en el transcurso de la reacción. También se tomó una cromatoplaqa, la cual indica el punto correspondiente al producto, pero es difícil apreciar si en verdad la señal del grupo carbonilo desaparece para dar a la formación de la diamina.

Al pasar las 48 horas y obtener el producto de reacción, se debe filtrar toda la mezcla de reacción por gravedad en papel filtro y enjuagar con poca acetona el sólido que queda en el papel. Posteriormente se trasvasa el producto de color beige que queda en el papel filtro a un recipiente con 200 a 300 ml de acetona y se deja agitando toda la noche.

Finalmente se filtra el producto y se seca al vacío por una hora aproximadamente en un filtro poroso con papel filtro, su color beige se intensifica un poco al estar seco.

3.5.1 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3)



Punto de fusión: 208-210 °C (Fisher-Johns); apariencia: sólido beige; rendimiento 57 %; IR (superficie de diamante, cm⁻¹): 3458, 3428 (-NH₂), 2211, 2126 (diacetileno), 1604, 1550, 1503 (anillo de benceno). RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 4.97 (NH₂, s, H-9), 7.05 (H, d, H-4), 7.50 (H, d, H-5). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 73.7 (diacetileno, C-1), 81.7 (diacetileno, C-2), 116.9 (anillo de benceno, C-3), 133.8 (anillo de benceno C-4), 121.8 (anillo de benceno, C-5), 137.1 (anillo de benceno, C-6).

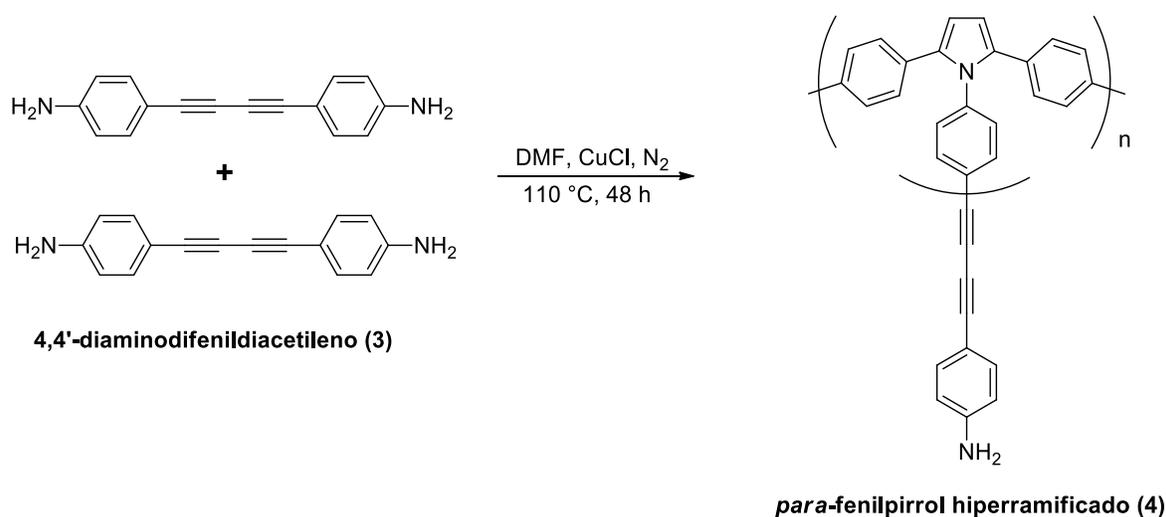
3.6 Síntesis del compuesto hiperramificado en posición *para* (4) (figura 3.4)

Figura 3.4. Síntesis de *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

En un matraz de 3 bocas con agitación se agregaron 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3) (1 g, 4.3 mmol), cloruro de cobre (I) (0.5 g, 5 mmol) y 100 ml de DMF, se calentaron en un baño de aceite a una temperatura de 110° C con burbujeo de nitrógeno (N₂); la reacción tuvo una duración de 48 horas.

Al mezclar los reactivos con el disolvente y el burbujeo de nitrógeno, la reacción tomó un color café ámbar, se envolvió todo el sistema de reacción con papel aluminio para evitar la polimerización topoquímica. Cuando la reacción llegó a 110° C el color de la reacción cambió a negro y así se mantuvo hasta finalizar las 48 horas.

Esta reacción no se puede monitorear por placa fina pues no aparecen puntos que nos den información del producto así que la reacción se monitoreo por IR para observar la disminución de la señal del diacetileno (2208,2168 cm⁻¹).

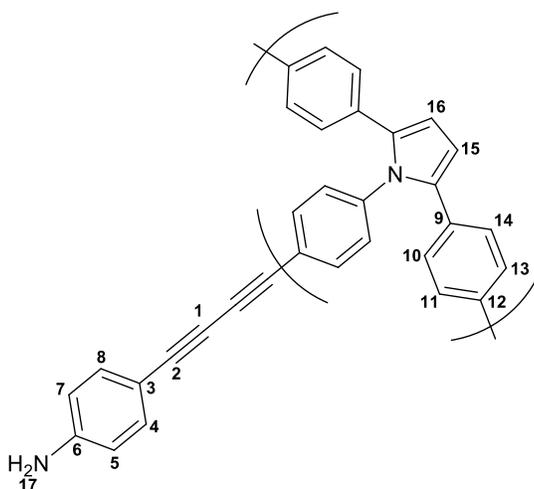
Se tomaron muestras con una pipeta Pasteur de la mezcla de reacción y se agregaban a agua acidificada en un frasco vial para que precipitara, se lavaba hasta

pH= 7 y se filtraba en papel filtro y se dejaba secar. Se monitoreaba cada 6 y 12 horas.

Terminado el tiempo de reacción el producto se enfrió en el matraz por casi 1 hora y después se agregó a agua acidificada (~100 ml de reacción- 2500 ml de agua acidificada).

El producto tardó en precipitar y se prosiguió a filtrar en vidrio poroso y papel filtro al vacío y se observaba la acumulación del producto como un sólido negro. El producto se lavó hasta pH=7 para así poder secar al vacío. Cuando aún se tenía ácido el producto tenía una consistencia viscosa y en el matraz kitasato se filtraba agua de color oscuro, al no tener ya ácido el agua en el matraz era traslúcida y finalmente se pudo dejar secando el producto al vacío. Se deja secar por una hora y se pueden observar pequeños cristales de color negro.

3.6.1 *Para*-fenilpirrol hiperramificado (4)



Rendimiento 91.5 %; apariencia: sólido negro, insoluble en disolventes orgánicos (excepto en DMSO, DMF y acetona), la parte soluble en DMSO corresponde a ^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6). Su descomposición inicia en un rango de 160 a 200 °C, y a 800 °C el compuesto tiene un 40 % de pérdida de peso. IR (FT-ATR, soporte cristal de diamante, cm^{-1}): 3410, 3325 ($-\text{NH}_2$), 2208, 2168 (diacetileno), 1651, 1506

(anillo de benceno). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6.59 (H-pirrol, H-15, H16), 5.66 (NH_2 , H17), 7.46 (anillo de benceno, H-4, H-8), 8.30 (anillo de benceno, H-10, H-14), 7.6 (anillo de benceno, H-11, H13), 7.25 (anillo de benceno, H-5, H-7). RMN de ^{13}C CPMAS (100 MHz, 5000 Hz): δ (ppm) 104.6 (pirrol, C-15, C-16), 151.8 (C- NH_2), 74.5, 71.3 (diacetileno), 128.7, 118.9, 114.6 (anillo de benceno).

Capítulo 4.

Resultados y discusión

4.1 Síntesis del compuesto monomérico

La obtención del monómero del tipo AB₂ en este caso el diaminodifenildiacetileno, se obtiene a partir del compuesto 4-etinilanilina que fue proporcionado por Sigma-Aldrich. La reacción que se lleva a cabo es la de Glaser con la modificación de Hay³⁸ por acoplamiento oxidativo³³.

El compuesto 4-aminofenilacetileno es una amina primaria la cual reacciona de inmediato con el oxígeno y por supuesto con el aire. Debido a que se necesita oxidar el compuesto para formar el grupo central diacetileno con grupos terminales amino, en este caso no es adecuado llevar a cabo la reacción directamente con oxígeno por esa razón ya que no se obtendría los grupos terminales amino y no se podría dar la formación del anillo de pirrol pues para eso es necesario la presencia de aminas primarias. En la siguiente figura (4.1) se muestra la reacción de acoplamiento oxidativo para la obtención del diaminodifeniladacetileno.

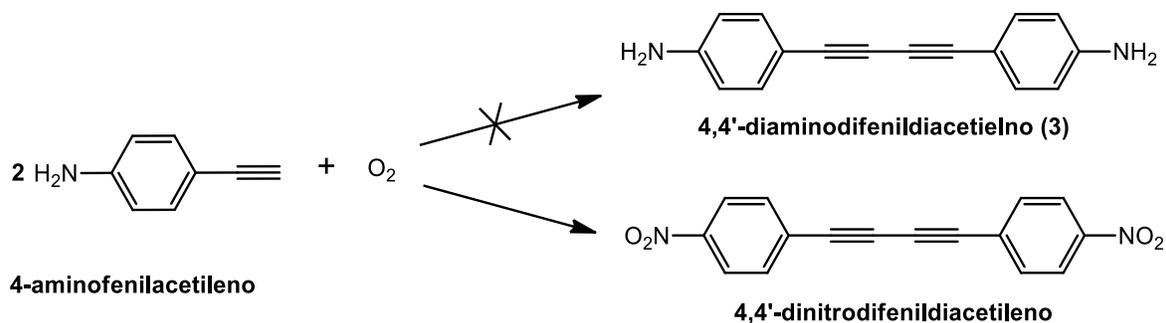


Figura 4.1. Reacción de acoplamiento oxidativo del 4-aminofenilacetileno.

Para poder obtener el diaminodifenildiacetileno en posición *para* sin oxidar el grupo amino es necesario proteger este grupo y posteriormente formar el diacetileno con la reacción de acoplamiento oxidativo y finalmente desproteger a los grupos terminales amino para obtener el monómero.

4.2 Reacción de protección de grupos funcionales^{74, 75}

La protección de grupos funcionales es una estrategia sintética que hay que aplicar cuando se desea efectuar una reacción de un grupo funcional en presencia de otro u otros grupos funcionales. Esta estrategia implica igualmente al desprotección. En términos generales son reacciones eficientes, tienen su efecto en el rendimiento y el costo de la síntesis, por lo tanto es útil si y solo si no hay otra posibilidad sintética. Se siguen tres simples pasos para efectuar estas reacciones.

- Proteger el grupo o los grupos funcionales más reactivos selectivamente.
- Efectuar la reacción sobre el grupo funcional libre sin afectar el grupo protegido.
- Desproteger el grupo funcional sometido a protección.

Una reacción de protección no es más que una reacción quimioselectiva en la que un grupo funcional se transforma en otro grupo funcional. Las condiciones que debe cumplir un buen grupo protector son:

- La reacción debe tener buen rendimiento y ser quimioselectiva.
- El grupo funcional debe ser estable a las condiciones de reacción que va a sufrir el grupo funcional libre.
- Fácil de caracterizar y evitar complicaciones tales como la generación de nuevos centros estereogénicos.
- El grupo funcional original debe poder regenerarse con buen rendimiento y sin afectar al resto de la molécula.

4.3 Reacción de protección de aminas

La protección de aminas puede hacerse a través de amidas y uretanos, la desprotección de las amidas tiene la desventaja efectuarse por hidrólisis pero a condiciones de alta basicidad o acidez y temperatura que podrían afectar a otros grupos funcionales presentes en la molécula. Por lo tanto es más factible realizar la protección con uretanos ya que la desprotección se realiza en condiciones suaves y quimioselectivas^{74, 75, 76}.

4.3.1 Protección de animas con el grupo *tert*-butoxicarbonilo (Boc)

El grupo *tert*-butoxicarbonilo (Boc) es uno de los más empleados para estas reacciones que son llevadas a cabo en condiciones anhidras o acuosas, por la reacción de una base y el anhídrido (Boc)₂O. Existen reportes de diferentes compuestos que contienen anilina en su estructura, en los que se ha llevado a cabo la reacción de protección de aminas empleando el (Boc)₂O en disolventes como agua⁷⁷, acetonitrilo, trietilamina y THF^{78, 79}; variando la temperatura y el tiempo de reacción, en otros casos se han utilizado catalizadores^{80, 81}.

Por economía y disponibilidad se decidió usar el di-*tert*-butil dicarbonato; se muestra la reacción de síntesis del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (**1**) y el mecanismo de reacción de protección de aminas adaptado al 4-aminofenilacetileno en las siguiente figuras (4.2 y 4.3)⁸².

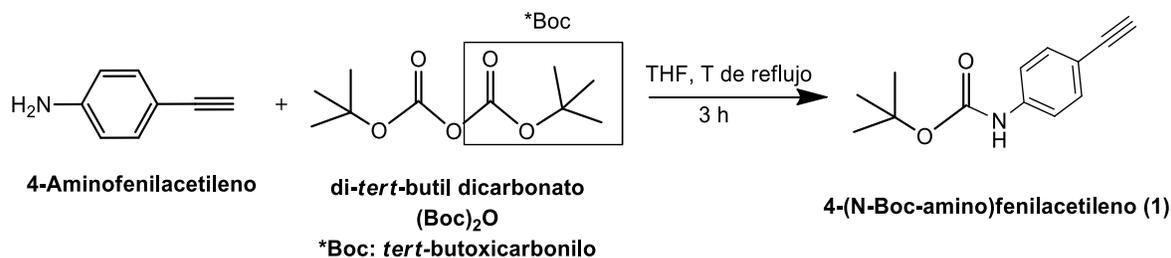


Figura 4.2. Reacción de protección del 4-aminofenilacetileno.

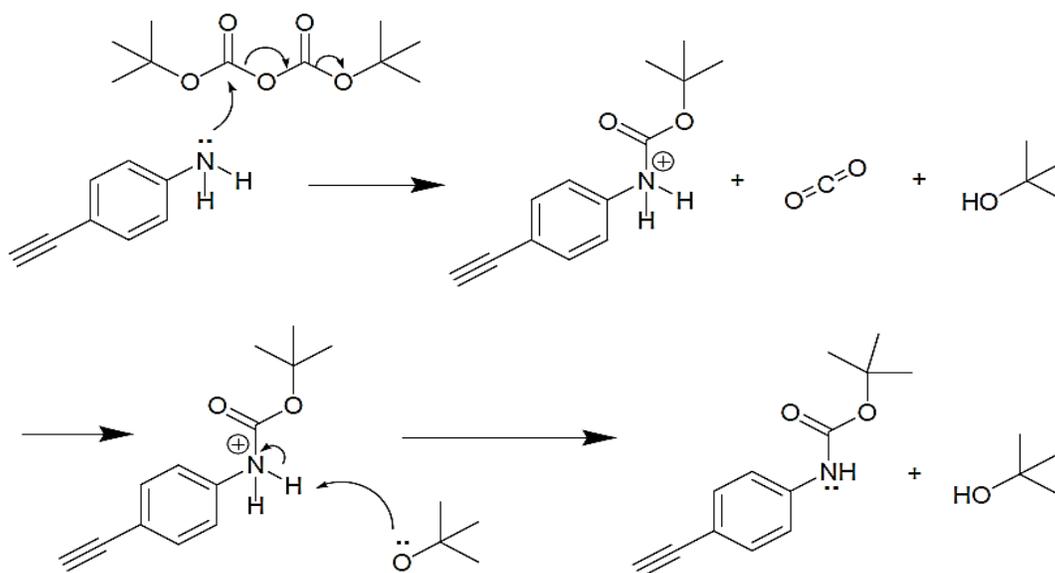


Figura 4.3. Mecanismo de reacción de protección de aminas con di-tert-butildicarbonato adaptado al 4-aminofenilacetileno⁸².

Las condiciones para la protección de la 4-etinilanilina fueron propuestas y adaptadas de la literatura por Jorge Godínez^{8, 79}. La reacción de la 4-etinilanilina con el $(\text{Boc})_2\text{O}$ se lleva a cabo a temperatura de reflujo (68°C) del disolvente (THF) por 3 horas con agitación.

El producto final de la reacción presentó un color amarillo oscuro y opaco al purificarse por cromatografía en columna e igualmente se observaba el $(\text{Boc})_2\text{O}$ que no reaccionó en forma de cristales traslucidos.

La eliminación del $(\text{Boc})_2\text{O}$ sucede en el siguiente paso de reacción al purificar el producto de la reacción de acoplamiento oxidativo y éste no interviene en la reacción.

4.4 Caracterización del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1)

4.4.1 Espectroscopia de infrarrojo

Se tomó el espectro infrarrojo del 4-aminofenilacetileno (materia prima) para poder hacer una comparación de las señales que aparecen y las que desaparecen al darse la formación del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1) (figura 4.4).

El 4-aminofenilacetileno presenta la señal del grupo amino y la señal del acetileno terminal entre el intervalo de 3200 y 3600 cm^{-1} . Específicamente para el espectro mostrado en la Tabla 4.1, el grupo amino corresponde a las señales de (3384, 3482 cm^{-1}) y para el acetileno es la señal de 3256 cm^{-1} .

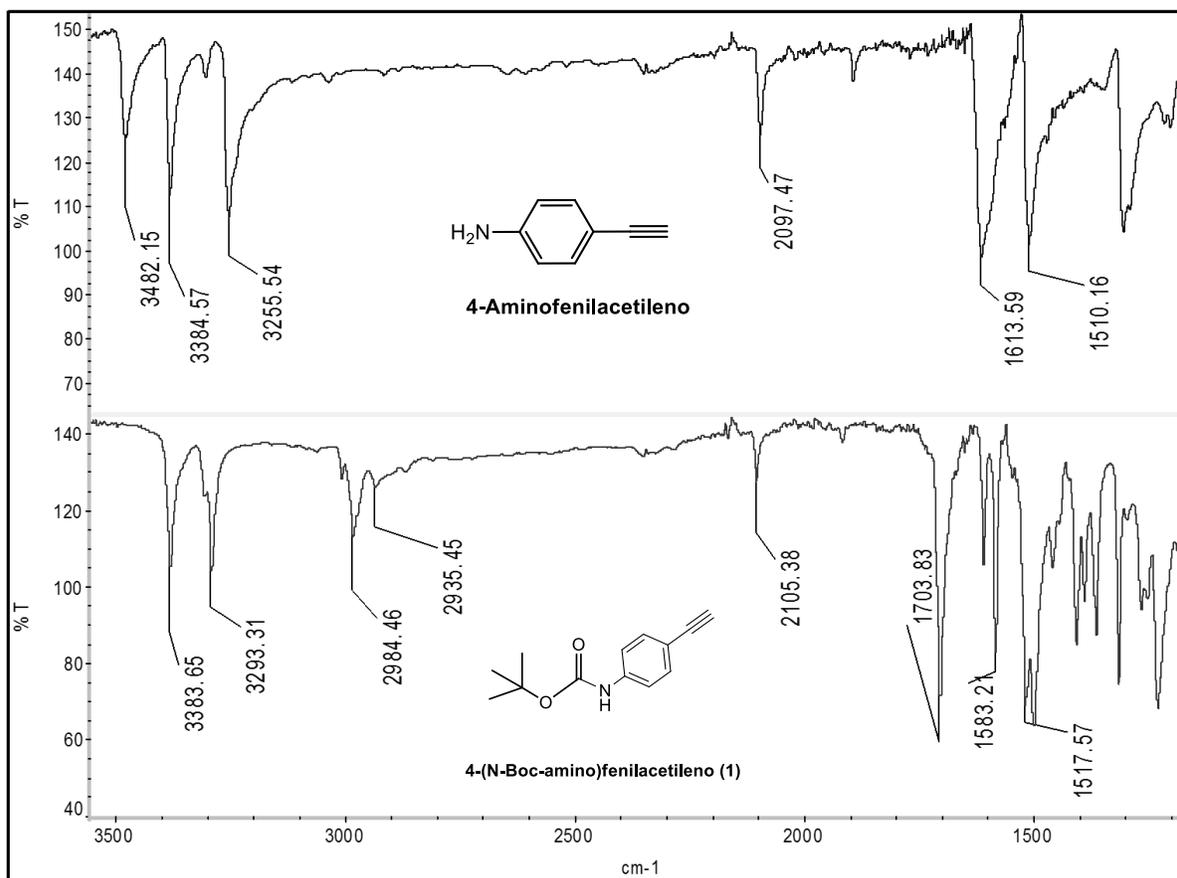


Figura 4.4. Espectro IR del 4-aminofenilacetileno y del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).

Al cabo de la reacción de protección del grupo amino, la señal doble que corresponde a este grupo desaparece para dar formación a una sola; esto quiere decir que la reacción procedió con éxito y que la amina perdió un protón para dar la formación del grupo Boc en el espectro, encontrándose las señales del uretano (3383 cm^{-1}), el alargamiento del carbonilo (1703 cm^{-1}) y el *tert*-butilo con dos señales ($2984, 2935\text{ cm}^{-1}$). Siguen apareciendo las señales del anillo de benceno y el acetileno.

Especie	4-aminofenilacetileno (materia prima)	4-(N-Boc-amino) fenilacetileno (1)
Acetileno	2096.68	2105.09
Acetileno terminal	3253.95	3294.42
Anillo de benceno	1509.47-1612.34	1513.74-1584.35
Amina	3382.54-3481.12	-----
Uretano	-----	3382.68
Carbonilo	-----	1699.09
<i>Tert</i> -butilo	-----	2978.89-2928.14

Tabla 4.1. Comparación de señales características de IR de 4-aminofenilacetileno y el 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).

4.4.2 Resonancia Magnética Nuclear

Se muestra primero el análisis de Resonancia Magnética Nuclear en la figura 4.5 para el núcleo ^1H del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1) donde para la reacción se manejó un exceso de $(\text{Boc})_2$; en el espectro aparece un singulete a 1.52 ppm que pertenece al grupo *tert*-butilo donde el análisis corresponde para 9 hidrógenos. Para este espectro se pueden distinguir también 2 dobletes que pertenecen al anillo de

benceno (7.41, 7.35 ppm), un singulete para la amina (6.69 ppm) y otro más para el acetileno terminal (3.03 ppm).

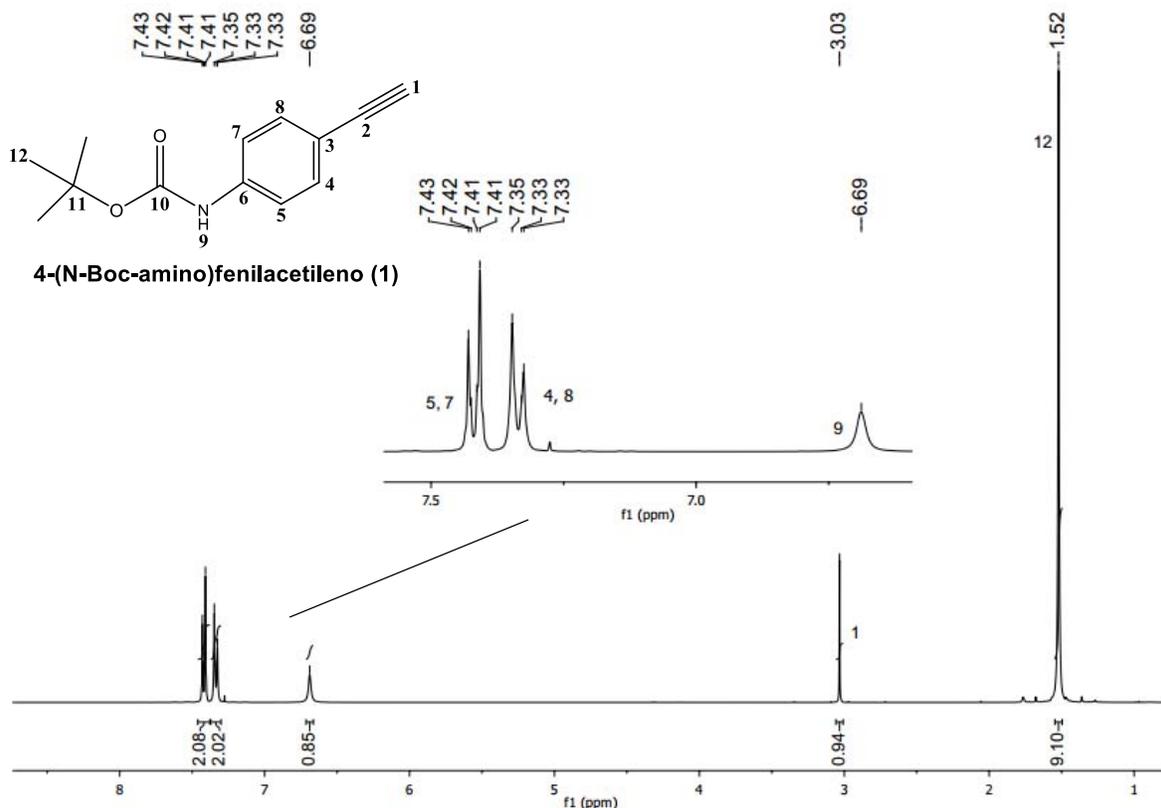


Figura 4.5. Espectro RMN de ^1H del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).

El siguiente espectro RMN es del núcleo ^{13}C (figura 4.6). Aquí se muestran las señales pertenecientes al grupo Boc (152.42 ppm (C=O), 76.32 ppm (>C<), 28.29 ppm (-CH₃)), el fenilacetileno (anillo de benceno (138.95, 132.34, 118.04, 116.33 ppm) y el acetileno (83.59, 80.92 ppm). Como se puede observar la señal para el carbonilo unido al nitrógeno (152.42 ppm) difiere de la del grupo N-Boc unido al anillo de benceno (138.95 ppm) lo que indica que la protección se llevó a cabo exitosamente.

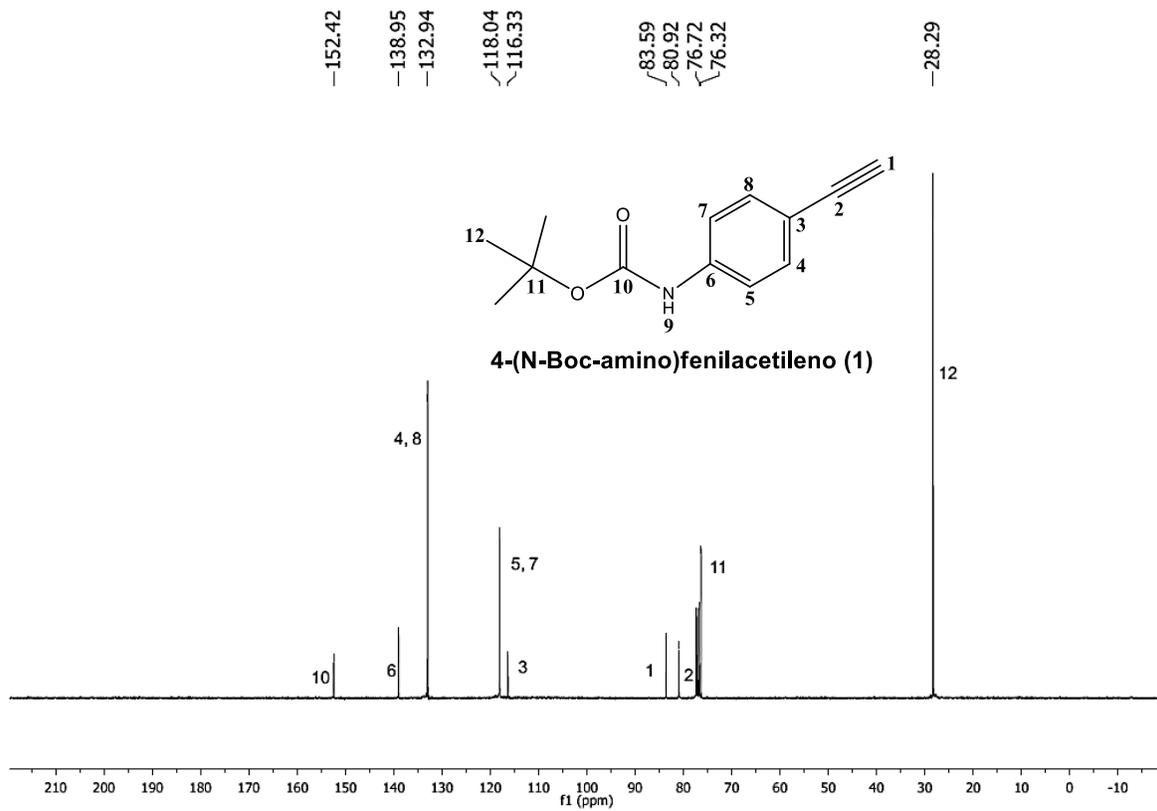


Figura 4.6. Espectro RMN de ¹³C del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).

4.4.3 Análisis térmico

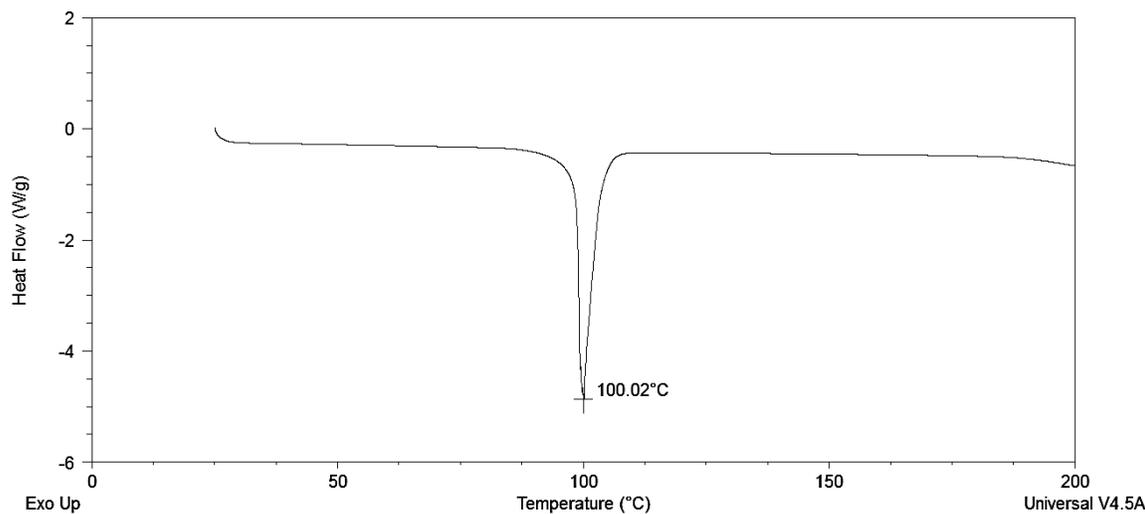


Figura 4.7. Termograma DSC del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1).

Se realizó la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) para este compuesto 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1) para conocer de manera más acertada su punto de fusión pues igual se midió esta propiedad en un aparato Fisher-Jones (89-91 °C) en el cual se obtuvo un resultado 10° C menor que en el aparato de calorimetría; como se muestra en la figura 4.7 el primer pico hacia abajo (transición endotérmica) es del punto de fusión de la amina protegida con Boc y corresponde a 100° C, el cual no es muy diferente al medido en el aparato de Fisher-Jones.

El rendimiento obtenido para este compuesto fue de 90%.

Los espectros de infrarrojo y de RMN del 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1) y del di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2) y el termograma de éste último se encuentran en la sección de anexos en el capítulo 6.

4.5 Reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser-Hay

La reacción de Glaser-Hay es una modificación de la reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser que se utiliza para la síntesis de acetilenos simétricos o cíclicos por medio de un acoplamiento oxidativo de alquinos terminales.

En esta reacción la cantidad de catalizador, cloruro de cobre (I), fue mínima para que la reacción proceda con éxito ya que si se utiliza en exceso el rendimiento de la reacción disminuye en gran medida y se da la formación de subproductos no deseados al observar una coloración de color gris, diferente a la esperada según los reportes anteriores de la síntesis de esta reacción⁸. También se utilizó isopropanol como disolvente, una atmosfera de oxígeno y un ligante complejante bidentado: tetrametil-etilén-diamina (TMEDA), la cual permite que el cloruro de cobre (I) sea soluble en el disolvente orgánico; la reacción se realizó a temperatura ambiente^{10, 14}.

La reacción procedió por tres horas y al final se observaba en su mayoría un sólido precipitado de color azul en la mezcla de reacción de color amarillo opaco, que al lavarlo con agua acidificada cambio a un color amarillo opaco muy claro.

La reacción fue monitoreada por cromatografía en placa fina. El producto fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo, RMN y análisis térmico.

A continuación, se muestra la reacción de síntesis del 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2**) (figura 4.8) y el mecanismo de reacción de Glaser-Hay propuesto por Lioudmila Fomina y colaboradores (figura 4.9)⁸³. Este mecanismo fue adaptado al compuesto 4-(N-Boc-amino) fenilacetileno (**1**) para producir el compuesto 4,4'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (**2**).

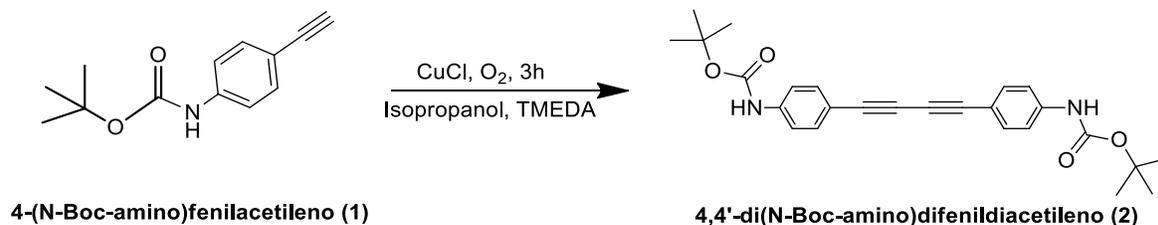


Figura 4.8 Síntesis de 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2**).

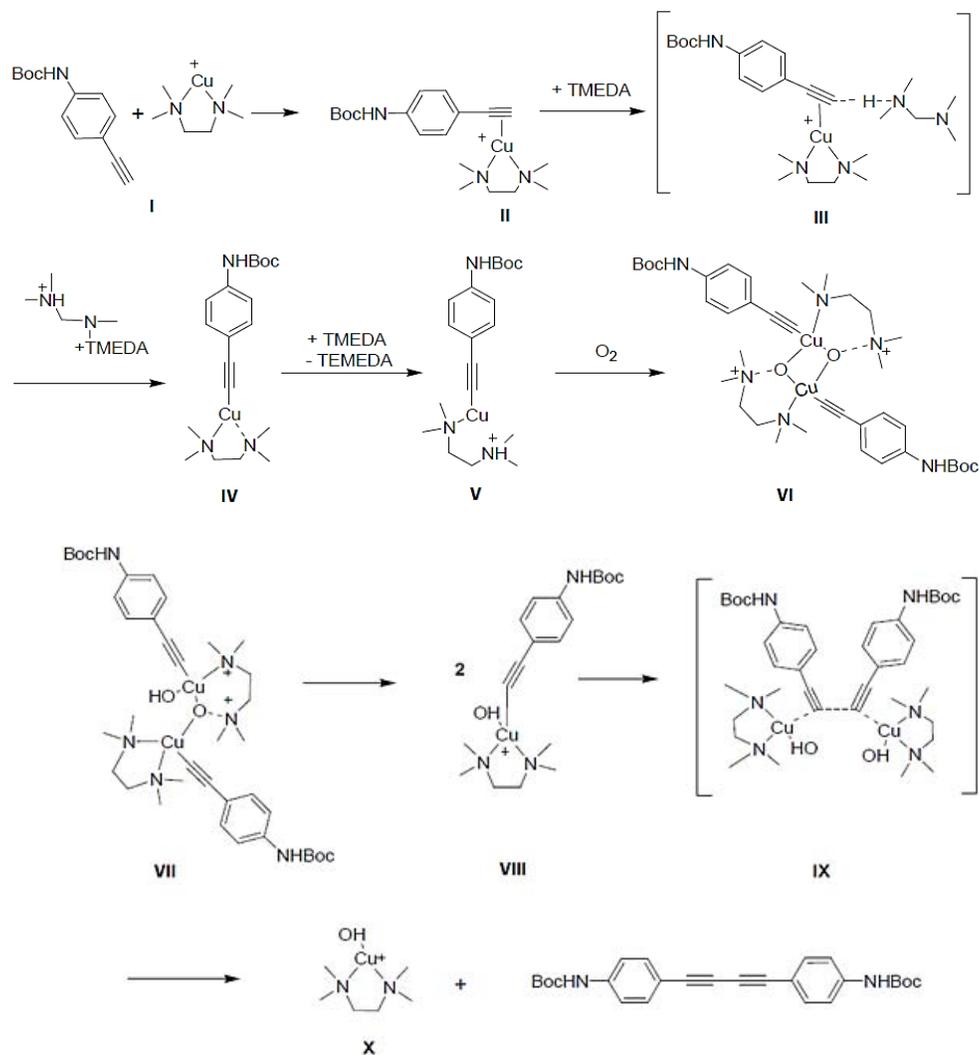


Figura 4.9. Mecanismo de reacción de Glaser-Hay propuesto por L. Fomina y colaboradores, adaptado al 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1)⁸³.

4.6 Caracterización del 4,4'-di(N-Boc-Amino)difenildiácetileno (2)

4.6.1 Espectroscopia de infrarrojo

La reacción procedió para la formación del 4,4'-di(N-Boc-Amino)difenildiácetileno (2) ya que la señal correspondiente al acetileno terminal de la amina protegida desaparece en el espectro de IR (3294 cm^{-1}) y solo se observa la señal del uretano NH (3372 cm^{-1}). Esto es corroborado por una doble señal que aparece en el intervalo de $2200\text{-}2220\text{ cm}^{-1}$ en lugar solo de la del acetileno central (2105 cm^{-1}), dichas señales pertenecen al diácetileno que son características de este grupo (figura 4.10).

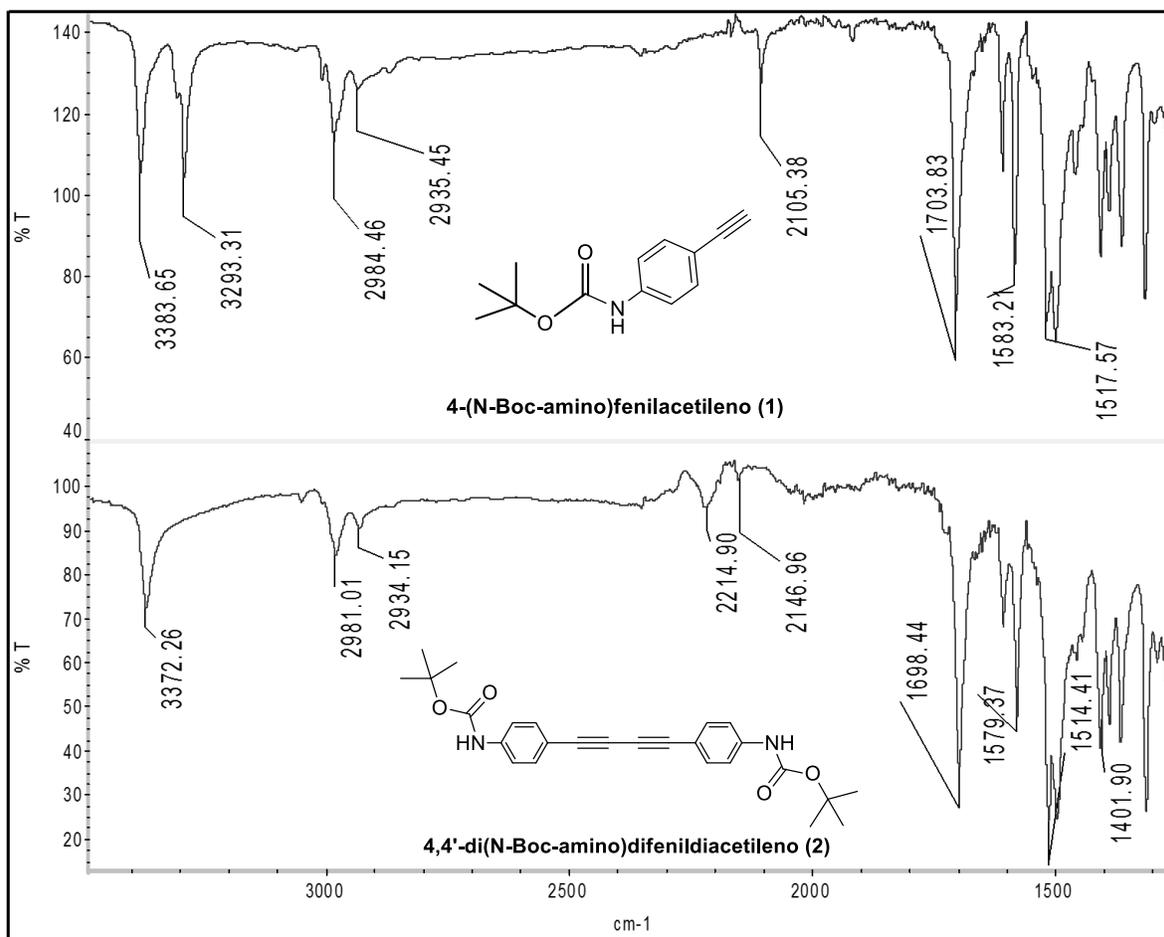


Figura 4.10. Espectros de IR de los compuestos 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1) y 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiácetileno (2).

En la siguiente tabla (4.2) se comparan las señales para los compuestos: 4-(N-Boc-amino) fenilacetileno (1) y el 4,4'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2). Los espectros de infrarrojo de igual manera se comparan a continuación.

Especie	4-(N-Boc-amino) fenilacetileno (1)	4,4'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2)
Acetileno	2105.09	Se desplaza
Acetileno terminal	3294.42	-----
Diacetileno	-----	2214.90, 2146.96
Anillo de Benceno	1584.35, 1513.74	1579.37, 1513, 1401.90
Uretano	3382.68	3372.26
Carbonilo	1699.09	1698.44
<i>Tert</i> -butilo	2978.89-2928.14	2980-2932

Tabla 4.2. Comparación de las señales características de IR de 4-(N-Boc-amino) fenilacetileno (1) y de 4,4'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2).

En los espectros de IR se observan con detalle las señales de los picos que desaparecen y las que aparecen al proceder la reacción de acoplamiento; en este caso la del acetileno central solo se desplaza para dar lugar a la del diacetileno y la del acetileno terminal desaparece, los demás grupos simplemente se desplazan a causa de la reacción.

4.6.2 Resonancia Magnética Nuclear

Para el espectro de RMN del núcleo ^1H del 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2**) (figura 4.11) el singlete correspondiente al acetileno terminal (3.03 ppm) desaparece, lo que significa que la reacción de acoplamiento procedió de manera exitosa.

Se pueden observar otras señales características del anillo de benceno como un doblete a 7.52 ppm y 7.46 ppm; igualmente está la del grupo NH como un singlete en 4.39 ppm y finalmente la señal del *tert*-butilo del grupo Boc en 1.47 ppm.

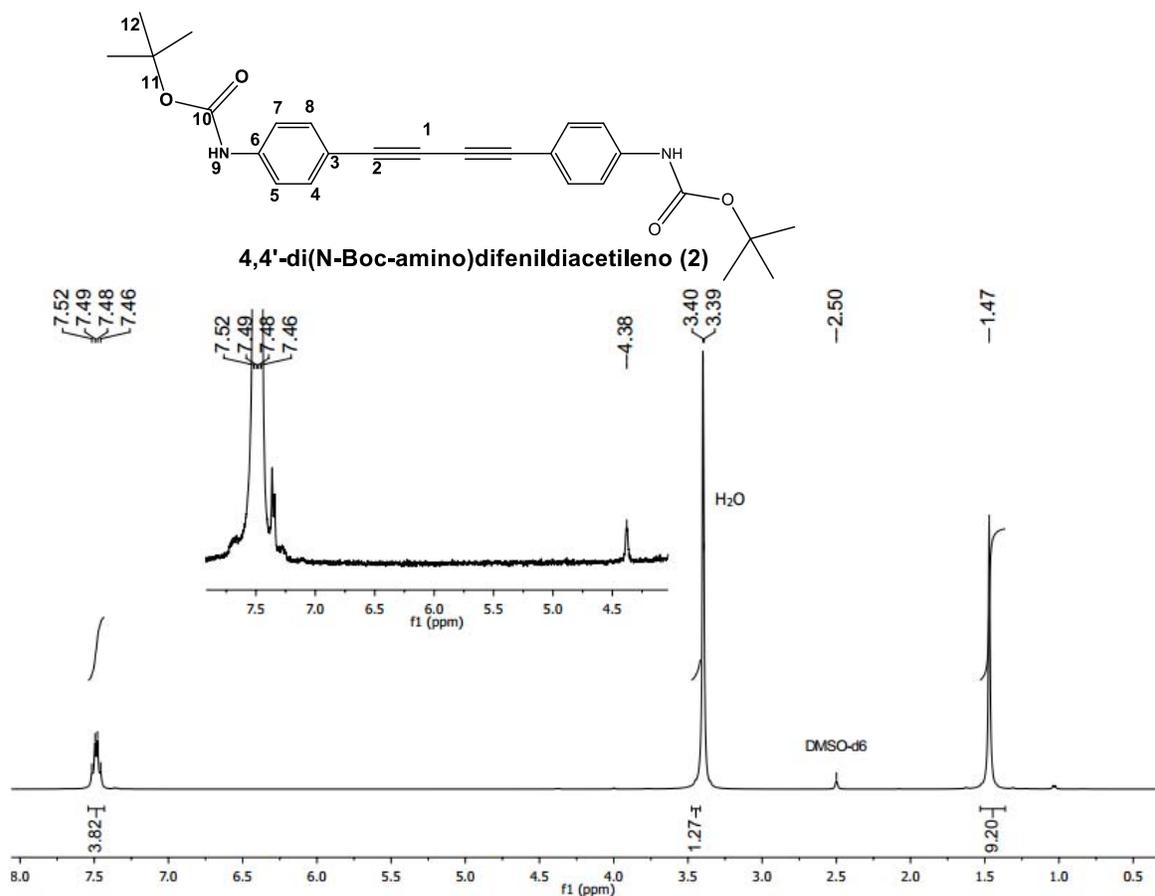


Figura 4.11. Espectro RMN de ^1H del 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2**).

El siguiente espectro (figura 4.12) muestra la RMN del núcleo ^{13}C para el 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiactileno (2), donde se aprecian las señales del grupo Boc (152.55 ppm (C=O), 79.72 ppm (C), 28.01 ppm (—CH_3)), así como las señales del diactileno en 81.98 y 72.96 ppm y las señales del anillo de benceno (141.07, 133.29, 118.07, 117.89, 113.54 ppm).

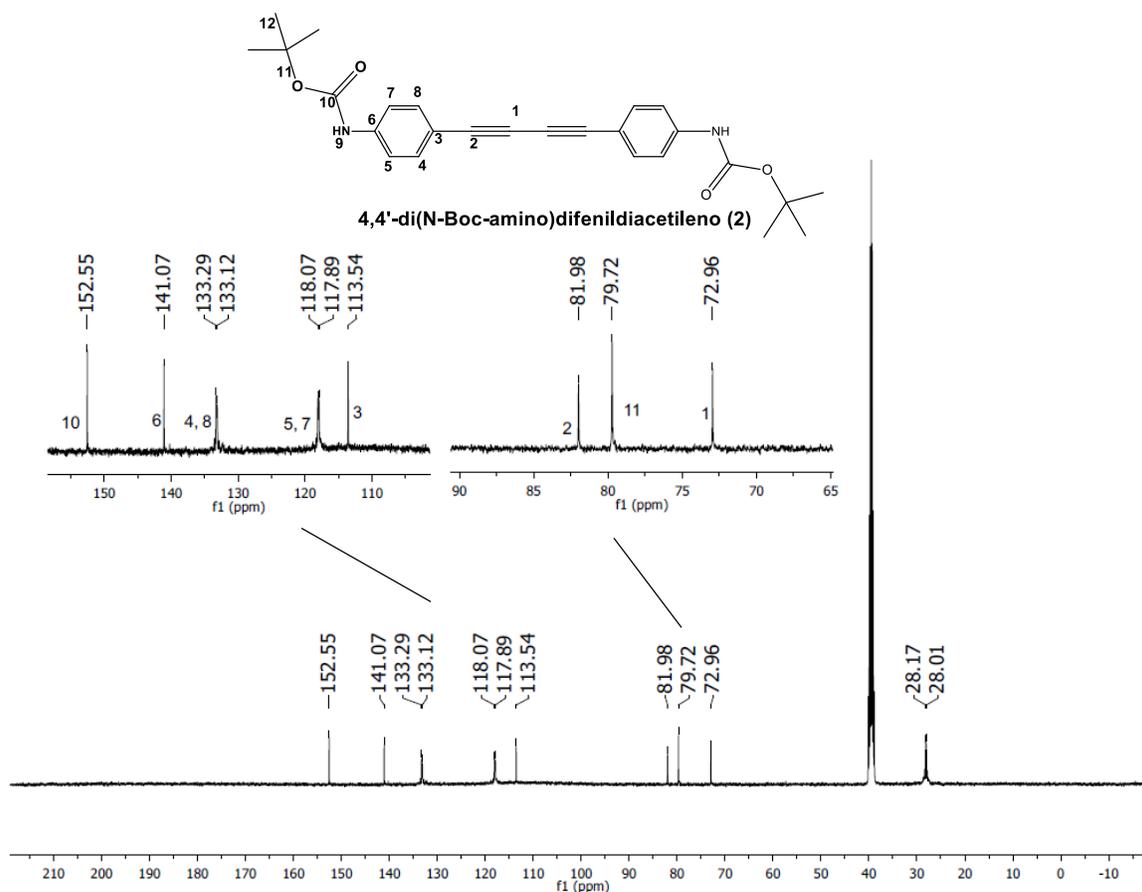


Figura 4.12. Espectro RMN de ^{13}C del compuesto 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiactileno (2).

4.6.3 Análisis térmico

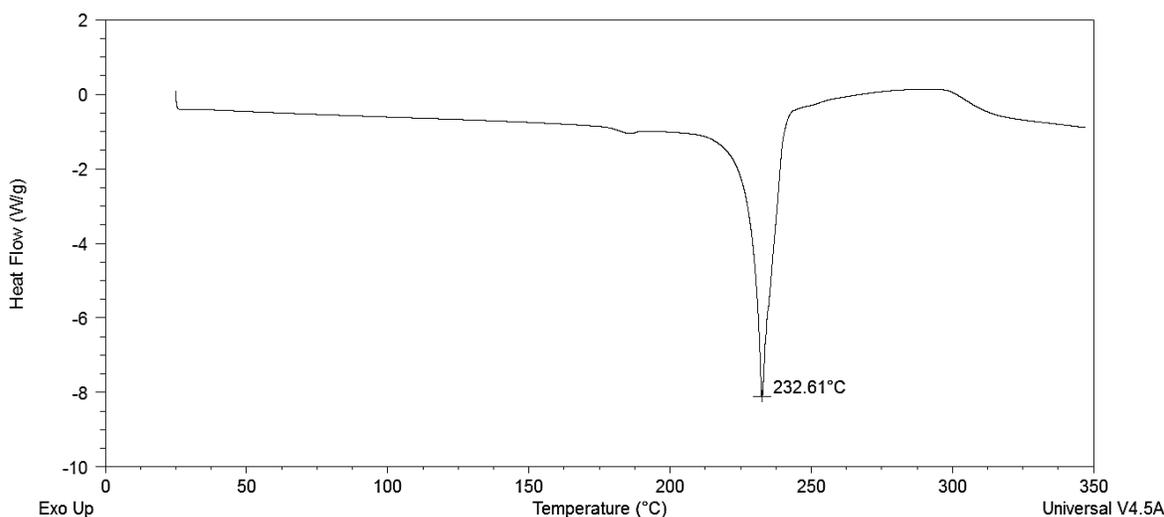


Figura 4.13. Termograma DSC del compuesto 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2).

La ventaja de haber protegido al grupo amino es que este compuesto tiene una alta estabilidad térmica que es lo que se requiere para no oxidar la amina o que se entrecruce el diacetileno por acción de la temperatura. Como se muestra en el termograma de DSC solo se observa un pico de transición endotérmica correspondiente al punto de fusión del diaminodifenildiacetileno protegido (**2**) a una temperatura de 232° C y por arriba de esa temperatura no muestra una tendencia a descomponerse u oxidarse. El punto de fusión por DSC fue 10 °C mayor que en el aparato de Fisher-Johns (240-242 °C).

El rendimiento obtenido para este compuesto fue de 89.5 %.

Los espectros de infrarrojo, de RMN y el termograma del 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2**) se encuentran en la sección de anexos (capítulo 6).

4.7 Reacción de desprotección de aminas

Ya obtenido el compuesto difenildiacetileno protegido (**2**) con el Boc, se deriva la remoción de éste para obtener la amina libre.

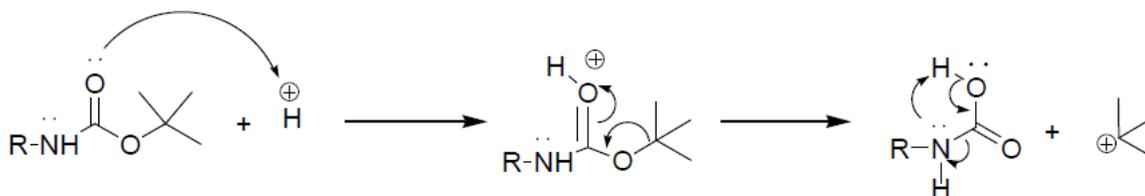
La desprotección de aminas se puede llevar a cabo a condiciones de acidez o basicidad ligera y a temperatura ambiente. Se puede adicionar ácido clorhídrico a la amina protegida lo cual genera un ácido carbámico que siendo inestable se descarboxila in situ generando a la amina libre⁷⁵.

De acuerdo a la siguiente se muestra el mecanismo de reacción de desprotección de aminas (figura 4.14):

Reacción de desprotección de aminas



1er paso. Generación del carbocatión tert-butilo y del ácido carbámico



2o paso. Descarboxilación espontanea del ácido carbámico

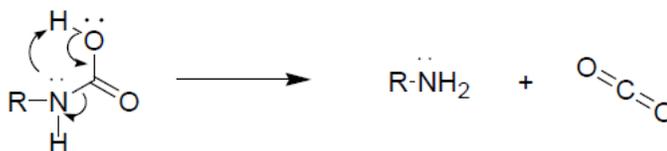


Figura 4.14. Mecanismo de reacción de desprotección de aminas.

Para esta reacción de desprotección el compuesto (2) se disuelve en metanol y se agrega el ácido clorhídrico, con una cantidad similar de metanol, y a temperatura ambiente. Se muestra en la figura 4.15 la reacción para obtener el compuesto 3.

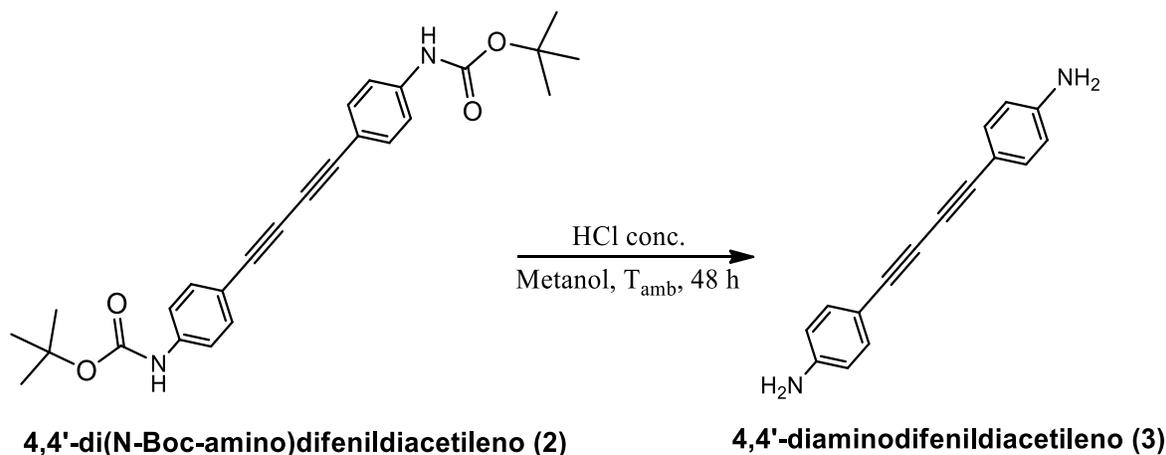


Figura 4.15. Reacción de obtención del compuesto desprotegido 4,4'-diaminodifenyldiacetileno (3).

La reacción tiene una duración de 48 horas y en ella se observa el desprendimiento de burbujas y el ascenso de temperatura. Debido a que aún aparece la señal del grupo carbonilo en el espectro infrarrojo (1699 cm^{-1}) la reacción podría dejarse por más tiempo pero el diacetileno tiende a descomponerse en medio ácido y formaría un haluro de vinilo, y por esa razón el rendimiento para esta reacción podría ser bajo.

Después de 48 horas la señal del carbonilo sigue en el espectro pero disminuye su intensidad después de ese tiempo lo que indica que la desprotección se llevó a cabo.

Debido a que el diacetileno puede descomponerse y entrecruzarse es importante proseguir con el siguiente paso de reacción de inmediato o poner el producto en un disolvente (DMF, dioxano) y en refrigeración. Sin embargo, no por más de 24 horas

pues aun estando refrigerado puede entrecruzarse topoquímicamente y dejar de ser soluble en disolventes orgánicos.

El producto fue lavado con acetona y secado al vacío.

4.8 Caracterización del 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3)

4.8.1 Espectroscopia de infrarrojo

En el espectro de infrarrojo (figura 4.16) que corresponde a la reacción de desprotección del 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2**) para dar lugar al 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3**); se puede ver la desaparición del grupo carbonilo (C=O) en 1698 cm^{-1} , y con esto se sabe que el grupo Boc desaparece de la molécula. De igual manera se ve una señal ancha (debido a que está en metanol) que correspondería al uretano entre ($3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$), pero en realidad se trata de la doble señal de la amina ($3458, 3428\text{ cm}^{-1}$).

Especie	4,4'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2)	4,4'- diaminodifenildiacetileno (3)
Amina	-----	3458.70, 3428.00
Diacetileno	2214.90, 2146.96	2211.76, 2126.74
Anillo de Benceno	1579.37, 1513, 1401.90	1604.81, 1550.50, 1503.26
Uretano	3372.26	Desaparece
Carbonilo	1698.44	Desaparece
Tert-butilo	2980-2932	Desaparece

Tabla 4.3. Comparación de las señales características de IR de 4,4'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2) y de 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3).

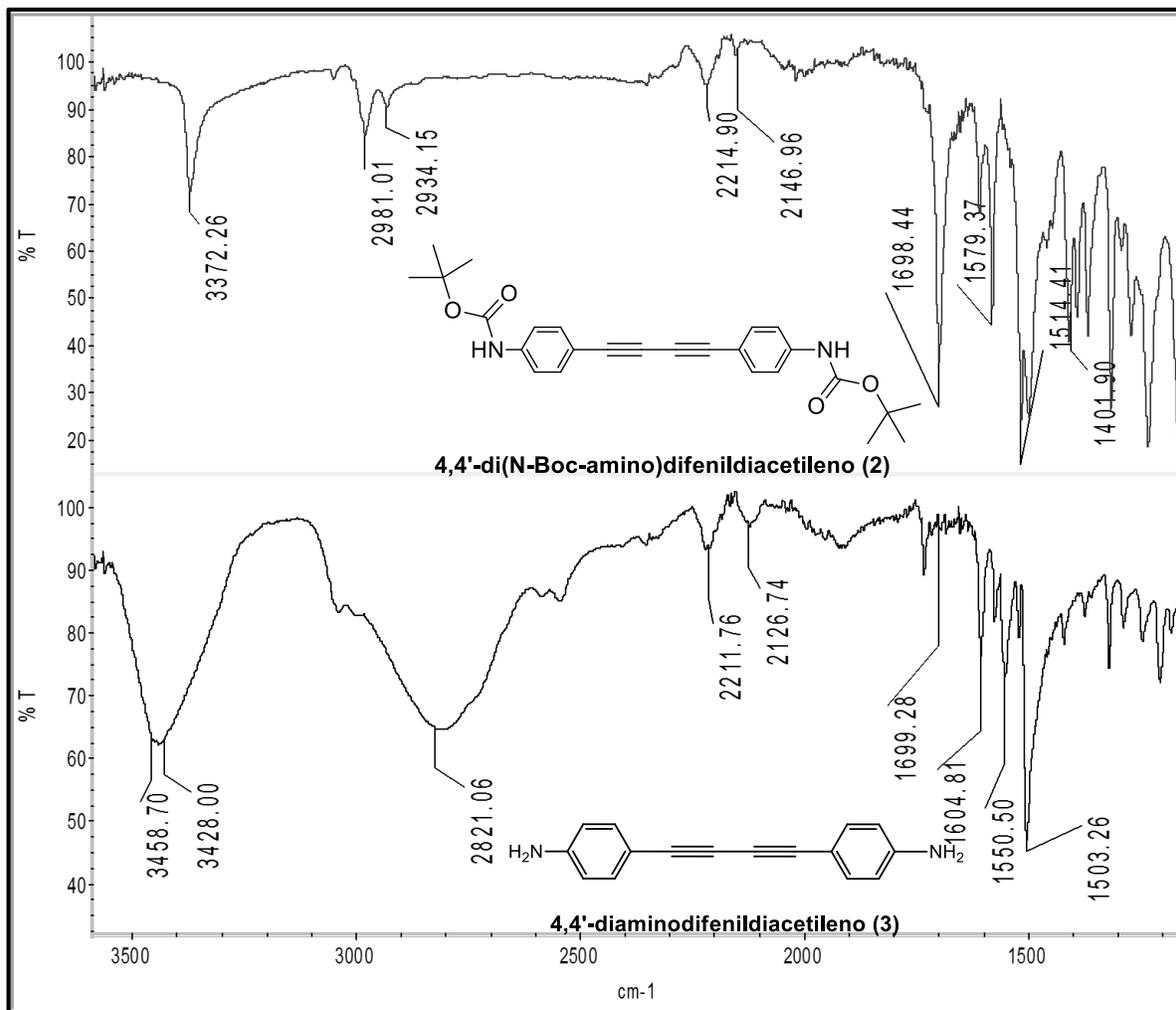


Figura 4.16. Espectro de IR del compuesto desprotegido 4,4'-diaminodifenyldiacetileno (3).

4.8.2 Resonancia Magnética Nuclear

A continuación se muestra el espectro RMN del núcleo ^1H del 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3**) en la figura (4.17). En este espectro ya no aparece el singulete del *tert*-butilo (1.47 ppm) del grupo Boc. Por otra parte aparece un sigulete de baja intensidad en 4.98 ppm que pertenece al grupo amino, lo que indica que el compuesto efectivamente está desprotegido.

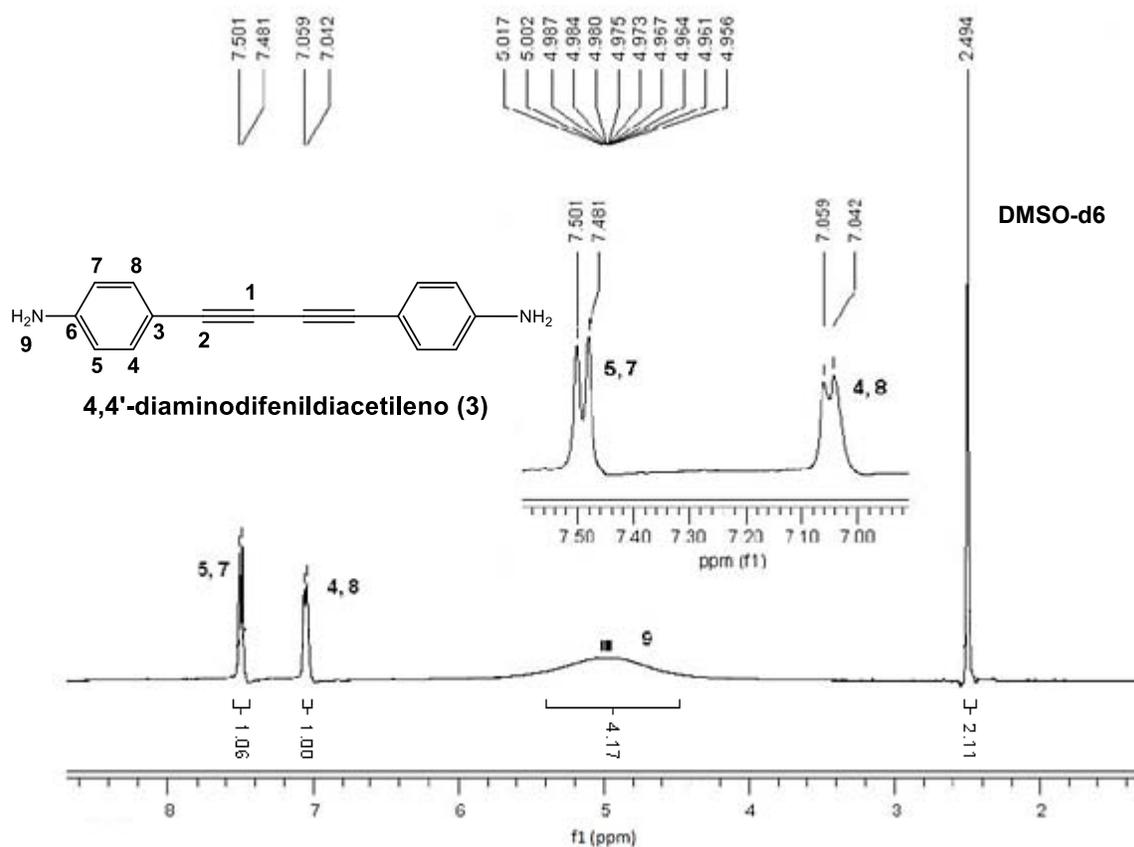


Figura 4.17. Espectro RMN de ^1H del compuesto desprotegido 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3**).

En el siguiente espectro se aprecian las señales para el núcleo de ^{13}C del 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3**) (figura 4.18), donde se observan dos señales en 81.74 y 73.77 ppm que son del diacetileno, y en 137.18, 133.77, 121.81 y 116.98 ppm que pertenecen al anillo de benceno.

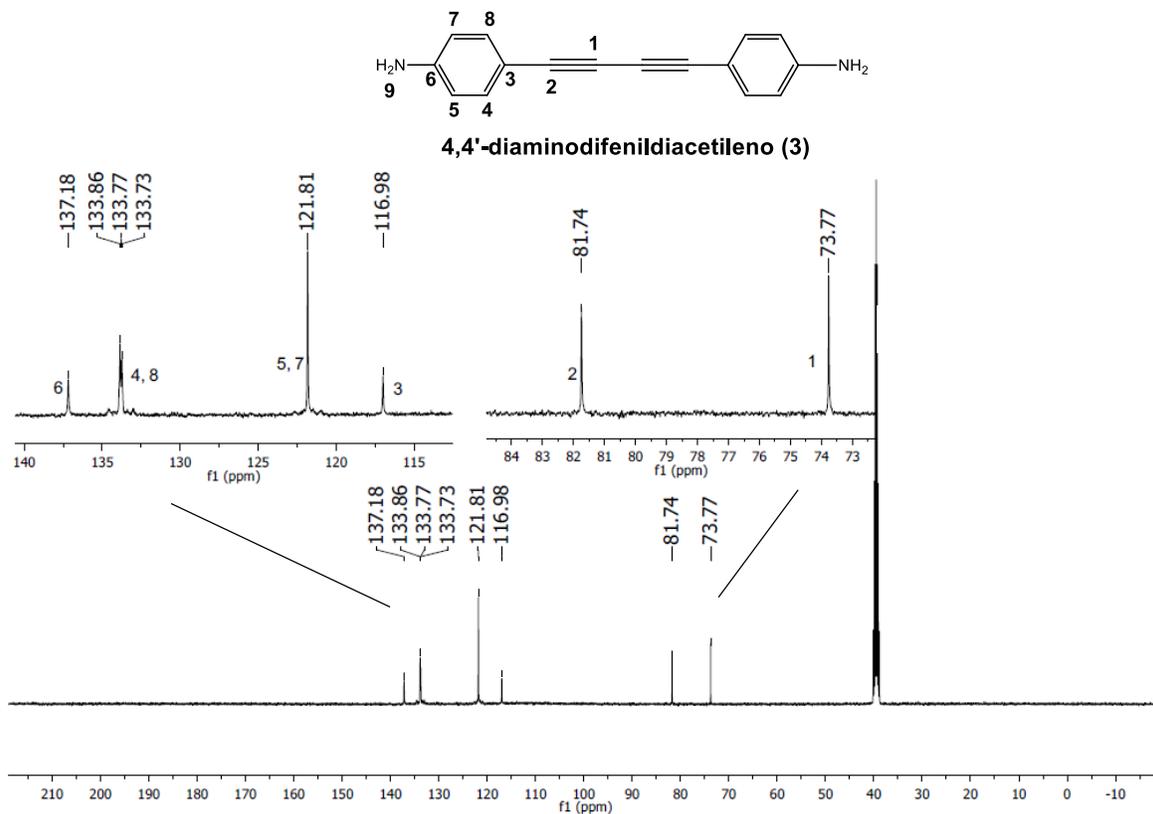


Figura 4.18. Espectro RMN de ^{13}C del compuesto desprotegido 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3**).

4.8.3 Análisis Térmico

Particularmente se realizó el estudio térmico para este compuesto 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3**) debido a que ocurre una reacción de polimerización térmica a una temperatura mayor a 200 °C; los triples enlaces del 4,4'-diaminodifenildiacetileno reaccionan entre sí y se forman redes entrecruzadas como se muestra en la figura 4.19:

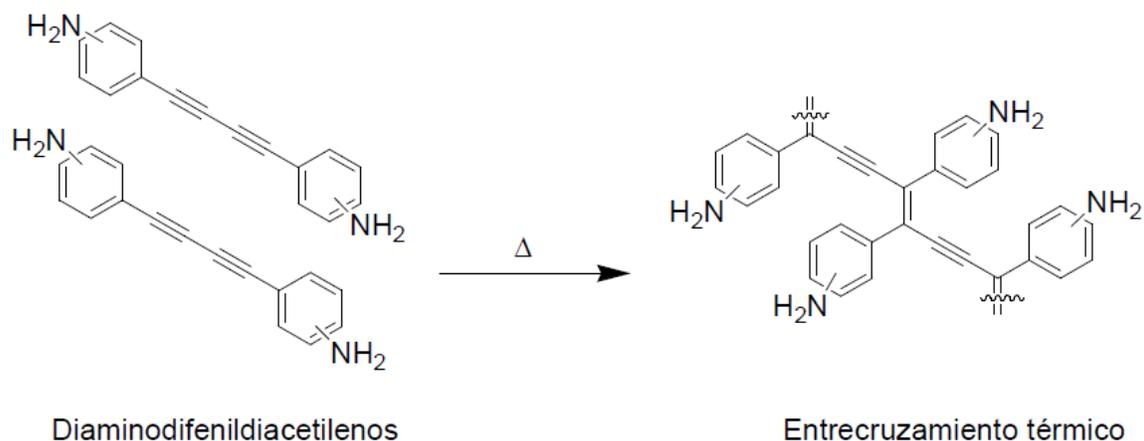


Figura 4.19. Polimerización térmica de diaminodifenildiacetilenos.

Es necesario conocer la temperatura de polimerización térmica del diacetileno pues si esto ocurre antes de que se alcance la temperatura de reacción de Reisch-Schulte es posible que no se realice la reacción de formación del pirrol, o la reacción de polimerización térmica se vería favorecida sobre la reacción de formación de pirrol.

En el termograma se muestra la transición de entrecruzamiento térmico (figura 4.20), pero no la de punto de fusión como se esperaba así que se midió ésta propiedad por medio de un aparato de Fisher- Johns y fue de 208-210 °C.

La reacción de polimerización térmica ocurre a 252 °C, como se ve en el pico del termograma (figura 4.20). La temperatura de reacción a la que se lleva a cabo la reacción de formación de pirrol a las condiciones de Reisch-Schulte es en un intervalo de (75-110) °C; por ende, es posible y recomendable llevar a cabo la

reacción de formación del pirrol a temperaturas que no rebasen los 200 °C. Es adecuado llevar a cabo la reacción a 110 °C para que el rendimiento sea bueno.

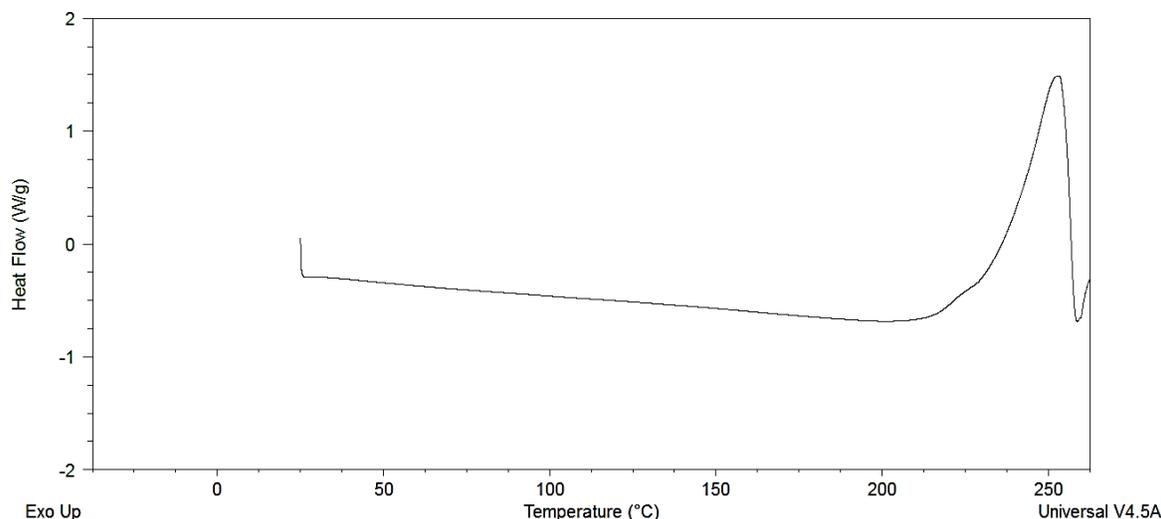


Figura 4.20. Termograma DSC del compuesto desprotegido 4,4'-diamonidifenildiacetileno (3).

EL rendimiento de éste compuesto fue de 57% debido a que la reacción se lleva a cabo en medio ácido pues se da la formación del haluro de vinilo.

Los espectros de infrarrojo, de RMN y el termograma del 4,4'-difenildiacetileno (3) se encuentran en la sección de anexos en el capítulo 6.

4.9 Síntesis del compuesto fenilpirrol hiperramificado en posición *para* por medio de la reacción de poliadición de los monómeros del tipo AB₂

El siguiente y último paso de reacción consiste en la obtención del compuesto hiperramificado *para*-fenilpirrol hiperramificado (4) por medio de la reacción de poliadición del monómero del tipo AB₂ (4,4'-diaminodifenildiacetileno (3)) bajo las condiciones de reacción de Reisch-Schulte.

En diferentes casos para la reacción de Reisch-Schulte se utilizan sales de cobre en cantidades catalíticas; la adición nucleofílica en alquinos es catalizada por

metales de transición como Pt, Ti, W, Ni, Co, Ta y Pd, en este caso el CuCl (I) es fácil de manejar, relativamente barato y es regioselectivo.

En el año 2006, G. Huerta y L. Fomina⁸³ propusieron un mecanismo de reacción para la adición de aminas a diacetilenos en el que el cobre participa en la reacción para facilitar la adición de las aminas a la triple ligadura, y con la posterior intervención de intermediarios carbénicos se da la formación del anillo de pirrol. La figura 4.21 muestra el mecanismo de reacción de formación de pirroles adaptado al compuesto 4,4'-diaminodifenildiactileno (**3**).

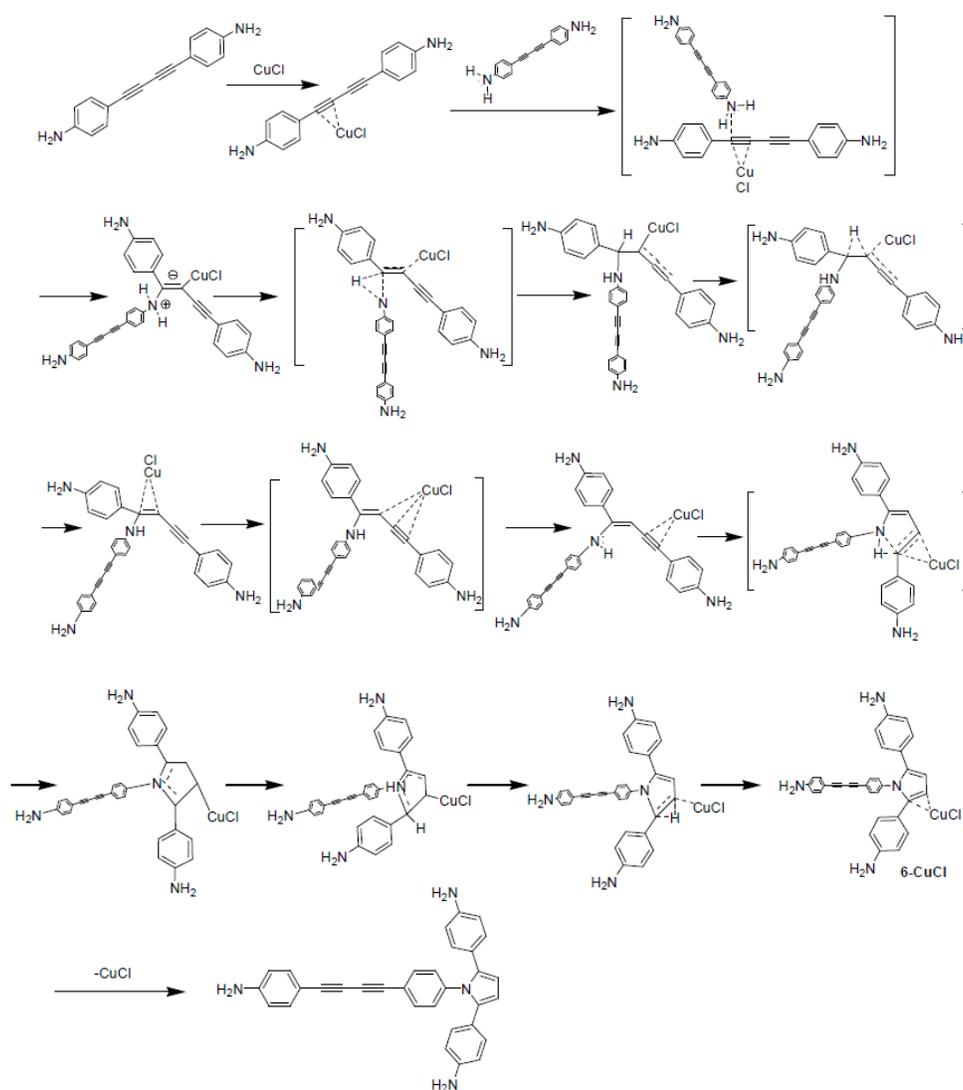


Figura 4.21. Mecanismo de reacción de formación de pirroles a partir de 4,4'-diaminodifenildiactileno (**3**).

Para el monómero 4,4'-diaminodifenildiacetileno está el grupo diacetileno central (A) y en los extremos el grupo amino (B). Por ende este es un monómero del tipo AB₂ (figura 4.22).

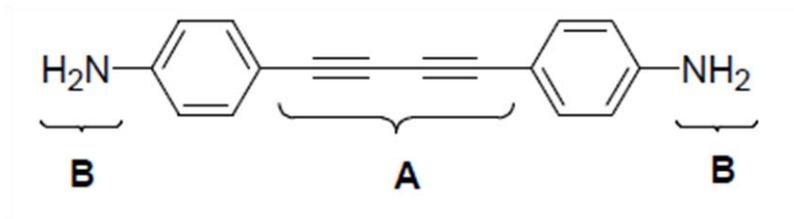


Figura 4.22. Representación de un monómero del tipo AB₂ para el 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3).

Para las reacciones de poliadición de estos monómeros, en este caso el grupo amino (B) de una molécula AB₂ reacciona con el grupo diacetileno (A) de otra molécula AB₂, esta reacción da lugar a un tercer grupo (C) que en este caso es el anillo de pirrol.

En la figura 4.23 se muestra el crecimiento del compuesto hiperramificado (4).

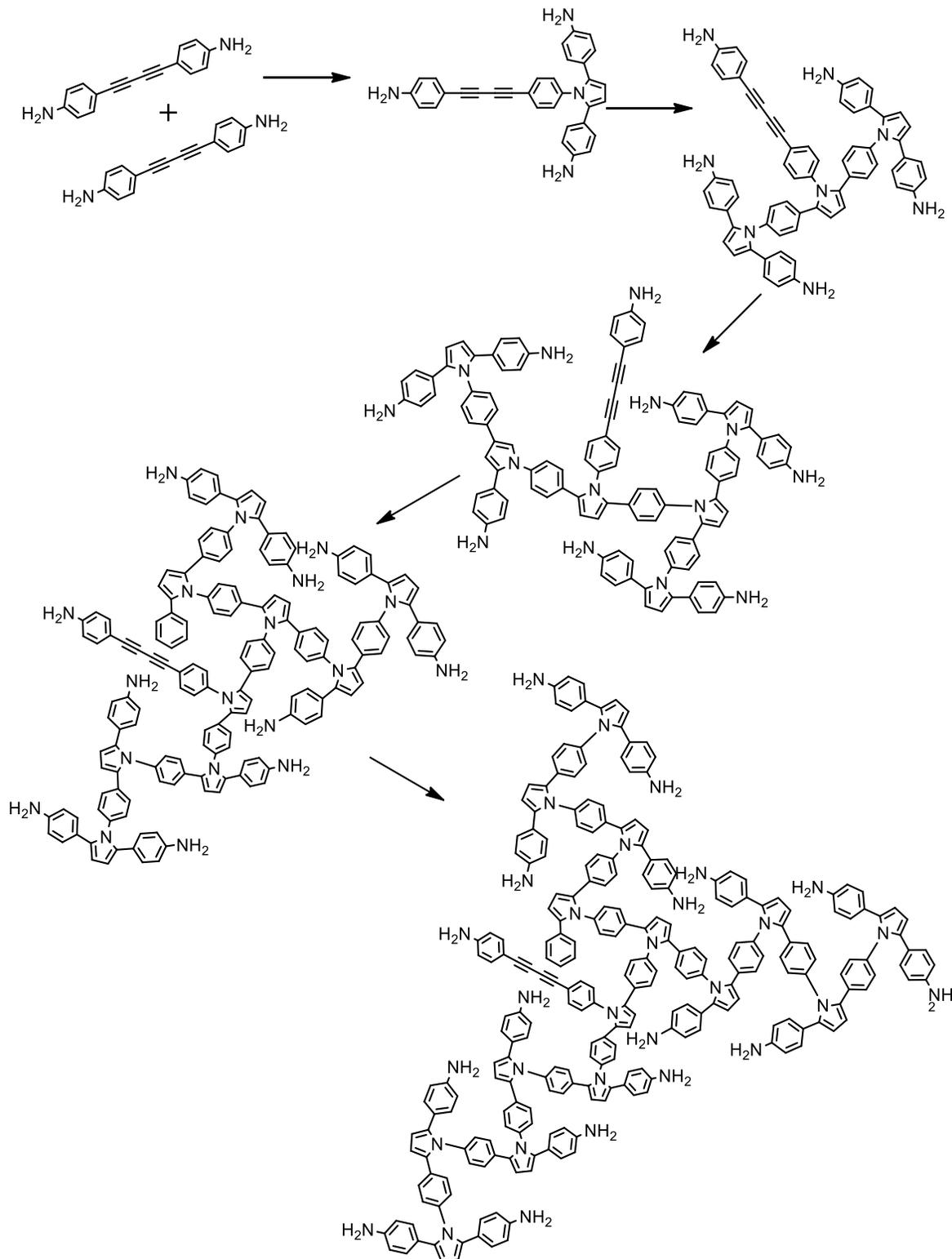


Figura 4.23. Reacción de poliadición para la formación del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

La reacción de poliadición termina cuando se agota el monómero, o cuando por impedimento estérico de las moléculas ya no es posible la adición de más monómeros.

En el año 2011 J. Godinez y L. Fomina⁸ utilizaron dos disolventes (dioxano y DMF) en los cuales se realizaron las reacciones para la formación del anillo de pirrol para los compuestos hiperramificados en posición *orto*, *meta* y *para*.

Utilizando DMF como disolvente con cloruro de cobre (I), en atmosfera de nitrógeno a un rango de temperatura de 70 °C a 110 °C se alcanzan mayores rendimientos que en dioxano a la misma temperatura de 70 °C. El monómero 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3**) se disuelve parcialmente en dioxano, incluso al aumentar la temperatura se pueden apreciar pequeñas partículas insolubles, en DMF el monómero es soluble a temperatura ambiente, es por eso que los rendimientos son menores con dioxano.

Según lo reportado por J. Godinez y L. Fomina⁸, se alcanzan mayores rendimientos con los monómeros donde el grupo amino se encuentra en posición *para* (**4**) en comparación con los monómeros en donde el grupo amino está en la posición *meta* y en menor medida en la posición *orto* debido posiblemente al impedimento estérico al acomodarse las moléculas del polímero y por la formación del pirrol. Pues la posición *para* del grupo amino hace posible que la interacción entre éste y el diacetileno se realice con mayor facilidad que en las otras posiciones.

El compuesto hiperramificado en posición *para* (**4**), obtenido en este trabajo de tesis es insoluble en disolventes orgánicos a excepción del DMSO, DMF y acetona.

Es curioso que un material con alta conjugación presente solubilidad como este polímero hiperramificado porque generalmente los compuestos conjugados no presentan esta propiedad. La solubilidad puede deberse a los grupos amino en la periferia del polímero, así que de alguna manera la insolubilidad por la conjugación predomina sobre la solubilidad por los grupos amino en casos particulares como los mencionados.

Cabe mencionar que J. Godinez y L. Fomina⁸ trataron de obtener los compuestos hiperramificados solubles variando las condiciones de reacción, tomando fracciones de producto a diferentes tiempos de reacción y reportaron que sólo una mínima cantidad del compuesto en posición *para* fue soluble en acetona, pero no lograron reproducirlo aún bajo las mismas condiciones.

En la experimentación para esta tesis igual se tomaron fracciones de la reacción de obtención del compuesto en posición *para* a diferentes tiempos y solo se descubrió que era también soluble en acetona, así como en DMSO y DMF, no solo a diferentes tiempos de reacción sino también cuando el compuesto ya se tenía seco y purificado.

4.10 Caracterización del *para*-fenilpirrol hiperramificado

4.10.1 Espectroscopía de infrarrojo

Se hace una comparación de los espectros de IR del compuesto 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3**) y del *para*-fenilpirrol hiperramificado (**4**) (figura 4.24).

La señal del diacetileno ($2100\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$) no desaparece porque la molécula de crecimiento del compuesto ramificado contiene a este grupo. En este caso las ramificaciones que se forman alrededor del grupo diacetileno impiden que llegue un grupo amino y reaccione con el diacetileno; por tanto, el diacetileno siempre está presente.

Para el anillo de pirrol que tiene dobles enlaces, sus señales deben aparecer en la región de $1550\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Estas señales se traslapan con las del anillo de benceno por lo que solo se reportan esas (1651.43 , 1506.01 , 1435.41 cm^{-1}); para la zona comprendida entre $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ está la flexión N-H que confirma la presencia del grupo amino ($3410\text{-}3325\text{ cm}^{-1}$) y con ello la del anillo de pirrol, esta señal se aprecia muy ancha.

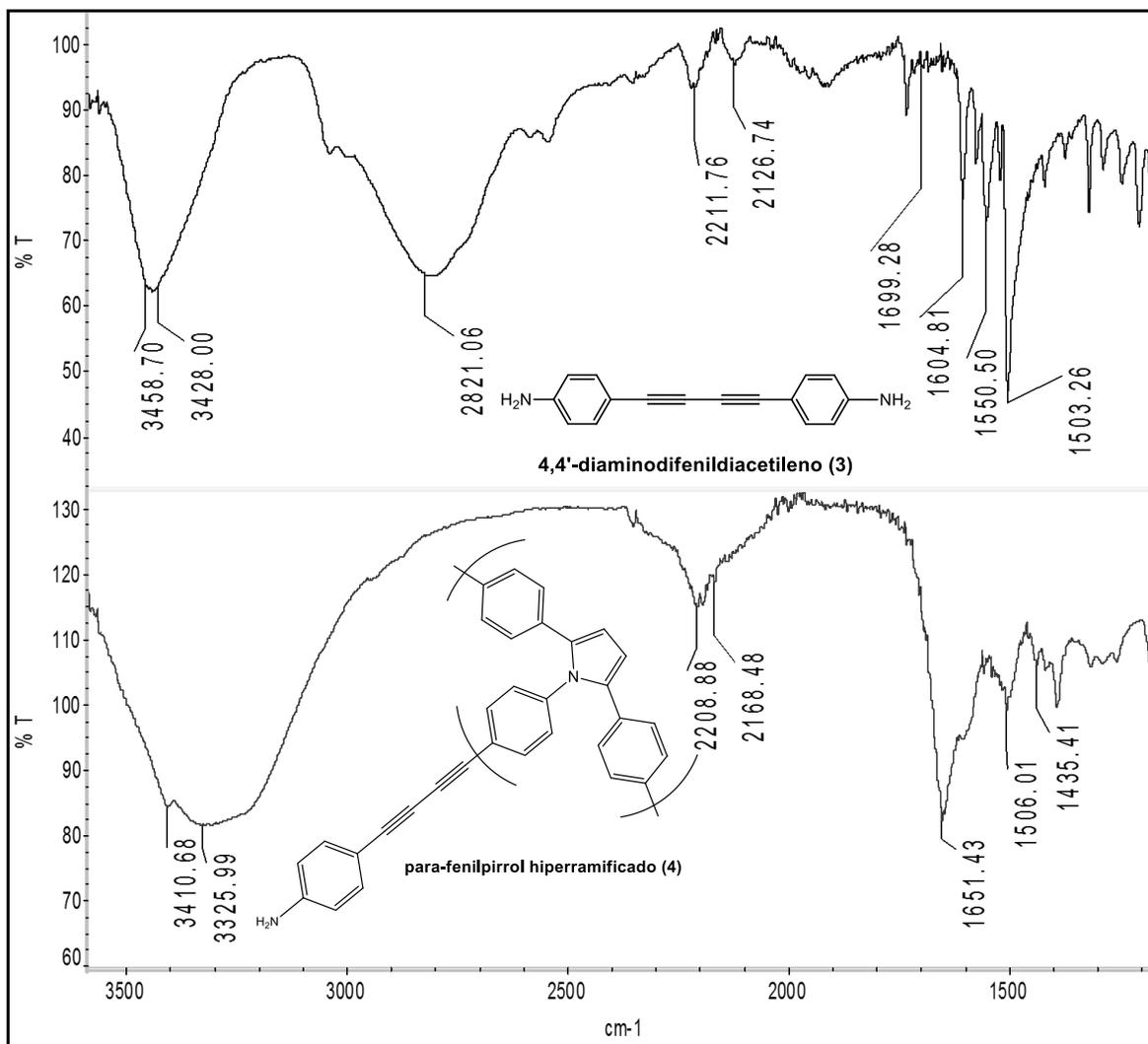


Figura 4.24. Espectro de IR del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

En la tabla 4.4 se comparan las señales del monómero (3) y del polímero hiperramificado (4).

Especie	4,4'- diaminodifenildiacetileno (3)	<i>Para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4)
Amina	3458.70, 3428.00	3410.68, 3325.99
Diacetileno	2211.76, 2126.74	2168.48, 2208.88
Anillo de Benceno	1604.81, 1550.50, 1503.26	1651.43, 1506.01, 1435.41

Tabla 4.4. Comparación de las señales características de IR del compuesto 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3) y del *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

4.10.2 Resonancia Magnética Nuclear

Para tener la certeza de que se formó el anillo de pirrol en el compuesto hiperramificado y que en el espectro de IR las señales que le corresponden se traslapan con las del anillo de benceno se realizó RMN de la parte soluble del compuesto **4**.

En la figura 4.23 se muestra el espectro de RMN del núcleo ^1H de la parte soluble del compuesto **4**; se amplió la zona en donde se debe encontrar el hidrogeno que corresponde al anillo de pirrol en 6.59 ppm y se aprecia con claridad, igualmente se nota la señal de la amina en 5.78 ppm.

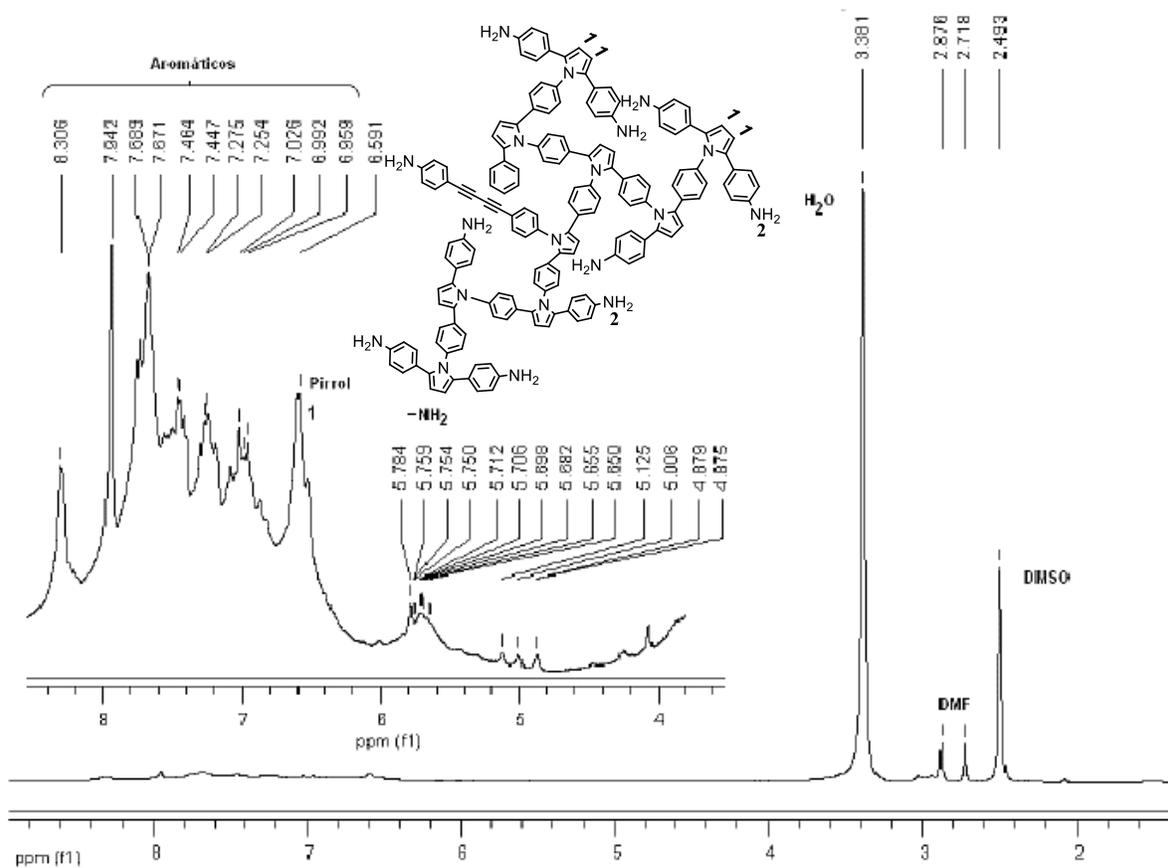


Figura 4.25. Espectro RMN de ^1H de la parte soluble del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

4.10.3 Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C CP MAS

Ya que el compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4) no es lo suficientemente soluble para pasar por el espectro RMN ^1H y ^{13}C con claridad en estado líquido se realizó la resonancia en estado sólido para el núcleo ^{13}C (RMN ^{13}C CP MAS; CP MAS: Cross Polarization-Magic Angle Spinning) (figura 4.26).

En este espectro del compuesto hiperramificado en posición *para* (4) se observa la señal característica del carbono del anillo de pirrol (104.61 ppm), la cual se encuentra junto a las señales que corresponden a los anillos de benceno (128.76, 118.90, 114.62 ppm), también se observan las señales del diacetileno en 74.50 y

71.35 ppm, la del carbono de éste unido a la amina (147.78 ppm) y la del carbono unido al nitrógeno del pirrol (151.83 ppm).

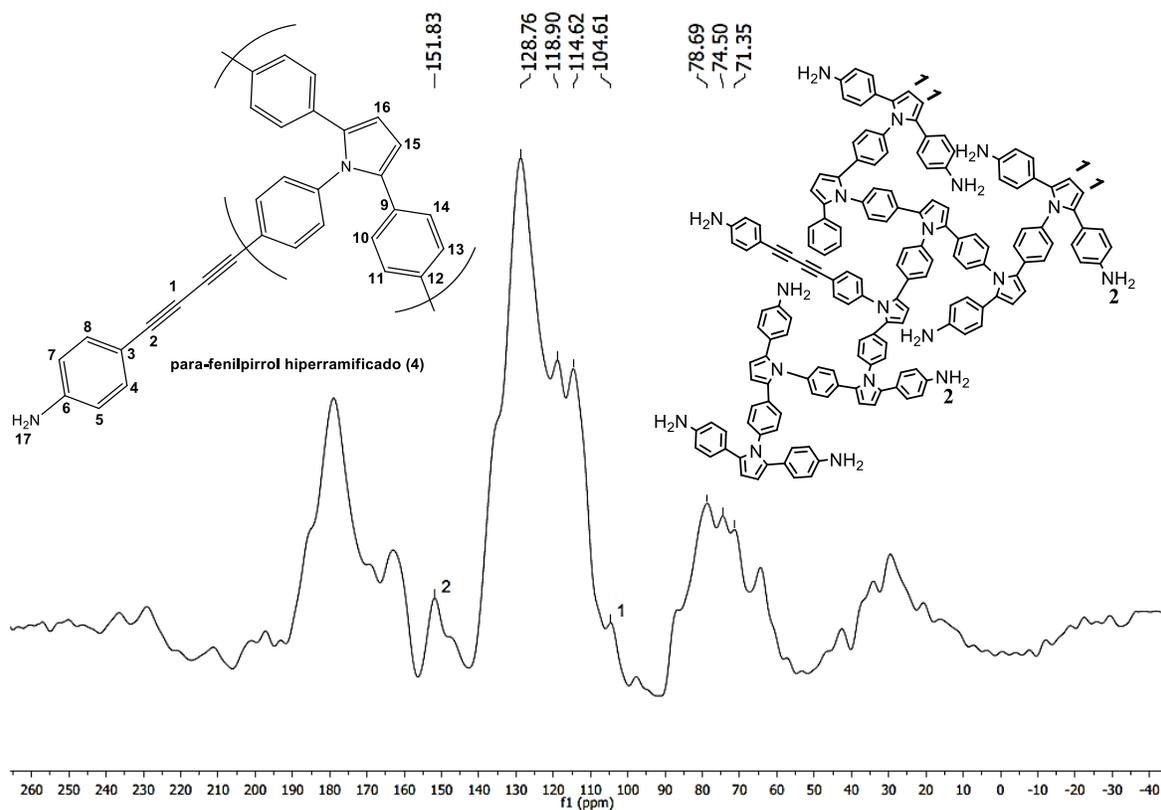


Figura 4.26. Espectro RMN de ^{13}C CP MAS para el compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

4.10.4 Análisis térmico

El compuesto hiperramificado en posición *para* (4) presenta alta estabilidad térmica. En la figura 4.27 se presenta el termograma TGA de este compuesto. Se observa como apenas a una temperatura de 200 °C presenta una pérdida de 6.2% de masa, a los 793 °C de temperatura lleva una pérdida de 37% de peso y no se observa una descomposición súbita, más bien la pérdida de masa respecto al aumento de temperatura es prácticamente constante.

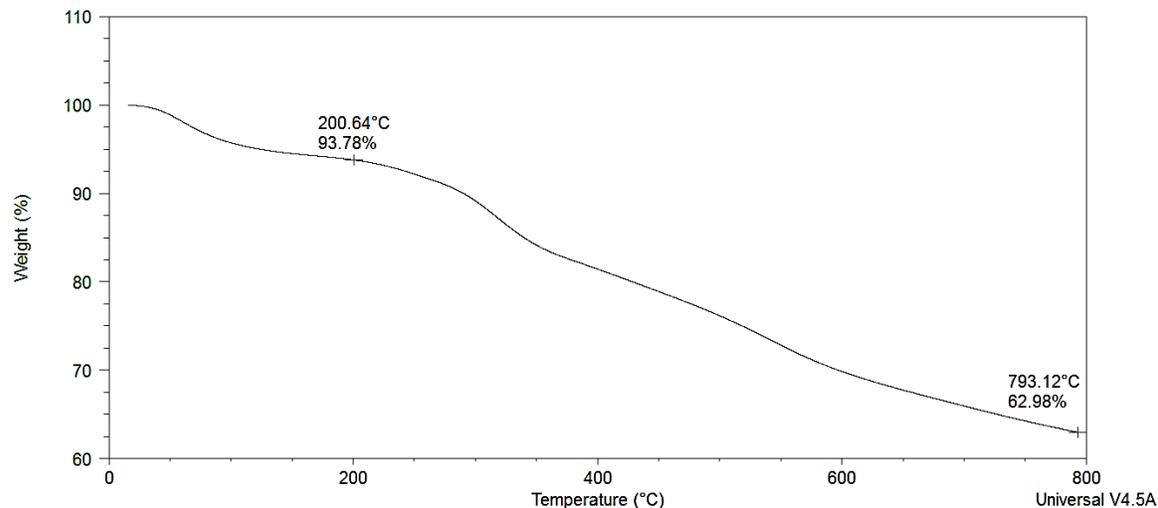


Figura 4.27. Termograma TGA del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

Los espectros de infrarrojo, de RMN y el termograma del *para*-fenilpirrol hiperramificado (4) se encuentran en la sección de anexos en el capítulo 6.

4.10.5 Espectroscopia Ultravioleta visible

Para realizar la espectroscopia UV-vis del compuesto hiperramificado se tomó una cantidad de 0.005g y se disolvieron en 20 ml de DMSO, posteriormente esa solución se diluyó con un matraz aforado en 5 ml de DMSO para agregarla a la celda de cuarzo que se inserta en el espectrofotómetro UV-vis. No se ha realizado espectroscopía UV para este compuesto 4.

En principio se observa que el compuesto 4 absorbe en la región de UV cercano ($\lambda_{\max}=350$ nm), un indicio de su alta conjugación.

Debido a que el compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado tiene un grupo compuesto cromóforo (diacetileno) y un auxocromo (amina) ocurre un efecto batocrómico con el que la longitud de onda de absorción de una sustancia se desplaza hacia longitudes de onda más grandes o de menor energía debido a estos sustituyentes. Por lo tanto la λ_{\max} no corresponde concretamente a la del diacetileno

(225-235 nm) y mucho menos a la de la amina (190 nm); específicamente los grupos amino tienen efecto auxocrómico respecto al benceno, el benceno en el compuesto hiperramificado tiene a al grupo terminal amino en su estructura. Por lo tanto al tener el efecto batocrómico la λ_{\max} que estamos observando es la del diacetileno desplazado por la amina (figura 4.28) que es un auxocromo.

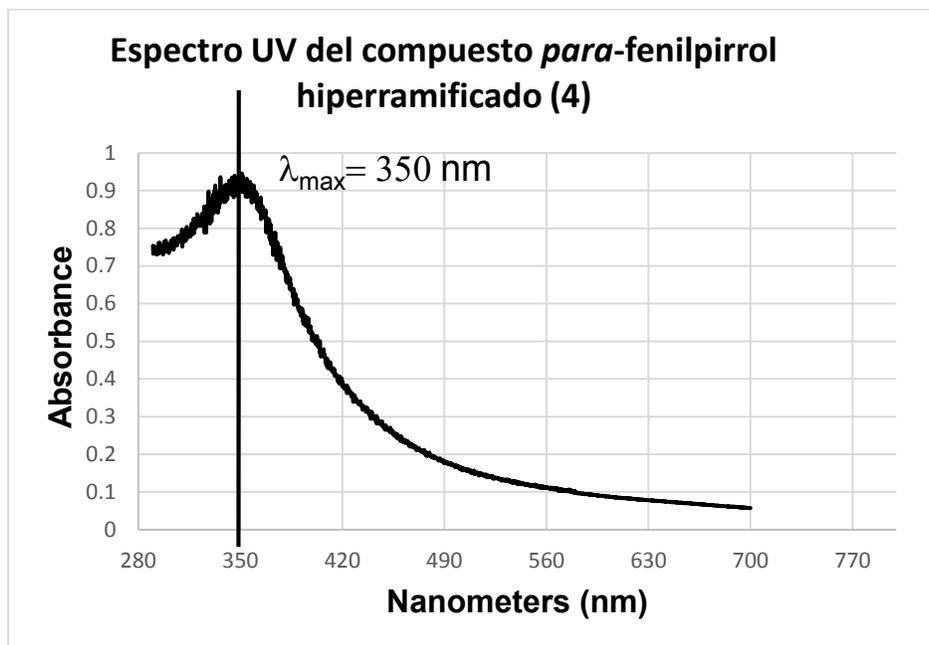


Figura 4.28. Espectro UV-vis del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

La utilidad de saber la longitud de onda máxima obtenida por espectroscopia UV-visible nos permite calcular el valor de *band gap* para saber si el compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado es un semiconductor y candidato para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. La mayor eficiencia en los dispositivos comerciales ha sido cuando el *band gap* se encuentra en la región visible del espectro de emisión de luz (1.59 - 3.18 eV)⁸⁴, aunque el comportamiento semiconductor se encuentra en un rango más amplio (1 - 4 eV)⁸⁵.

El resultado de la λ_{\max} obtenido por espectroscopia UV-vis puede ser convertido en electrón voltios (eV) mediante la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \therefore E = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde h es la constante de Planck (eVs); c es la velocidad de la luz (nm/s); E es la energía (eV). De esta manera se obtiene:

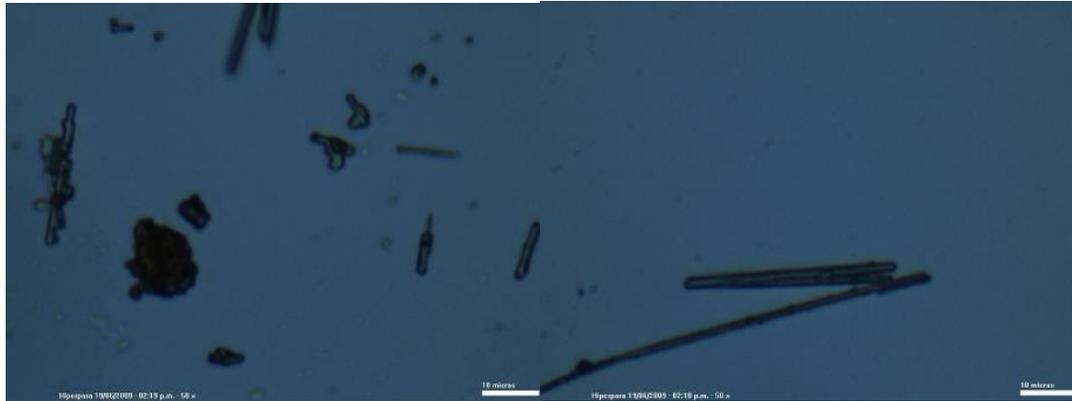
$$E = \frac{(4.135667 \times 10^{-15} \text{ eVs})(3 \times 10^{17} \text{ nm/s})}{350 \text{ nm}} = 3.54 \text{ eV}$$

El valor de 3.54 eV entra en el rango de comportamiento semiconductor (1 – 4 eV) aunque fuera del *band gap* de mayor eficiencia pero no lo descarta para su utilización en dispositivos optoelectrónicos.

4.11 Estudio de morfología del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4)

Previamente J. Godínez⁸ realizó un estudio preliminar de la morfología del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado a través de microscopia de polarización.

En la figura 4.29 se muestran dos fotomicrografías del compuesto (4) con 50 aumentos, realizadas en un microscopio óptico de polarización. En estas se aprecia la existencia de partículas de forma irregular (figura 4.29 inciso a) así como también estructuras en forma de cilindros con tamaños de entre 10 y 30 micras de largo (figura 4.29 inciso b).



a)

b)

Figura 4.29. Fotomicrografías de una muestra del compuesto (4).

En general las observaciones con el microscopio óptico revelaron que existen partículas con morfologías diferentes que adoptan formas planas y alargadas, con irregularidades, y cilíndricas como en la figura 4.29 inciso b.

También se tomaron fotografías con polarizadores cruzados (figura 4.30), donde se observó que la luz se depolariza y se presentan colores que dependen de la polarización de incidencia. Esto es característico de una estructura que presenta un ordenamiento y que se manifiesta en una anisotropía óptica (birrefringencia), lo que lleva a pensar que el compuesto puede o tiene una estructura cristalina en alguna proporción.



Figura 4.30. Fotomicrografía de una muestra de compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4) observada con polarizadores cruzados.

4.11.1 Difracción de rayos X

Se realizaron diferentes análisis de difracción de rayos X para el compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4). A continuación se muestran los espectros de difracción de rayos X, en donde sólo uno de ellos presenta apenas unos cuantos picos de cristalinidad (figura 4.31), mientras que en el otro solo muestra difracción de corto alcance típica de los materiales amorfos (figura 4.32).

Esto puede deberse a que solo una pequeña parte del compuesto es cristalino y ni esta técnica logra detectar en mayor proporción esa fase cristalina que se espera de este compuesto respecto a lo que se tiene en las microfotografías del microscopio óptico que nos muestran una propiedad de los materiales cristalinos (birrefringencia) con polarizadores cruzados, con lo cual era de esperar que encontráramos picos de cristalinidad pequeños en la difracción de rayos X.

En el espectro de difracción de rayos X (figura 4.32) del polímero hiperramificado en posición *para* (4), se aprecia que hay picos de cristalinidad que aun así no se observan muy claros ni intensos como para identificar algo en concreto, pero si es posible señalar su posición angular (tabla 4.5).

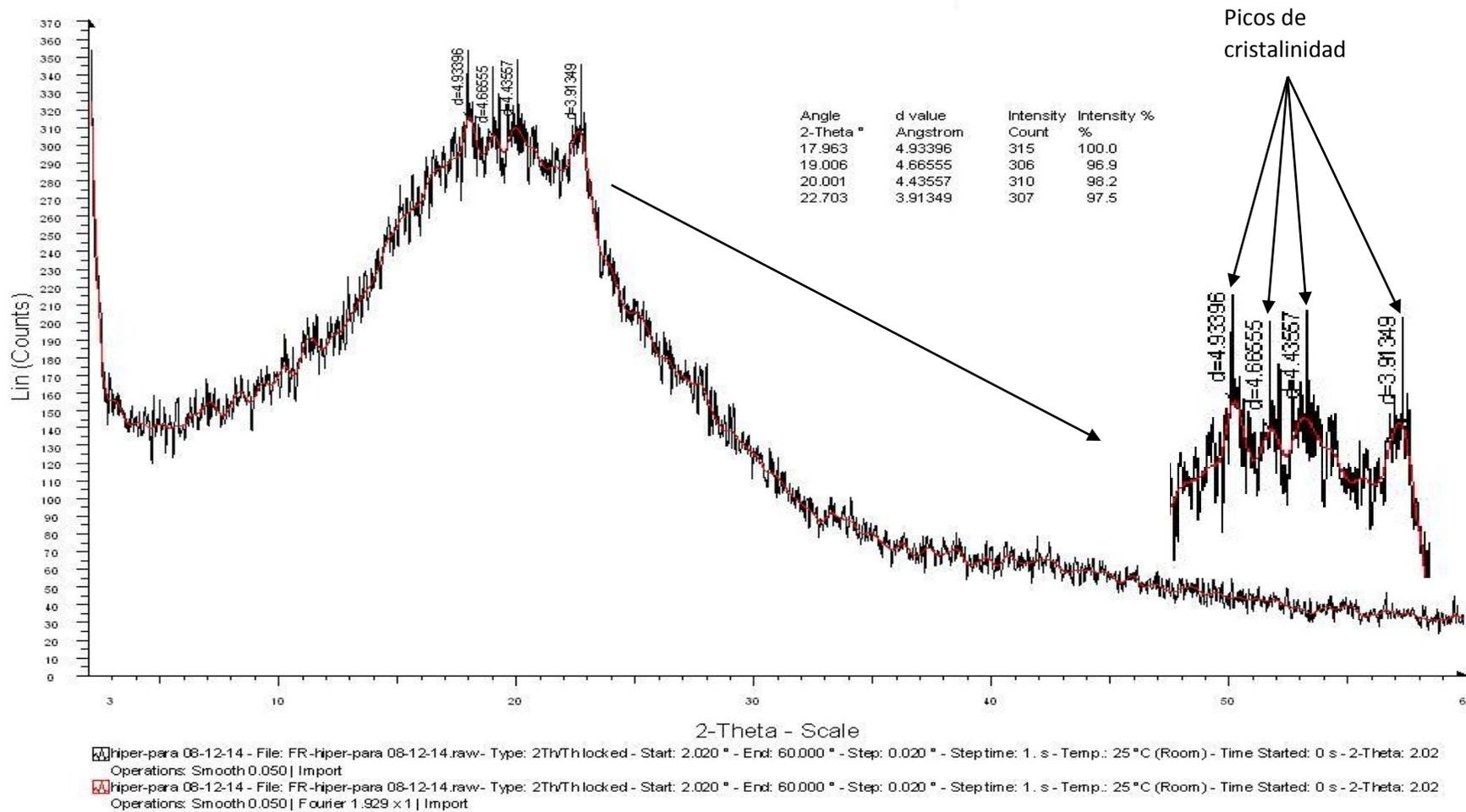


Figura 4.31. Espectro de difracción de rayos X del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4) que presenta unos picos de cristalinidad.

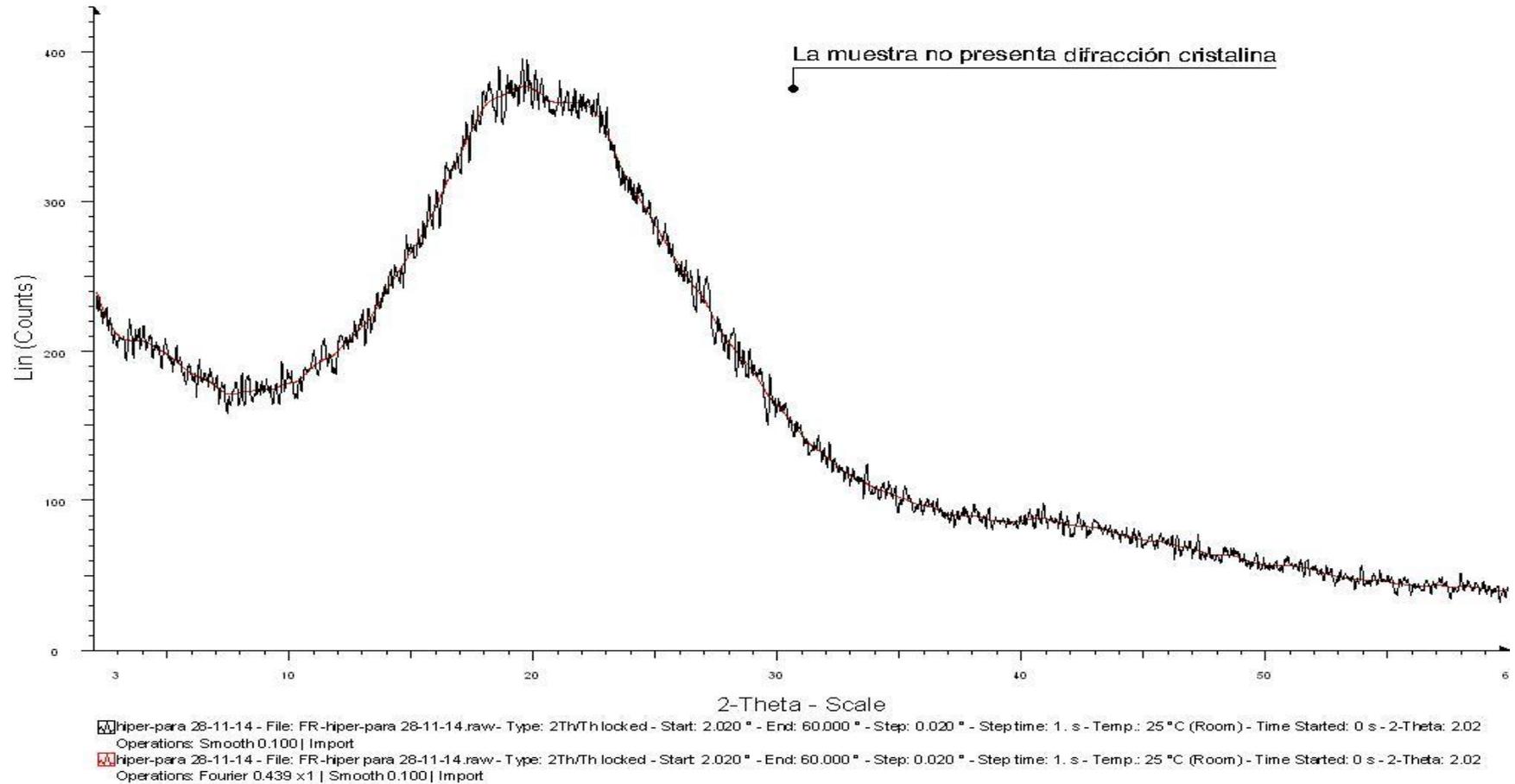


Figura 4.32. Espectro de difracción de rayos X del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4) que muestra difracción amorfa.

Ángulo (2θ)	Valor de distancia (Angstrom)	Intensidad (Cuentas)	Intensidad (%)
17.963	4.933	315	100
19.006	4.665	306	96.9
20.001	4.435	310	98.2
22.703	3.913	307	97.5

Tabla 4.5. Posición angular de los picos de cristalinidad del compuesto hiperramificado en posición *para* (4).

4.11.2 Microscopía Electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscope)

En contraste con la técnica de difracción de rayos X existe una más poderosa para poder visualizar con mayor profundidad la estructura de los materiales, en esta caso es la Microscopia Electrónica de Barrido con la cual se tomaron microfotografías para buscar morfologías cristalinas.

Para realizar las microfotografías se disolvió una pequeña cantidad del compuesto hiperramificado (4) en acetona, con un tubo capilar se tomó una pequeña cantidad de la disolución que fue aplicada por goteo a una placa de vidrio limpia de longitudes de 1 cm², se dejó evaporar la acetona y se guardó la placa en un recipiente seco y sellado, la placa fue recubierta con oro para obtener una mejor resolución en microscopio electrónico de barrido.

En las siguientes microfotografías de la placa donde se aplicó la solución del compuesto hiperramificado (4) se pudo observar en mayor medida la morfología amorfa del polímero (figuras 4.33 a 4.37), pero se lograron encontrar pequeñas figuras geométricas bien definidas (formaciones perfectas de un cuadrado y un rectángulo) y otras no tanto (cuadrados, rectángulos y triángulos irregulares) en las figuras 4.38 a 4.46, que demuestran que el polímero hiperramificado en posición *para* (4) tiene una fase cristalina en proporción mucho menor a la fase amorfa. Esto justifica que en el espectro de difracción de rayos X no se aprecien señales

características de una fase cristalina más que en proporciones de intensidad baja como se mencionó en la sección 4.11.1.

De igual manera en las fotos de la parte amorfa del compuesto se observa un ordenamiento peculiar de estas regiones.

Las condiciones de síntesis pueden ser importantes en la reacción de poliadición, sin embargo para el proceso de cristalización es más significativa la concentración del compuesto hiperramificado en el solvente empleado.

Todas las fotografías que se tomaron en el microscopio se encuentran en la sección de anexos del capítulo 6 para su mejor apreciación.

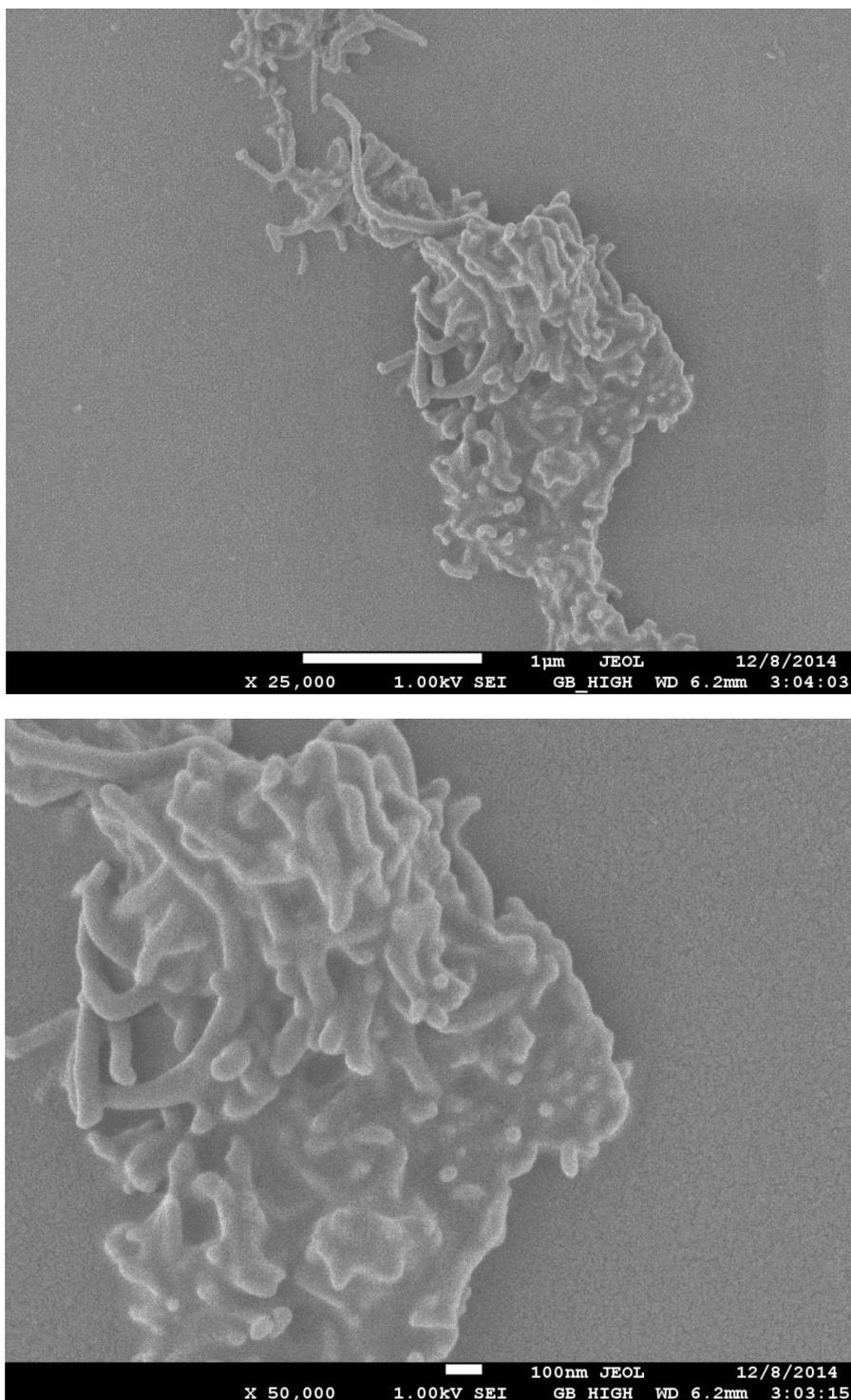


Figura 4.33. Región amorfa con ordenamiento peculiar del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4), se observan estructuras en forma cilindros entrecruzados.

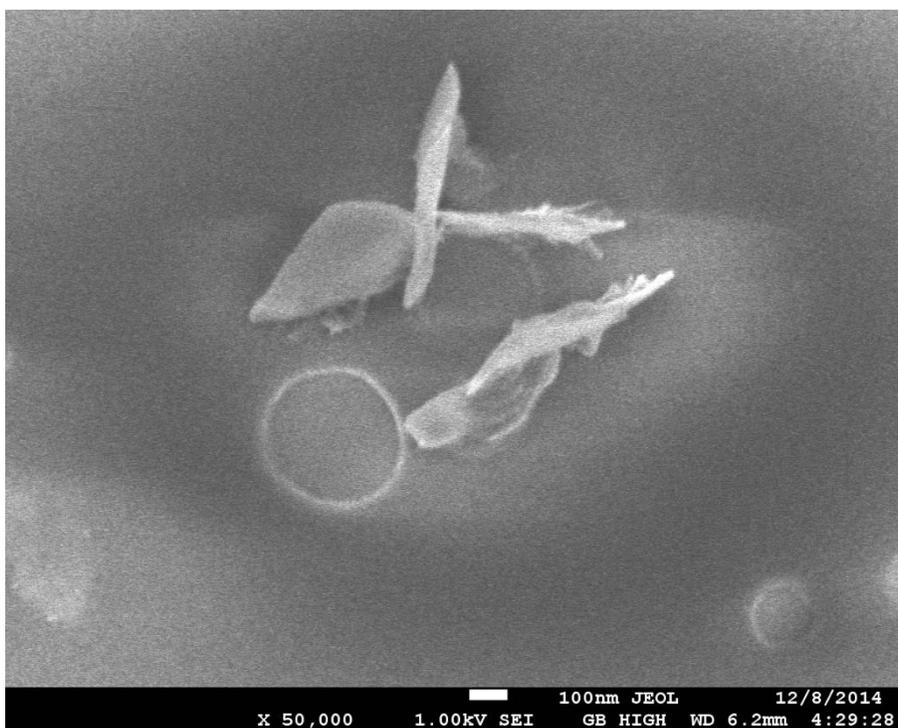
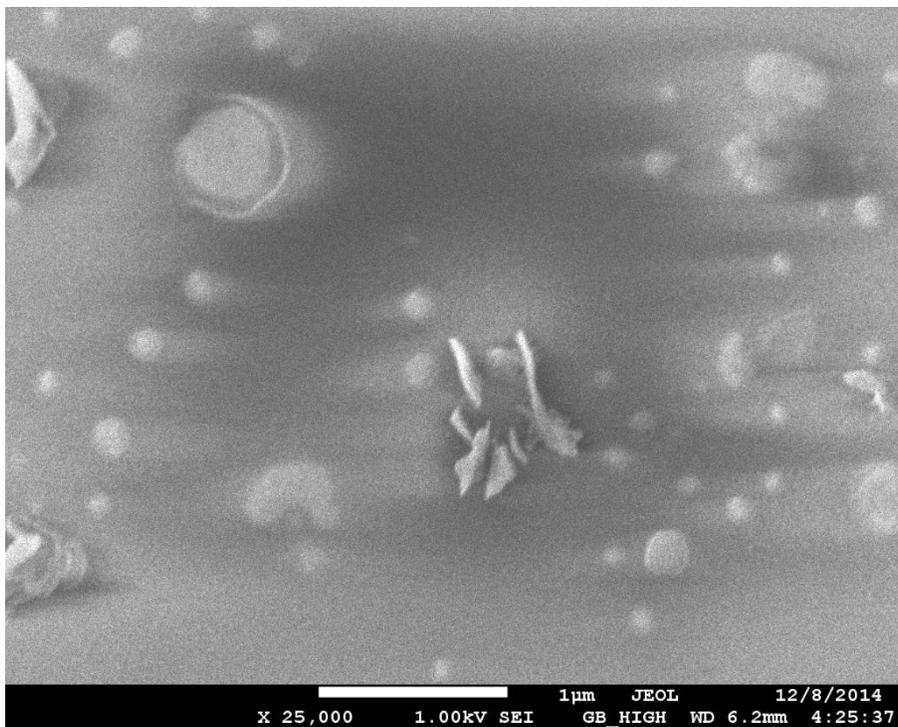


Figura. 4.34. Regiones amorfas con un ordenamiento particular del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

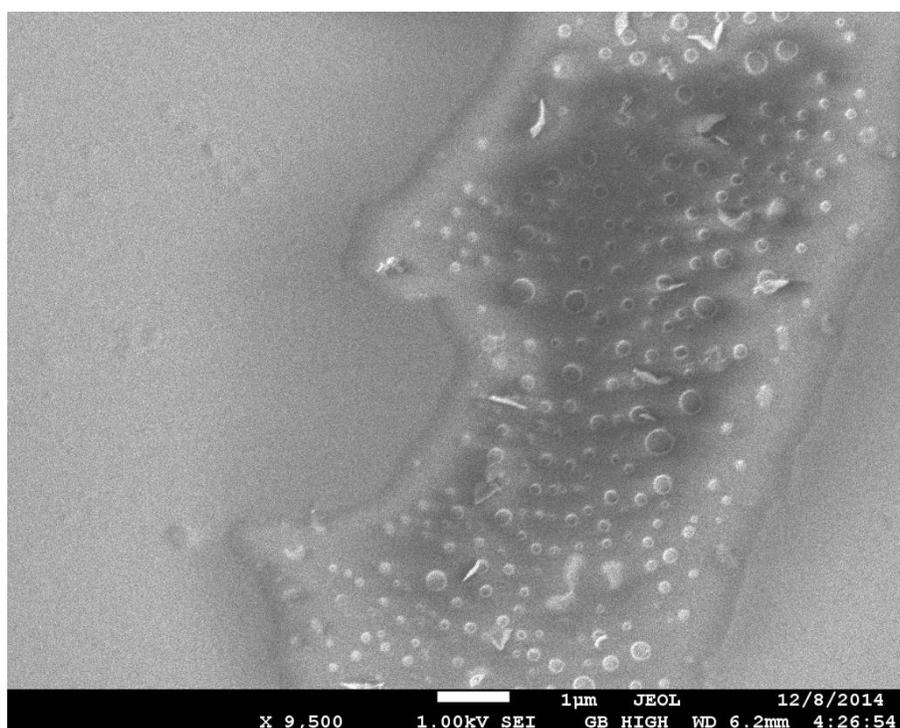
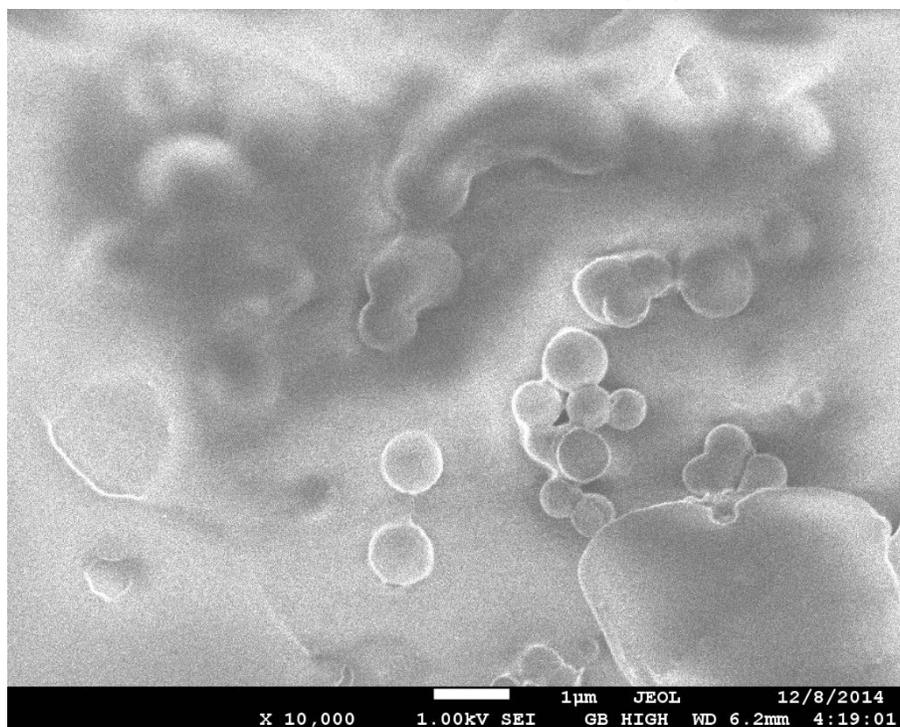


Figura 4.35. Regiones amorfas con ordenamiento peculiar, se observa la formación de pequeños círculos del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

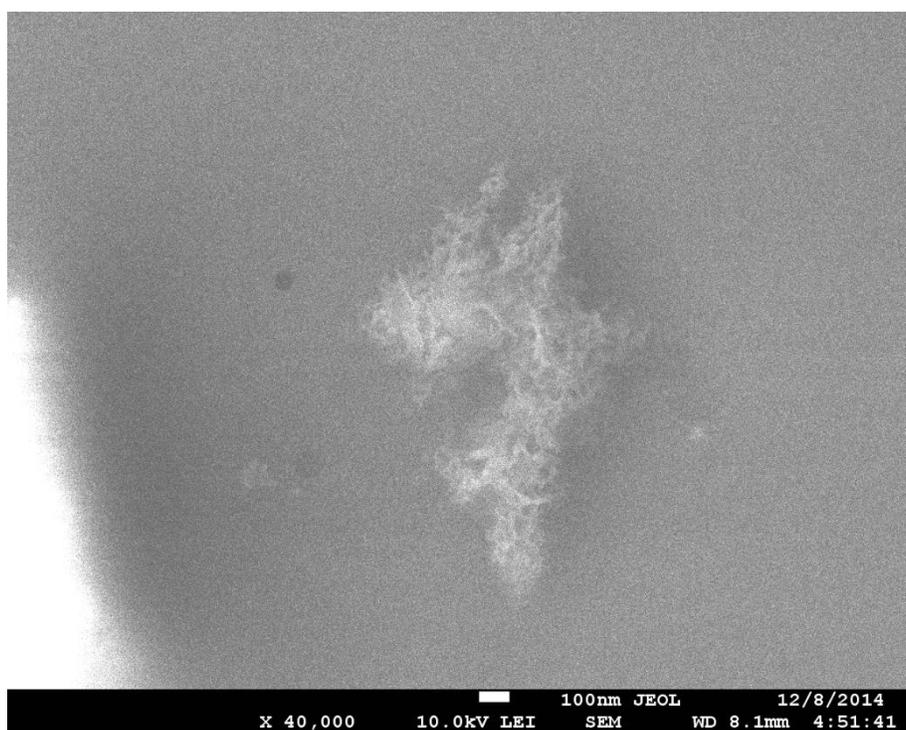
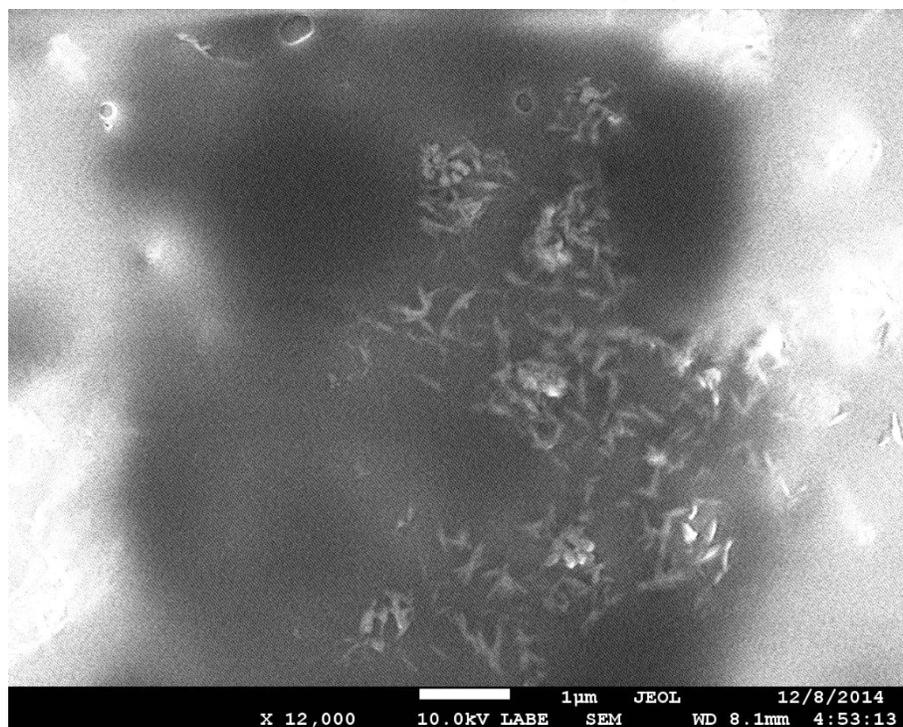


Figura 4.36. Regiones amorfas con ordenamiento peculiar, se observa la formación de estructuras alargadas conjuntas entre sí del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

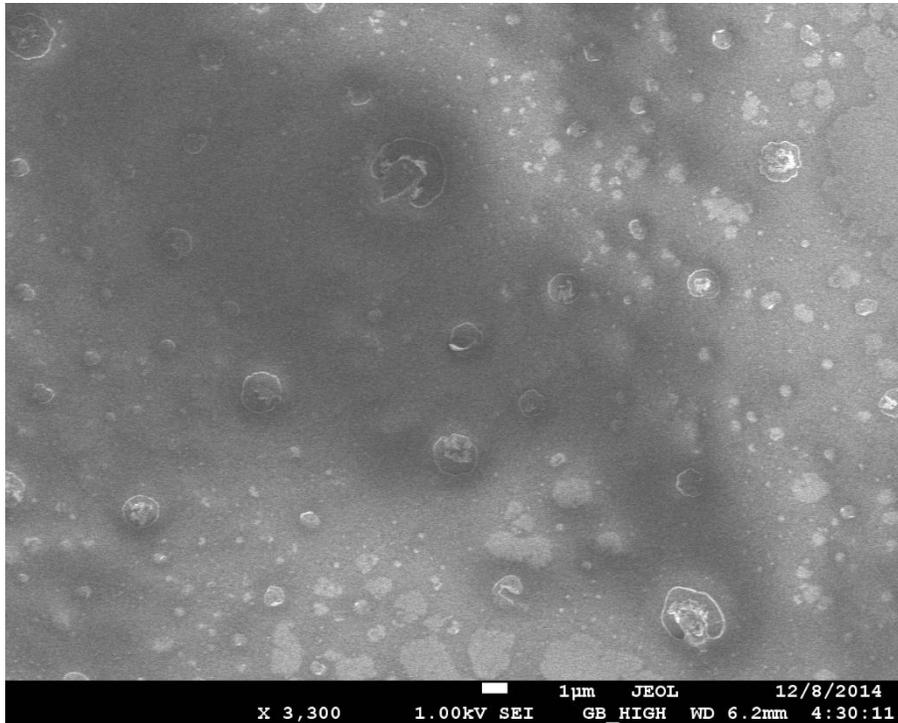


Figura 4.37. Región amorfa de la placa en donde no se observan más figuras geométricas bien definidas del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

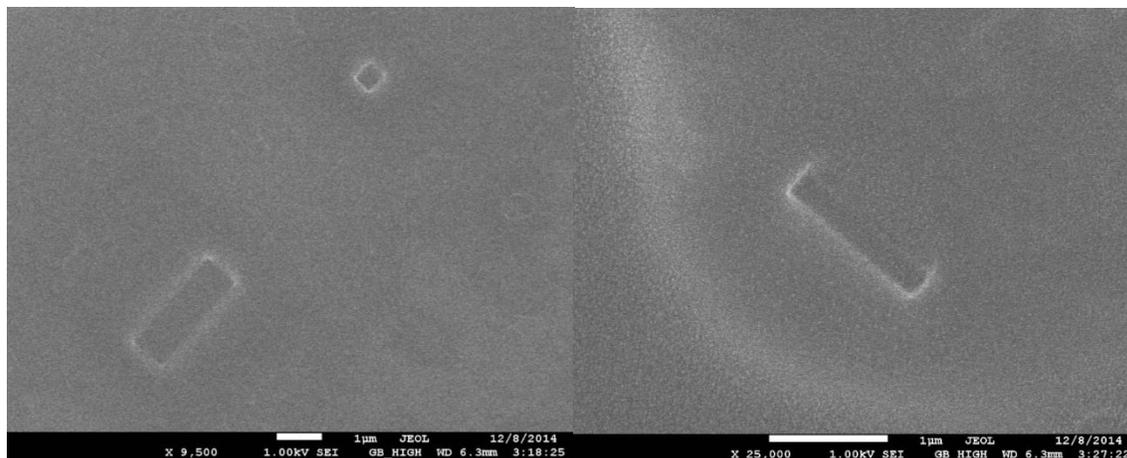


Figura 4.38. Microfotografías de cristales con geometrías definidas encontradas en una región de la placa del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

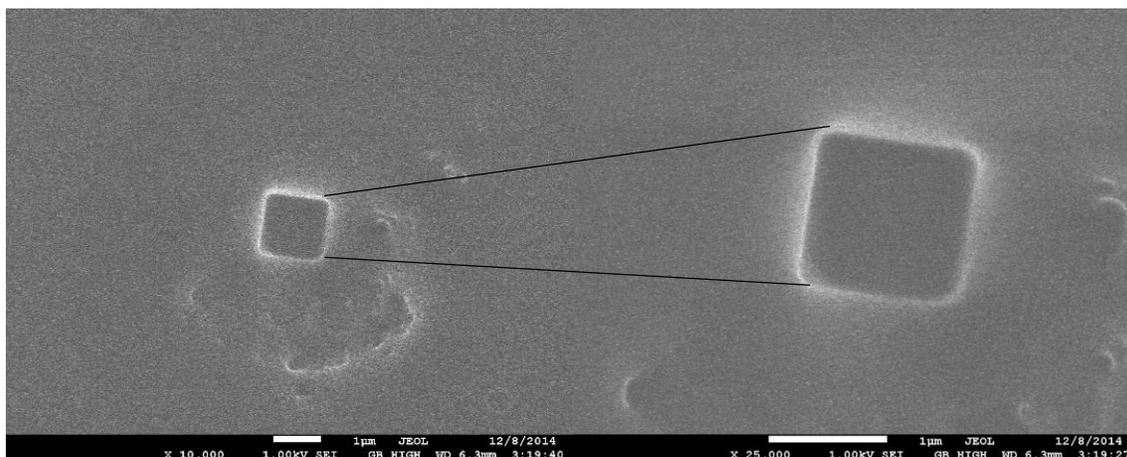


Figura 4.39. Ampliación de un cuadrado bien definido encontrado cerca de una zona amorfa en la placa del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

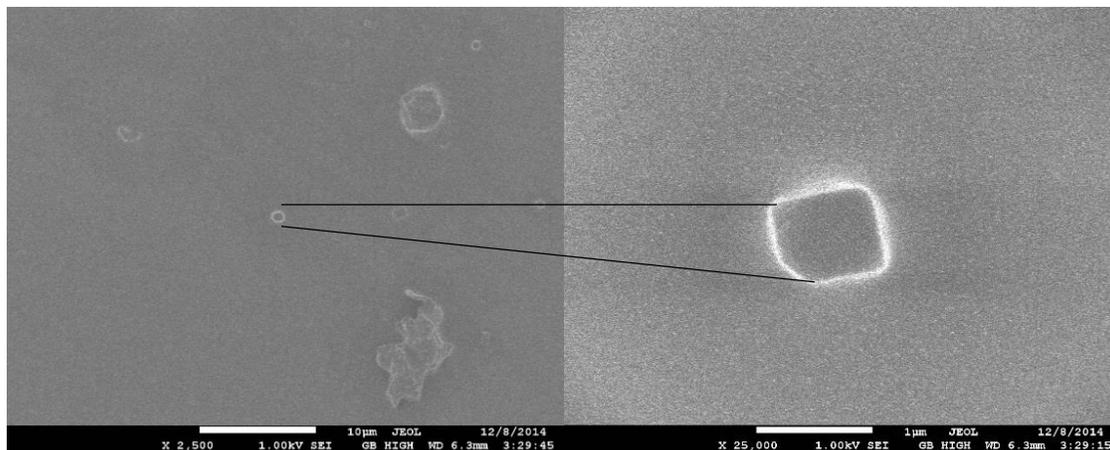


Figura 4.40. Ampliación de otro cuadrado un poco irregular lejos de las zonas amorfas del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

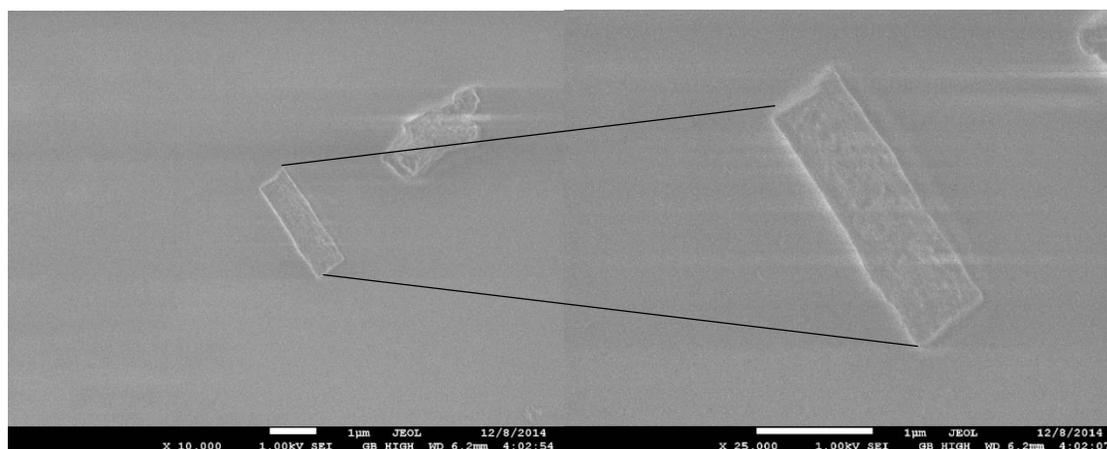


Figura 4.41. Ampliación de un rectángulo irregular cerca de una zona amorfa del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

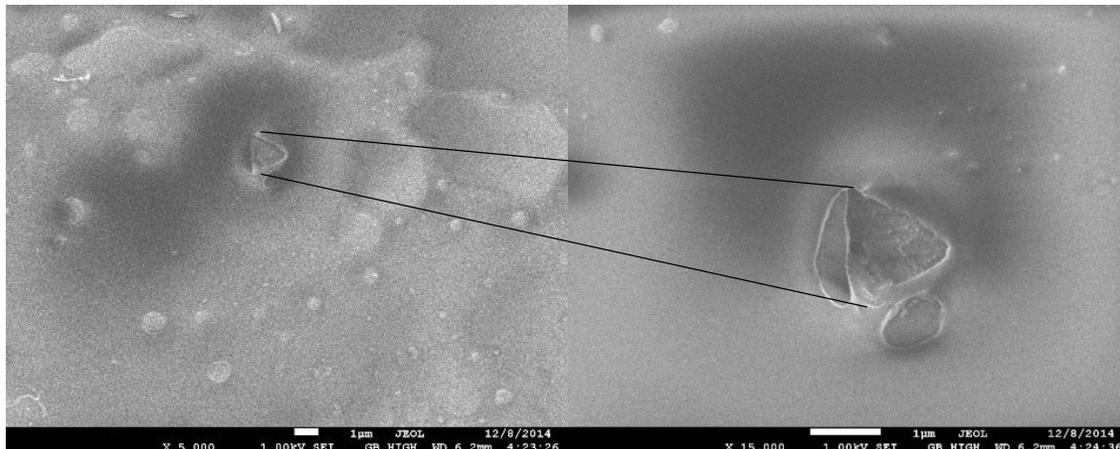


Figura 4.42. Ampliación de una estructura similar a un triángulo cerca de regiones amorfas del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

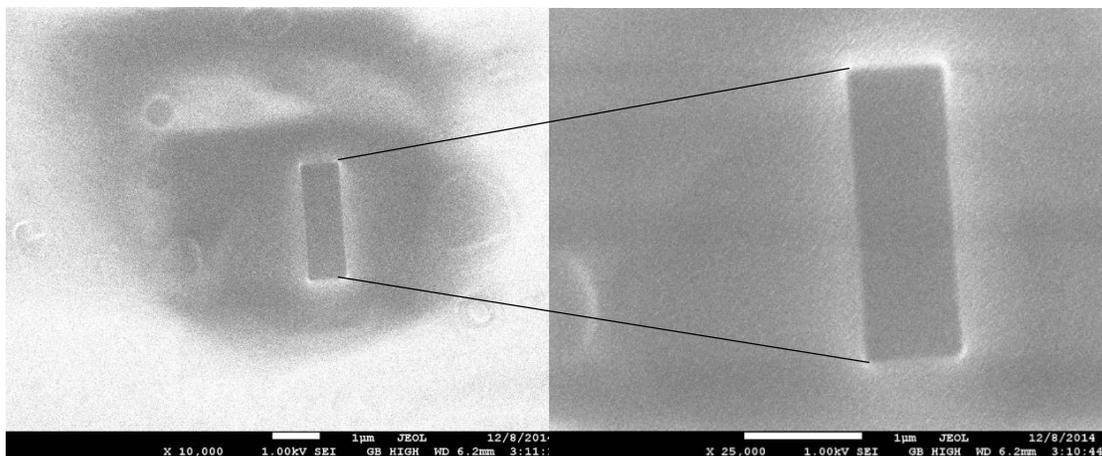


Figura 4.43. Ampliación de un rectángulo bien definido del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

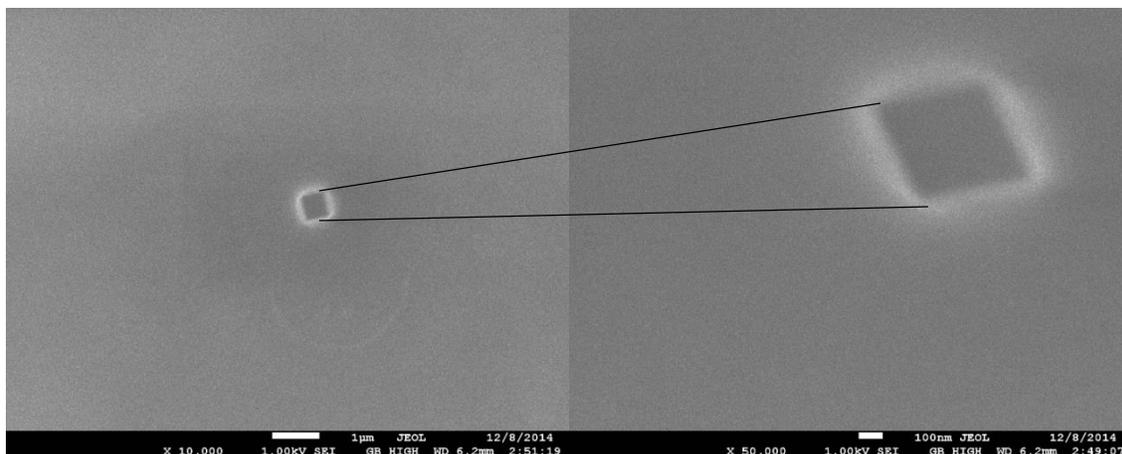


Figura 4.44. Ampliación de otro cuadrado más en una region sin amorfismo alrededor en la placa del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

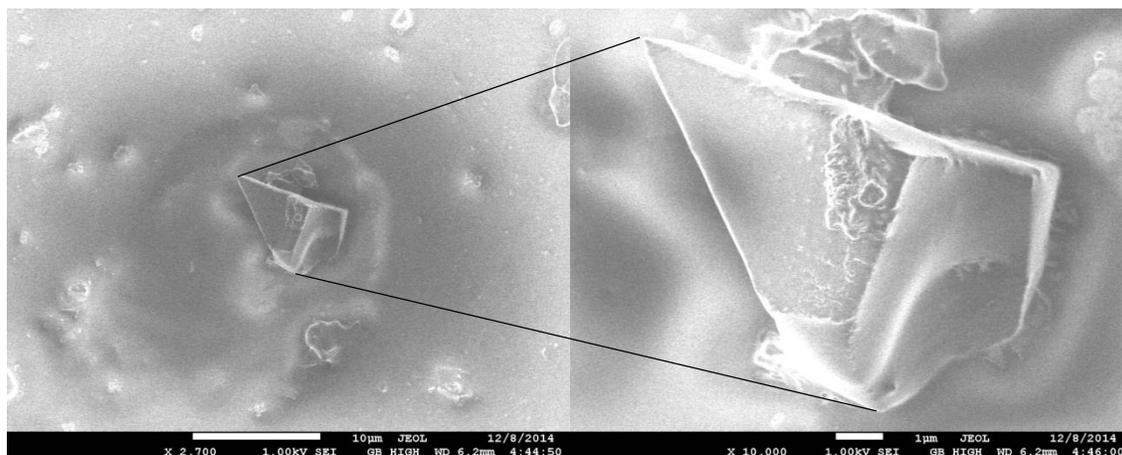


Figura 4.45. Ampliación de un posible rectángulo encimado en una estructura irregular del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

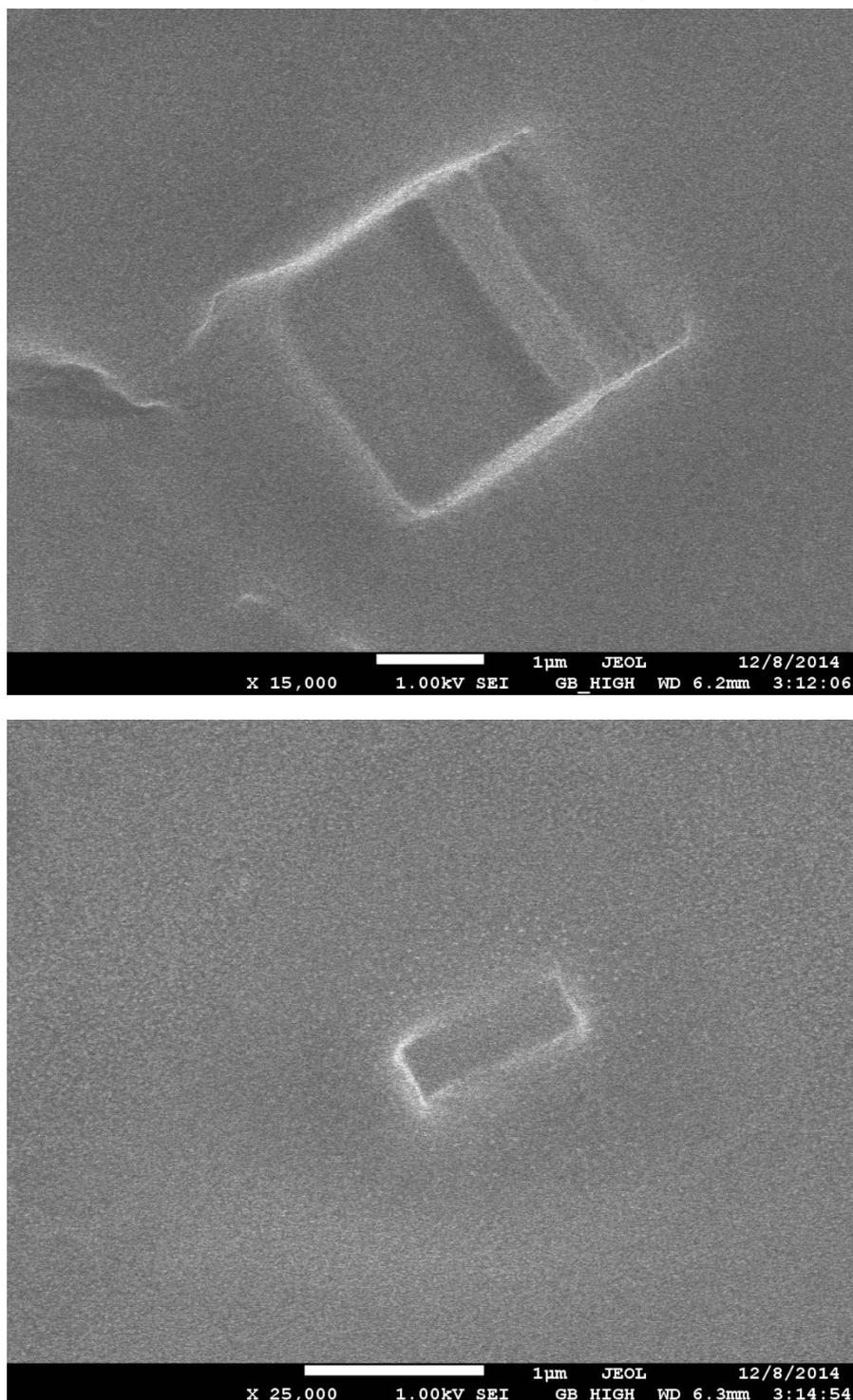


Figura 4.46. Microfotografías de geometrías irregulares que forman un cuadrado encima de otros (arriba) y un rectángulo pequeño (abajo) del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (4).

Capítulo 5. Conclusiones

A partir de la materia prima 4-aminofenilacetileno se llevó a cabo la síntesis y caracterización de los precursores monoméricos 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (**1**) y 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2**) para la obtención del monómero 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3**). Se realizó espectroscopía de IR, RMN, UV-vis (solo para el compuesto hiperramificado (**4**)) y análisis térmico para cada compuesto para conocer su punto de fusión por DSC y particularmente se hizo el análisis para el compuesto (**3**) debido a que a una temperatura mayor a 200 °C se lleva a cabo una reacción de polimerización de entrecruzamiento térmico, que para este caso nuestro objetivo no es obtener otro compuesto. Pero este análisis nos lleva a que es posible realizar la reacción de poliadición arriba del intervalo de 70-110 °C para formar el compuesto hiperramificado en posición *para*, pues es hasta 250 °C donde ocurre el entrecruzamiento y así poder observar si el compuesto sintetizado a esa temperatura cristaliza en mayor proporción o sus propiedades se mantienen.

Por consiguiente se sintetizó y caracterizó el compuesto hiperramificado en posición *para* (**4**) por medio de la reacción de poliadición de los monómeros tipo AB₂ bajo las condiciones de reacción de Reisch-Schulte. Con la obtención del compuesto hiperramificado por esta ruta de reacción se comprueba la hipótesis planteada de obtener una estructura hiperramificada a partir de un monómero de tipo AB₂ que contiene como grupos terminales y central al amino y al diacetileno, así como también se cumplieron los objetivos generales de síntesis.

El compuesto hiperramificado tiene alta estabilidad térmica, se observa de un color negro como un sólido quebradizo y es insoluble en muchos disolventes orgánicos, característica de los materiales altamente conjugados como lo es este. El análisis por espectroscopía UV-vis demuestra su alta conjugación.

Aún al ser insoluble en muchos disolventes orgánicos, este compuesto hiperramificado no lo es en acetona, DMF y DMSO; la solubilidad la proporciona el grupo amino pero debido a que es un compuesto con alta conjugación la insolubilidad está por encima.

En la previa síntesis del compuesto hiperramificado en posición *para* y en las posiciones *orto* y *meta*, se realizó un análisis de microscopía de polarización donde se supuso que las estructuras pueden tener un orden estructural o hasta cristalino⁸.

En este caso se profundizó el estudio respecto a la morfología del compuesto hiperramificado en posición *para* y se confirma de nuevo la hipótesis respecto a obtener un compuesto con características cristalinas en su estructura con la realización de un análisis de difracción de rayos X y microscopía SEM.

En los espectros de difracción de rayos X se pueden apreciar dos fases estructurales del polímero; una amorfa y una cristalina al obtenerse picos de cristalinidad.

En la microscopía electrónica de barrido o SEM se observan microfotografías con regiones amorfas pero igual geometrías bien definidas propias de los cristales.

Por tanto se concluye que por lo observado en rayos X la proporción amorfa es mucho mayor que la cristalina y es posible que al cambiar un poco las condiciones de reacción como aumentar la temperatura (no mayor a 200 °C) se pueda obtener una fase cristalina en mayor proporción. Aquí su relación estructura-propiedades es evidente ya que al estar en posición *para* el impedimento estérico es menor y esto propicia a un mayor rendimiento en la reacción y posiblemente, debido a eso a una proporción cristalina mayor.

La relación estructura-propiedades de este compuesto es muy amplia ya que en estudios anteriores⁸ se encontró que también puede tener propiedades de semiconductor, así como propiedades ópticas no lineales y con una adecuada modificación de los grupos terminales amino de este compuesto se puede proveer de solubilidad en disolventes orgánicos y poder obtener nuevos materiales con mejores propiedades electrónicas y ópticas debido a su fase cristalina.

Bibliografía

1. P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 286.
2. Ramanavicius, A. Ramanavicienè, A. Malinauskas, *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 6025.
3. M. Jaiswal, R. Menon, *Polymer International*, **2006**, 55, 1371.
4. M. Marcos, J. L. Serrano, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **2009**, 2, 103.
5. D. A. Tomalia, J. M. J. Frèchet, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 2719.
6. C. R. Yates, W. Hayes, *European Polymer Journal*, **2004**, 40, 1257.
7. C. Gao, D. Yan, *Progres in Polymer Science*, **2004**, 29, 183.
8. J. Godínez-Sánchez, *Síntesis y caracterización de compuestos hiperramificados con anillos de pirrol obtenidos a partir de diacetilenos*, Tesis de doctorado, UNAM, **2011**.
9. G. Zaragoza-Galán, *Síntesis y caracterización de monómeros y polímeros con unidades de pirrol a partir de modificación de diacetilenos con aminas aromáticas*, Tesis de maestría, UNAM, **2008**.
10. G. Huerta-Ángeles, L. Fomina, L. Rumsh, M. G. Zolotukhin, *Polymers Bulletin*, **2006**, 57, 433.
11. J. M. Nadeau, T. M. Swager, *tetrahedron*, **2004**, 60, 7141.
12. A. S. Sarac, S. Sezgin, M. Ates, C. M. Turham, *Surface Coatings Technology*, **2008**, 202, 3997.
13. R. A. Jones, G. P. Bean, *The chemistry of pyrroles*, Academic Press, 1st. Ed., New York, **1997**.
14. G. Huerta-Ángeles, *Modificación de polímeros que contienen diacetilenos*, Tesis de doctorado, UNAM, **2006**.
15. T. Ogawa, *Progress in Polymers Science*, **1995**, 20, 943.
16. O. Ostroverkhova, W. E. Moemer, *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 3267.
17. J. Gierschner, J. Cornil, H. J. Egelhaaf, *Advanced Materials*, **2007**, 19, 173.
18. J. I. Yamada, H. Akutsu, *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 5057.
19. H. Inokuchi, *Organic Electronics*, **2006**, 7, 62.

20. a) J. Reisch, K. E. Schulte, *Angewandte Chemie*, **1961**, 73, 241. b) J. Reisch, K. E. Schulte, H. Walker, *Chemische Berichte*, **1966**, 98, 98. c) J. Reisch, K. E. Schulte, H. Wlaker, *Archiv der Pharmazie*, **1966**, 299, 1.
21. S. Muñoz Guerra, *Introducción a los polímeros. Química macromolecular, estructura y propiedades*, **2004**. Departamento de Ingeniería Química, ETSEIB, Universidad Politécnica de Cataluña.
22. A. Espriella, L. Ramírez, *Química del átomo a las macromoléculas, Espriella-Magdaleno*, **2005**, 80.
23. Muñoz Guerra, S. Estructura y caracterización de los polímeros, CPDA 2002.
24. Raymond Benedict Seymour, Charles E. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros*, Reverte 1995
25. William D. Callister, Jr., *Introducción a la ciencia de los materiales, vol. 2*, Reverte 1996.
26. R. Benavente, *Elementos estructurales con materiales polímeros*, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid **1996**
27. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, **1953**.
28. G.M. Guzman, *Química Física de las Macromoléculas*, vol. 1, Departamento de Plásticos Patronato Juan de la Cierva de Investigación Técnica, Madrid, **1963**.
29. L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers*, Me Graw Hill, New York, **1964**.
30. Hans-Georg Elias, *Macromolecules. Structure and Properties*, 2°ed. New York, **1984**.
31. Arthur E. Woodward, Hanser Publishers, *Understanding Polymer Morphology*, Munich, **1995**.
32. C. A. Daniels, *Polymers: Structure and Properties*, Technomic Publishing CO., Lancaster, **1989**.
33. I. A. Maretina and B. A. Trofimov, *Russian Chemical Reviews*, **2000**, 69, 591.
34. M. F. Shostakovskii and A. V. Bogdanova, *The Chemistry of Diacetylenes*, John Wiley and Sons, **1974**.
35. Q. Zhou, J. Carrol and T. Swager, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 1294.
36. J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 5799.

37. G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Journal of the Chemical Society*, **1959**, 889.
38. A. S. Hay, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 3320.
39. L. Brandsma, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: Methods and Techniques*, Elsevier Academic Press, **2004**.
40. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci.*, **1995**, 241, 1055.
41. I. A. Maretina and B. A. Trofimov, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, **2002**, 82, 157.
42. A. N. Volkov and K. A. Volkova, *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 40, 1679.
43. T. F. Rutledge, *Acetylenes and Allenes: Addition, Cyclization and Polymerization Reactions*, Reinhold Book Corp., USA, **1969**.
44. John McMurry, *Química Orgánica*, Thomson Editores, 5ta Ed., México D. F., **2000**.
45. a) C. Paal, *Chemische Berichte*, **1885**, 18, 2251. b) L. Knorr, *Justus Leibigs Annalen der Chemie*, **1886**, 236, 290.
46. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini; *Atti Della Accademia Nazionale dei Lincei Rendiconti. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali*, **1985**, 25, 3.
47. a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1977**, 578. b) H. Shirakawa, *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40, 2575. c) A. G. MacDarmid, *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2581.
48. A. J. Heeger, A. G. MacDarmid, H. Shirakawa, *Macromolecules*, **2002**, 35, 1137.
49. J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu and J. Cornil, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4971.
50. Q. Zou, J. Carroll and T. Swager, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 1294.
51. R. R. Chance, G. N. Patel, E. A. Turi and Y.P. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1307.
52. X. Zhan, S. Xu, M. Yang and Z. Lie, *Catalysis Letters*, **2002**, 80, 59.
53. C. Wender and M. S. Wrighton, *Macromolecules*, **1996**, 29, 5157.

54. a) S. Fomine and T. Ogawa, *Polym J.*, **1994**, 26, 95. b) S. Fomine, A. Maciel and T. Ogawa, *Polym. J.*, **1994**, 26, 1270.
55. a) G. Wegner, *Zeitschrift für Naturforschung. Teil B.*, **1964**, 24, 824. b) G. Wegner, *Makromolekulare Chemie*, **1972**, 154, 35. c) B. Tieke, G. Lieser, G. Wegner, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1979**, 17, 1631.
56. M. Fisher and F. Vögtle, *Dendrimers: From Design to Application. Angew. Chem. Int.*, **1999**, 884.
57. A. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *About Dendrimers: Structure, Physical Properties and Applications. Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1665.
58. D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym J.*, **1985**, 17, 117.
59. a) Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.* **1998**, 36, 1685. b) K. Inoue, *Prog. Polym Sci.*, **2000**, 25, 453.
60. G. R. Newkome, Z. Q. Yao, R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2003.
61. a) W. H. Stockmayer, *Journal of Chemical Physics*, **1943**, 11, 45. b) W. H. Stockmayer, *Journal of Chemical Physics*, **1944**, 12, 125.
62. Y. H. Kim, O. W. Webster, *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, 112, 4592.
63. F. Morgenroth, K. Müllen, *tetrahedron*, **1997**, 53, 15349.
64. M. Bendicov, F. Wudl, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4891.
65. C. Arribas, **1991**, *investigación de nuevos materiales conductores: polipirrol crecido en polímeros sulfonados*. Memoria para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid, España.
66. L. Fomina, G. Zaragoza, M. Bizarro, J. Godinez, I. P. Zaragosa, R. Salcedo, *Mat. Chem. Phys.*, **2010**, 124, 257.
67. L. G. Wade, *Química Orgánica*, 5ª Edición. Editorial Pearson, España, **2008**.
68. H. Willard, L. Merrit, A. Dean, A. Settle. *Métodos Instrumentales de Análisis*. Grupo Editorial Iberoamericana. 7ª Edición. Méx. D. F., **1991**.

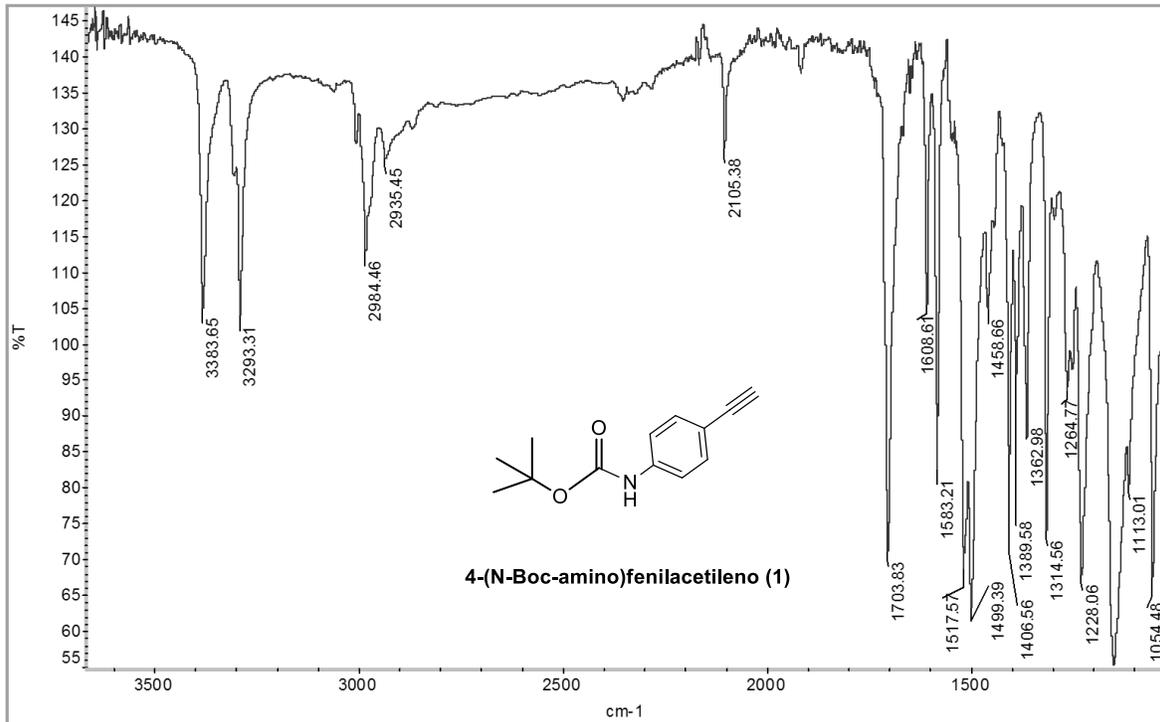
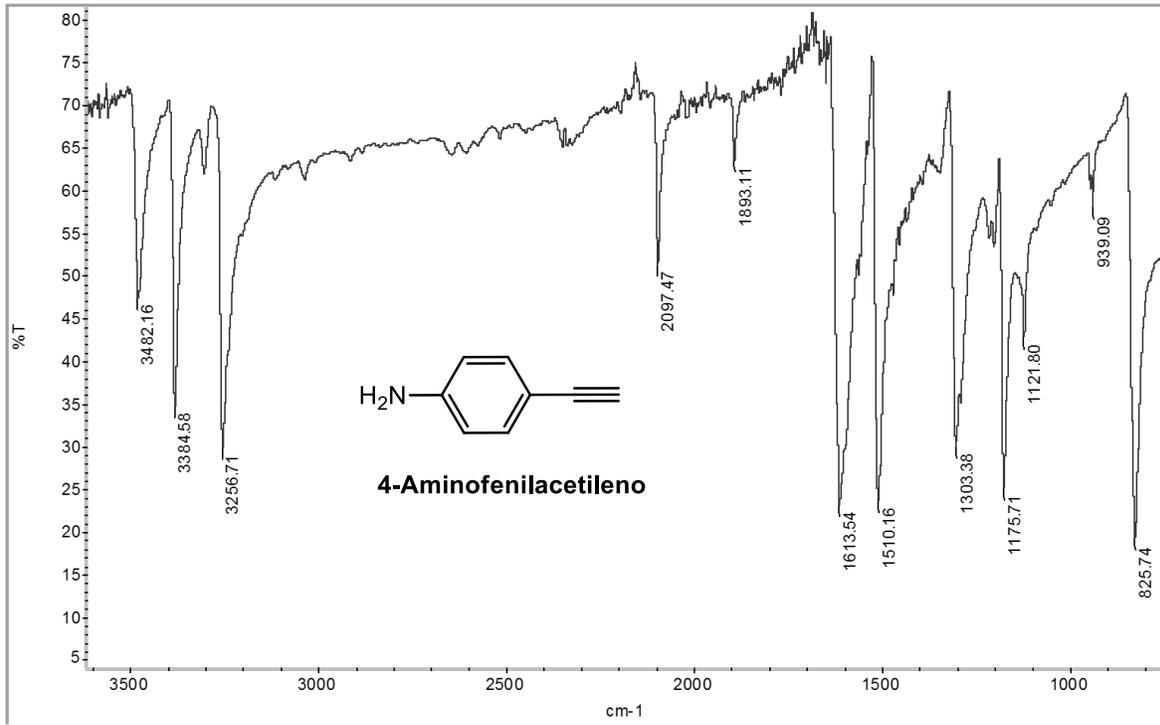
69. E. Albarrán Preza, *Síntesis, caracterización y medición de la constante dieléctrica de polidiacetilenos con compuestos azobenceno*, Tesis de licenciatura, UAEM, **2013**.
70. <<Método de difracción de rayos X>> [En línea]
http://www.rpsqualitas.es/documentacion/downloads/instrumental/tecnicas_de_difraccion_de_rayos_x.pdf [Último acceso: 02 05 2015]
71. <<Difracción de rayos X>> [En línea].
<http://es.slideshare.net/mtrodavidmaciasferrer/difraccin-de-rayos-x> [Último acceso: 01 05 2015]
72. F. Wallace, B. Reverte, *Ciencia de los polímeros*, **1978**.
73. B. Ramírez Hernández, *Estudio y caracterización del anodizado en aleaciones de aluminio AA2024-T3 para la incorporación de recubrimientos sol-gel*, Tesis de licenciatura, UNAM, **2014**
74. G. A. Escobar, *Síntesis Orgánica*, Universidad de Antioquia, Colombia, recurso en línea
75. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Ed. John Wiley Sons, 3rd. Ed, New York USA, **1999**.
76. A. Isidro-Llobet, M. Álvarez, F. Albericio, *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 2455.
77. S. V. Chankeshwara, A. K. Chakraborti, *Organic Letters*, **2006**, 8, 15, 3259.
78. R. Peters, P. Waldmeier, A. Joncour, *Organic Process Research & Development*, **2005**, 9, 508.
79. M. Ishizaki, M. Zyo, Y. Kasama, Y. Niimi, O. Hoshino, N. Nishitami, H. Hara, *Heterocycles*, **2003**, 60, 10, 2259.
80. R. Varala, S. Nuvula, S. R. Adapa, *Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71, 8283.
81. A. K. Chakraborti, S. V. Chankeshawara, *Organic Biomolecular Chemistry*, **2006**, 4, 2769.
82. P. Wender, R. Bruckner, M. Harmata, W. Zettlmeier, *Organic Mechanisms: Reactions, Stereochemistry and Synthesis*, Springer, 1st. Ed., USA, **2007**.
83. L. Fomina, B. Vazquez, E. Tkatchouk, S. Fomine, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 6741.

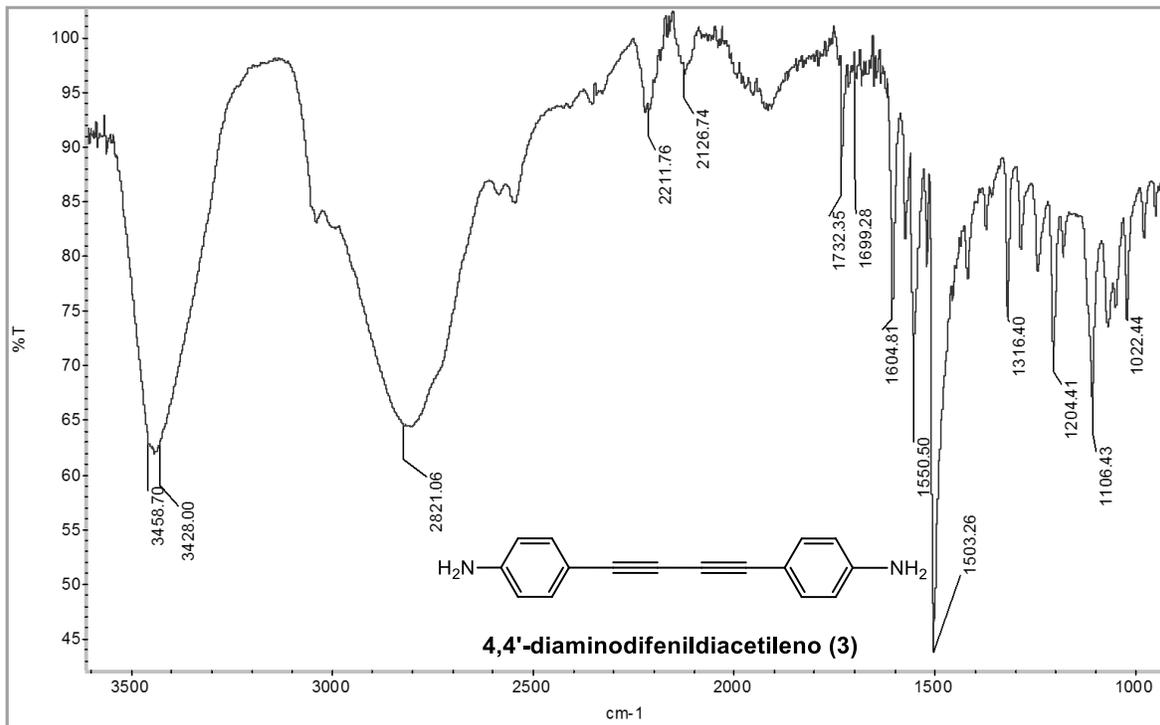
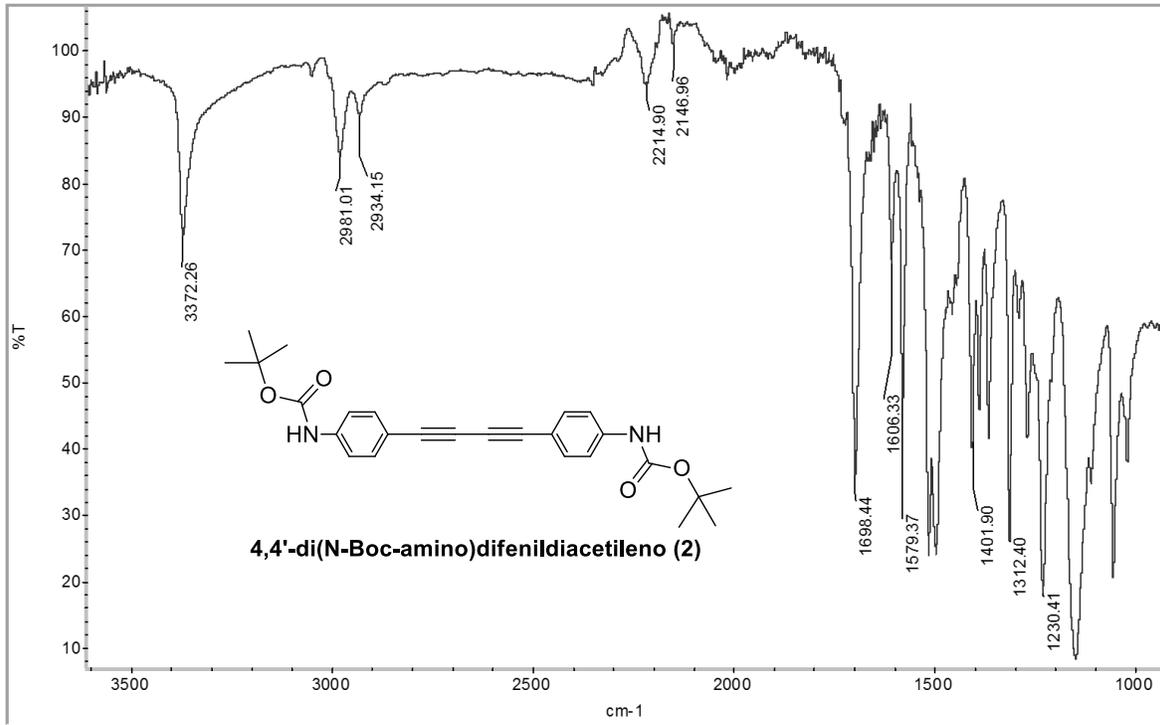
84. R. Salcedo, *Mol. Model.*, **2007**, 13, 1027.

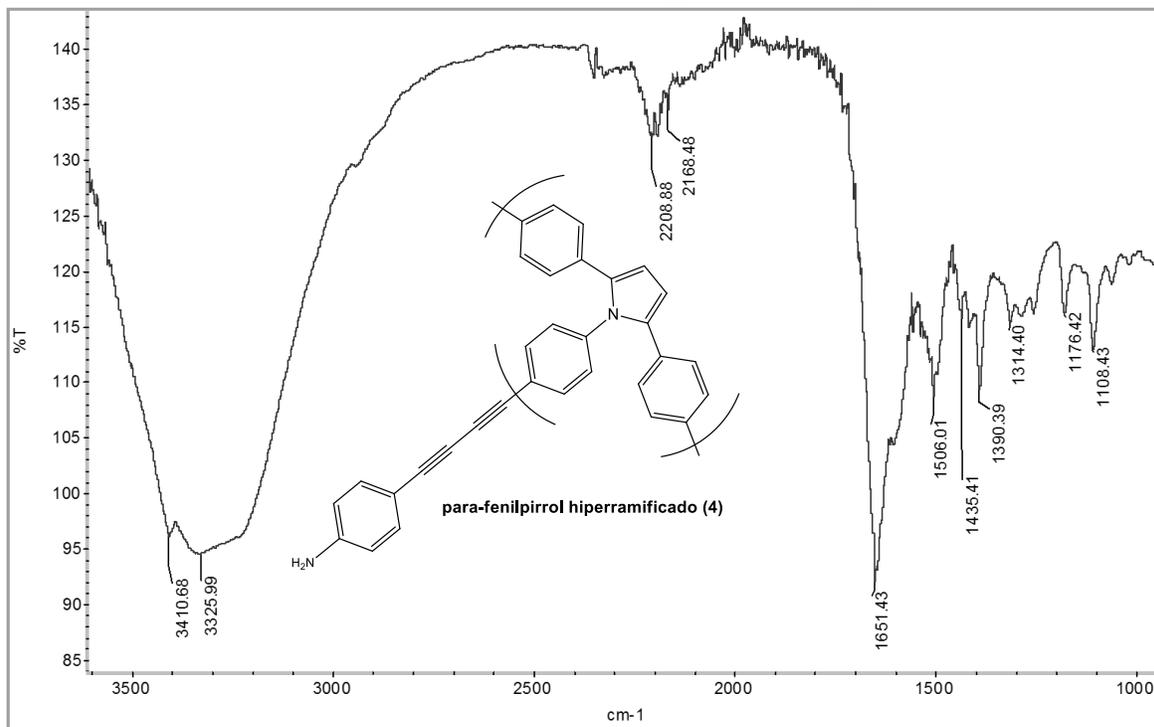
85. W. R. Salaneck, R. H. Friend and J. L. Brédas, *Physics Reports*, **1999**, 231, 319.

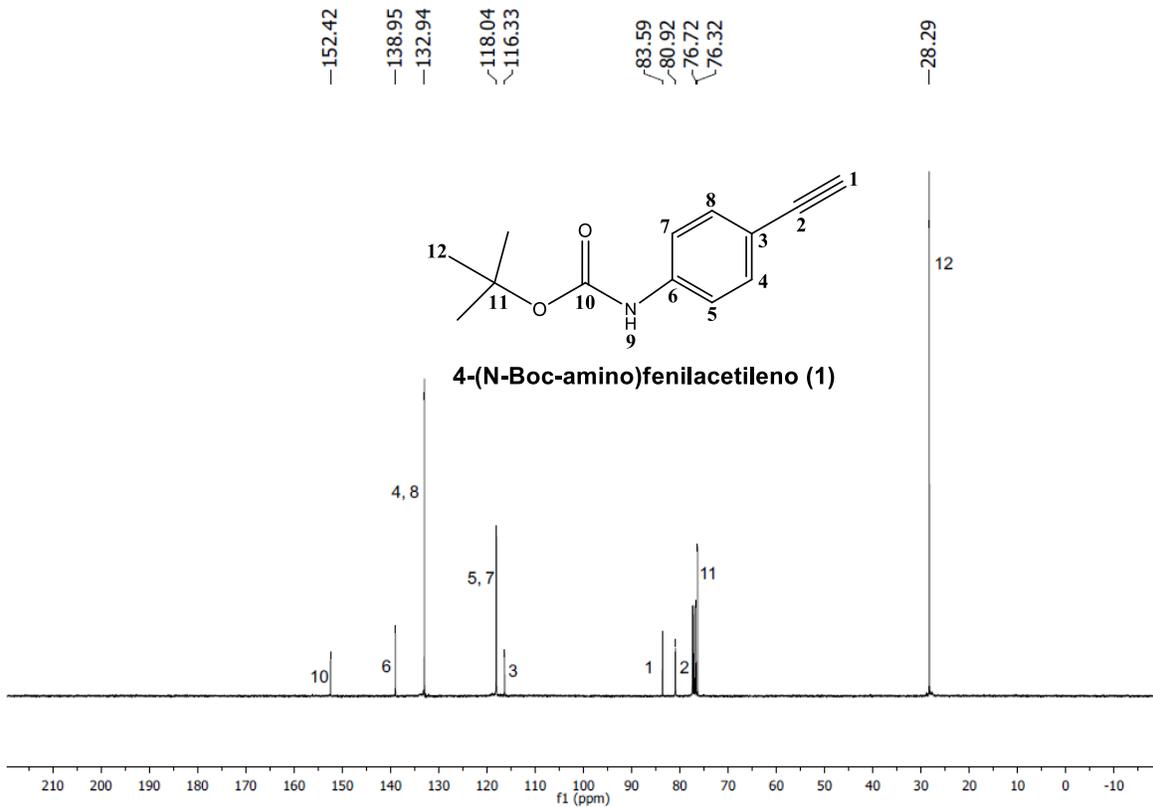
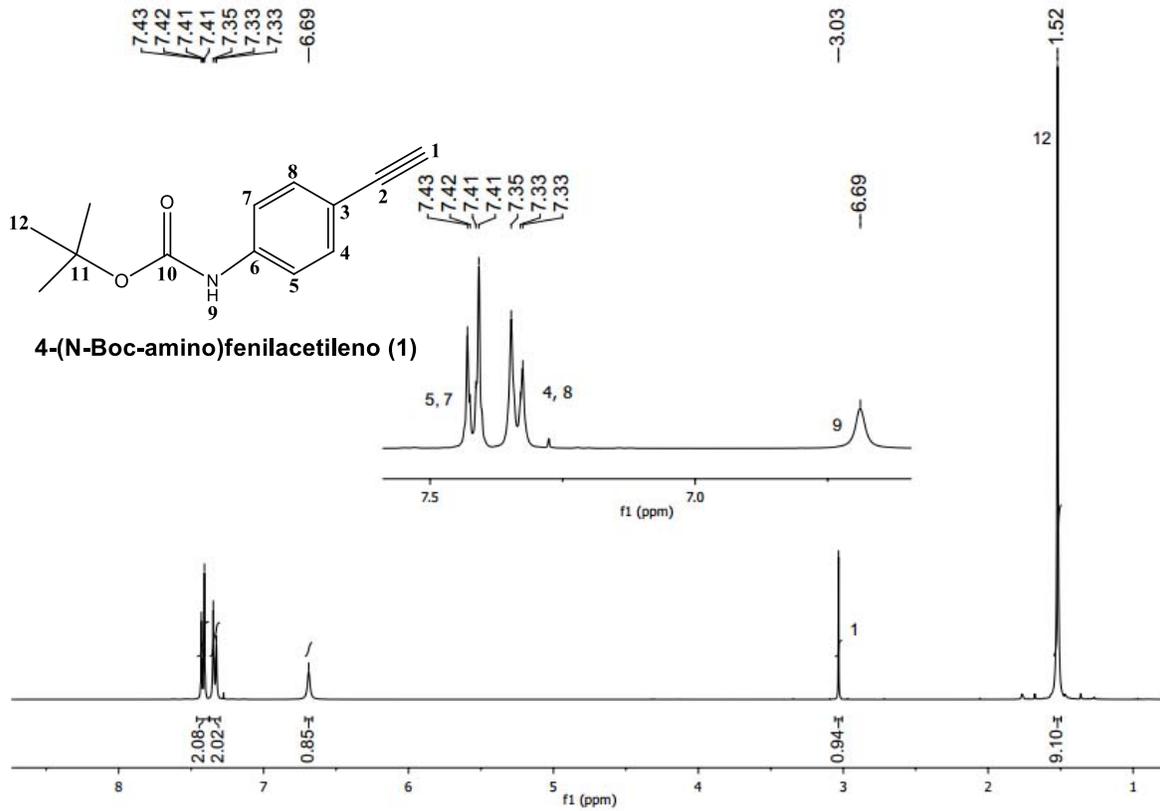
Capítulo 6.

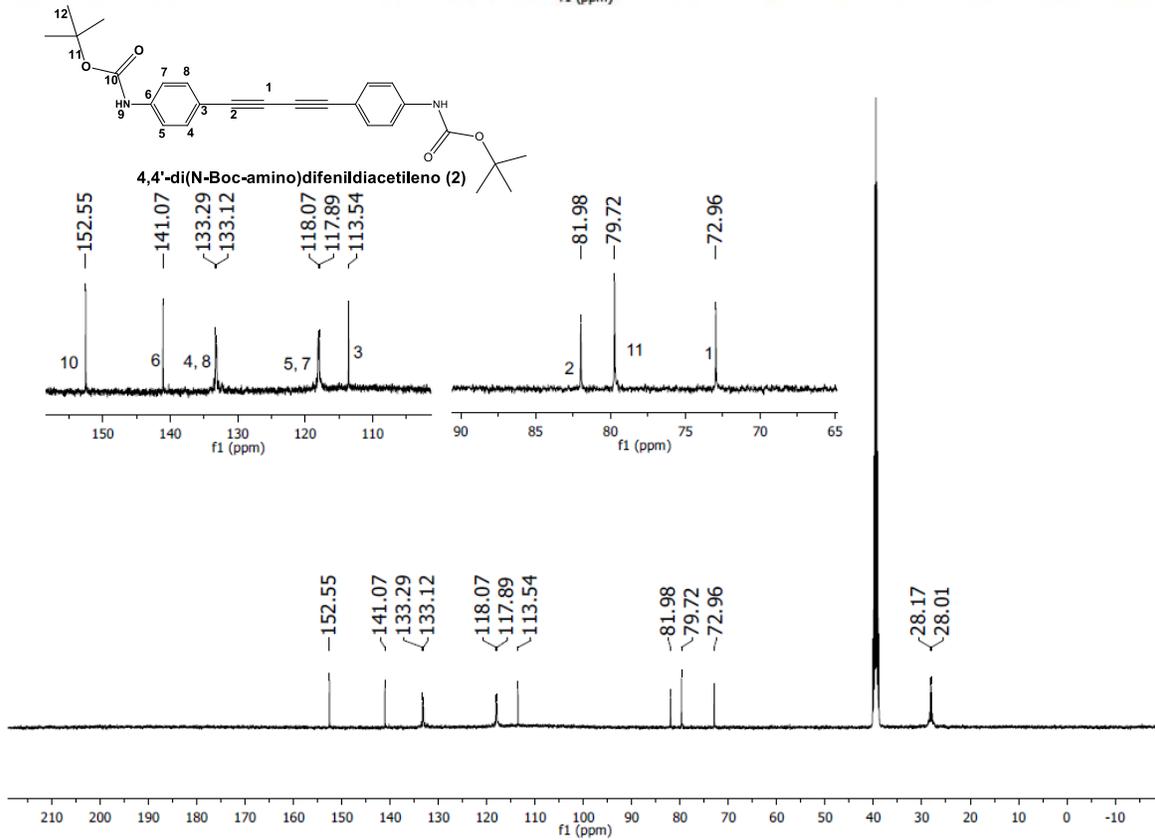
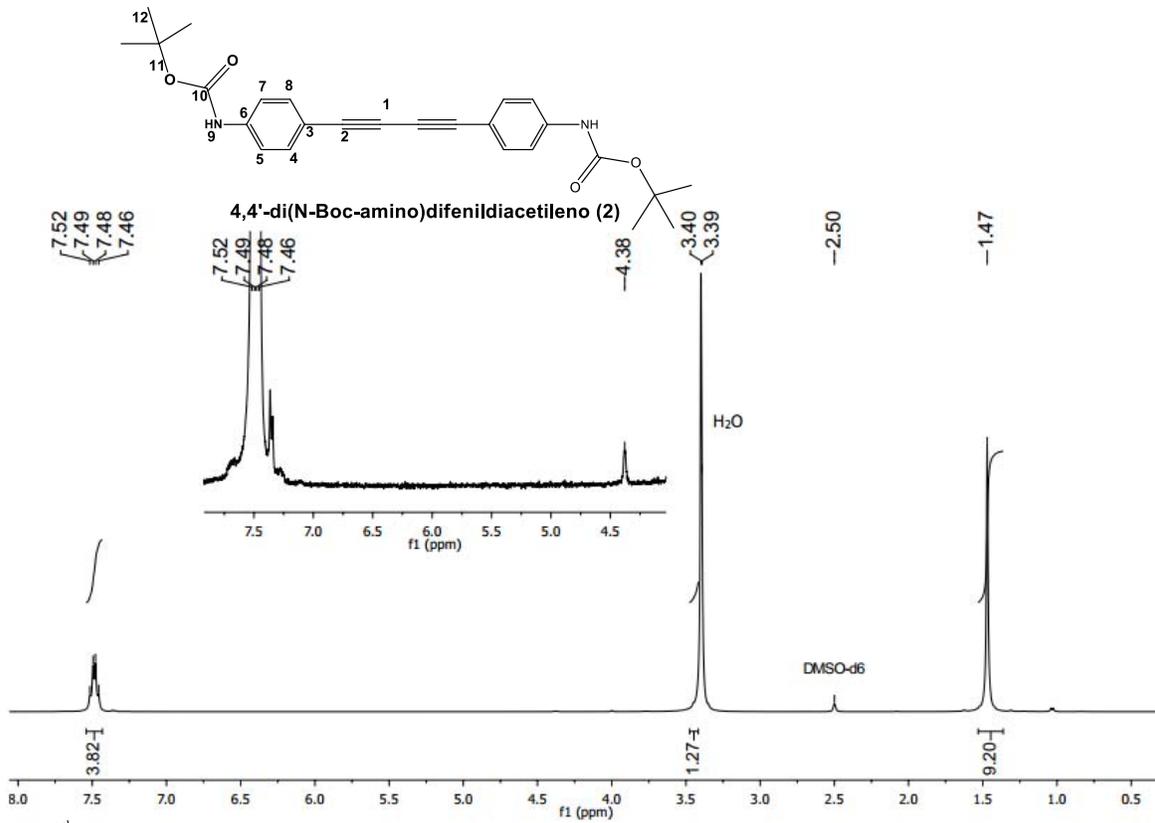
Anexos

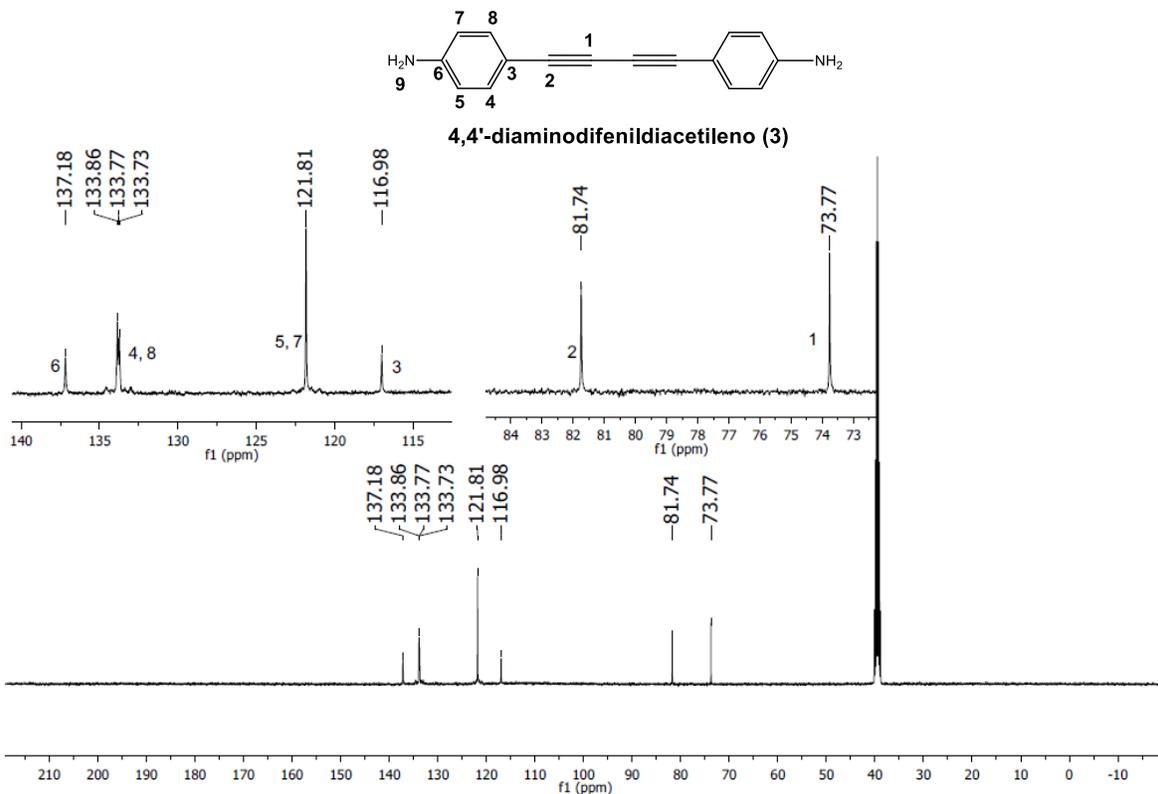
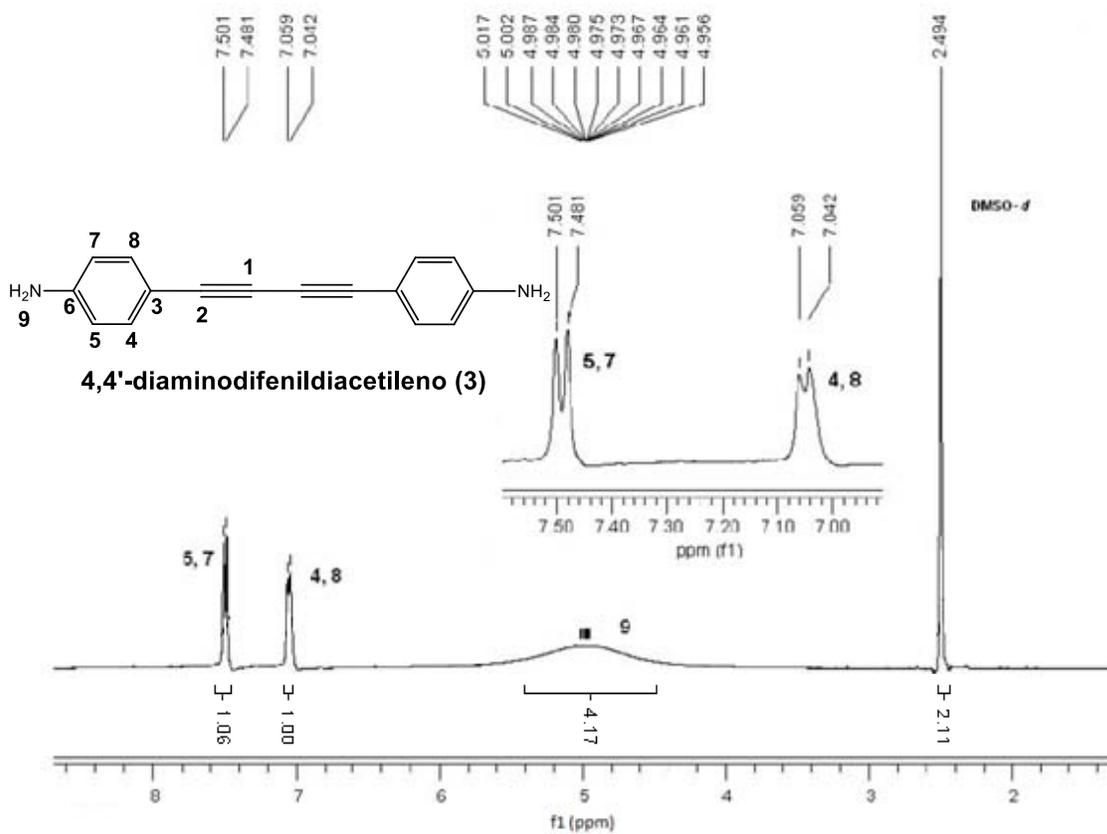


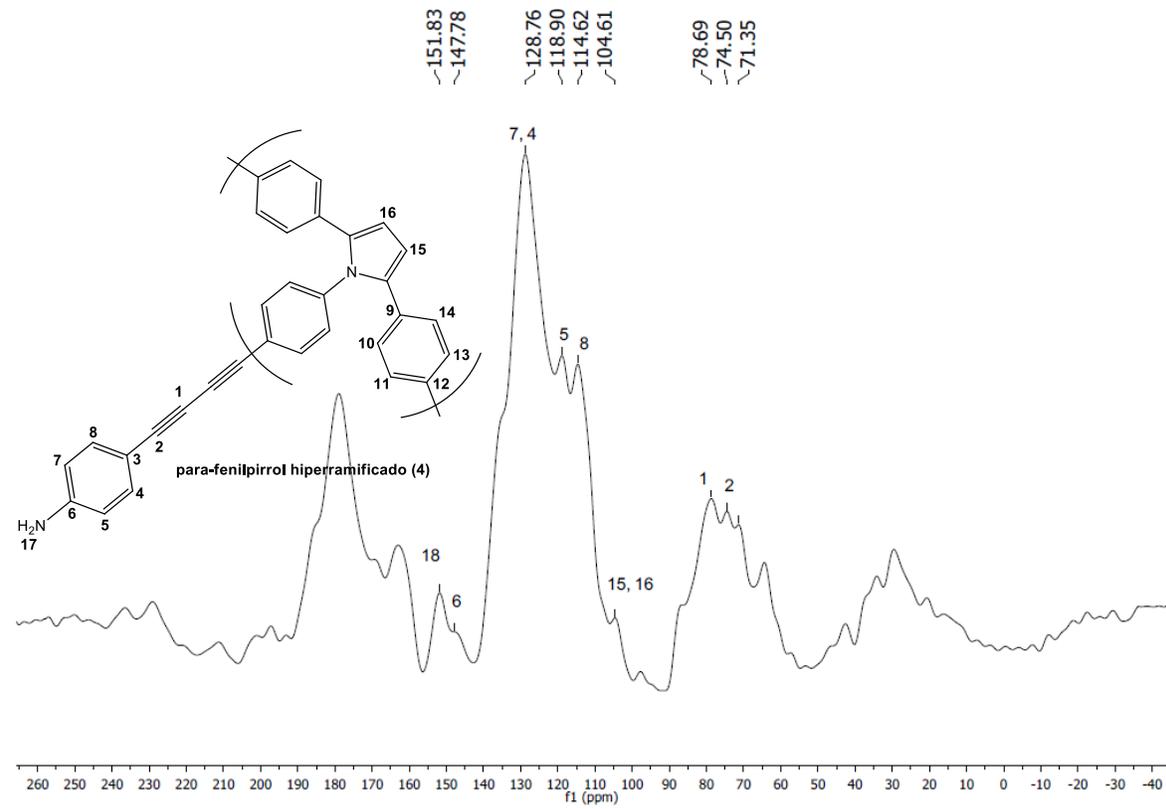
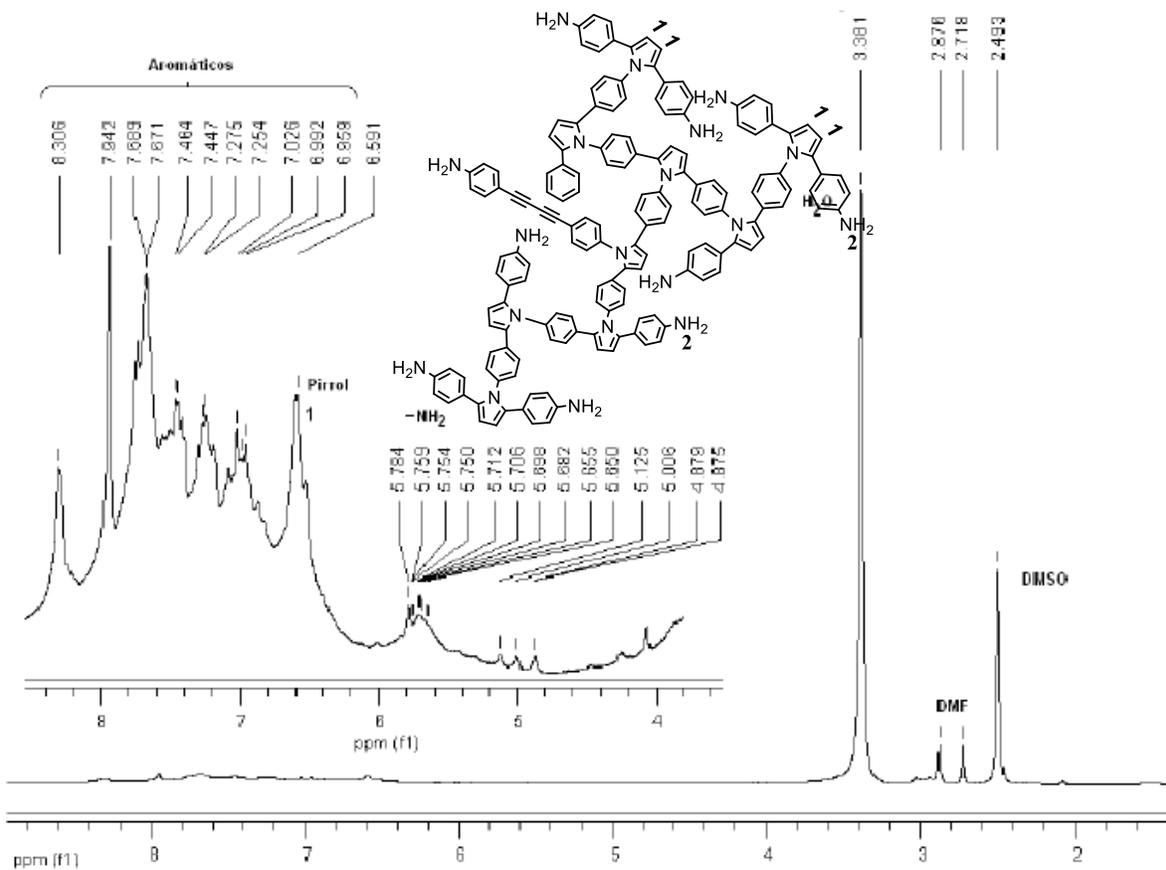








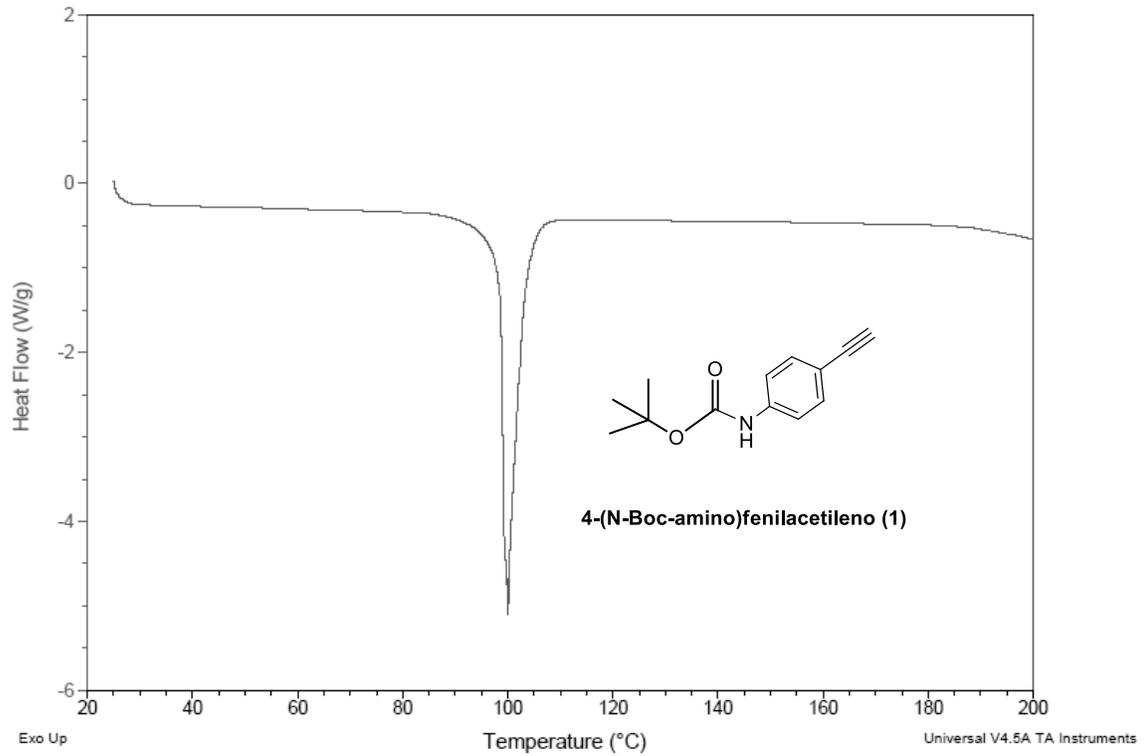




Sample: Gustavo1(1) DSC 10 21ENE15
Size: 6.5800 mg
Method: Cell constant calibration

DSC

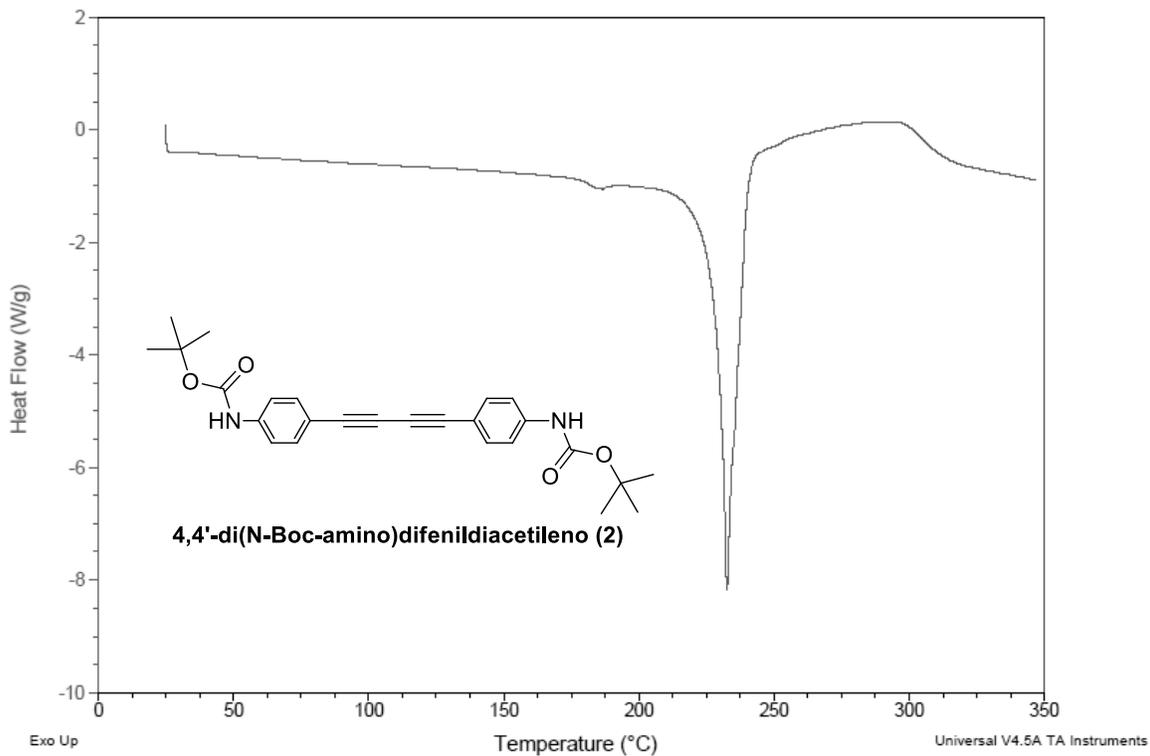
File: C:\...\Gustavo1(1) DSC 10 21ENE15.001
Operator: D. Cabrero
Run Date: 21-Jan-2015 17:32
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: Gustavo2(1) DSC 10 21ENE15
Size: 1.8100 mg
Method: Cell constant calibration

DSC

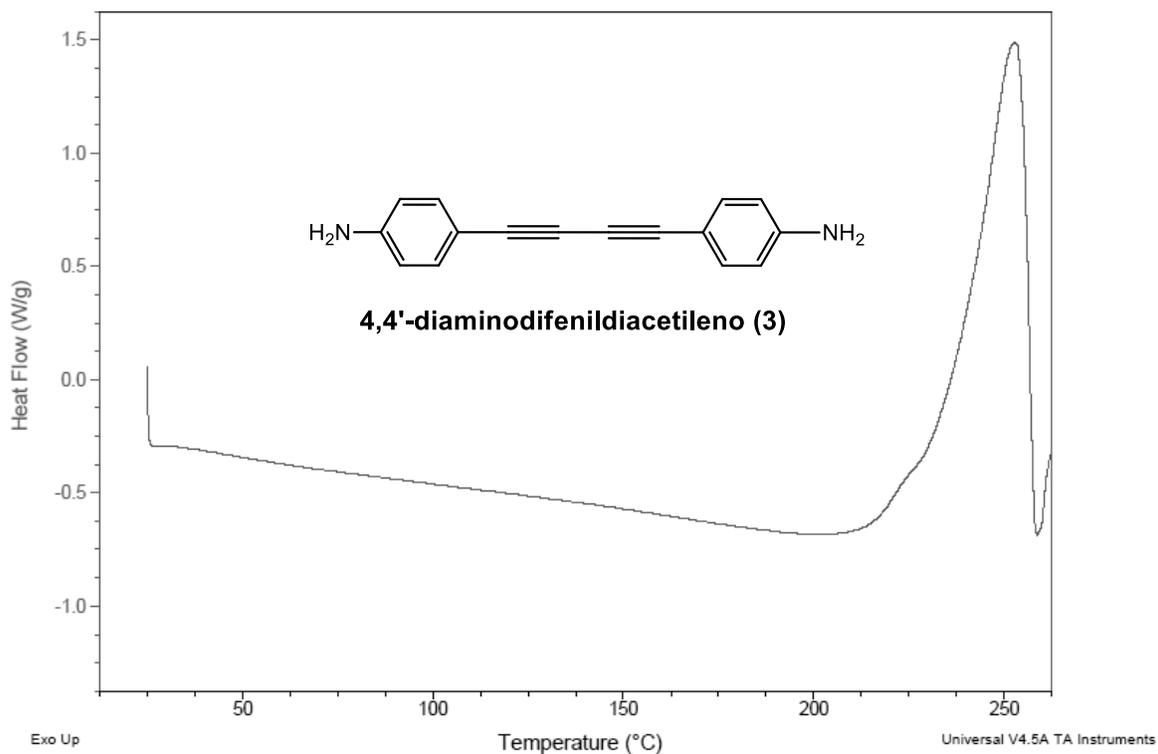
File: C:\...\Gustavo2(1) DSC 10 21ENE15.001
Operator: D. Cabrero
Run Date: 21-Jan-2015 18:13
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: Gustavo3(1) DSC 10 21ENE15
Size: 1.9600 mg
Method: Cell constant calibration

DSC

File: C:\...\Gustavo3(1) DSC 10 21ENE15.001
Operator: D. Cabrero
Run Date: 21-Jan-2015 18:53
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: Gus 4(1) SDT 10 N2 16ENE15
Size: 14.1040 mg

DSC-TGA

File: C:\...\Gus 4(1) SDT 10 N2 16ENE15.001
Operator: D. Cabrero
Run Date: 16-Jan-2015 13:32
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

