

38

RECIBO EN SUJET ATEN
ENTRADO AL 24 1995



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

21

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

SINTESIS Y POLIMERIZACION DE DIINOS
NO-CONJUGADOS POR CATALIZADORES
QUE CONTIENEN PALADIO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
CARLOS SANCHEZ ALVARADO

U. N. A. M.
FES.
ZARAGOZA



LO HUBO EN
SU DERECHA SUPERIOR

MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES *ZARAGOZA*

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OF/JU/11/94

SR. CARLOS SANCHEZ ALVARADO
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el -
Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha
propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: DR. SERGIO TREJO MARTINEZ
VOCAL: DR. TAKESHI OGAWA MURATA
SECRETARIO: DR. FAUSTINO MIJANGOS SANTIAGO
SUPLENTE: QUIM. MIKI OTANI IMURA
SUPLENTE: ING. ESTEBAN MINOR PEREZ

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 4 de noviembre de 1994


ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA

Irm

**A mi Madre.
A mi Padre.
A mis hermanos
Alejandra,
Ma. de la Paz
y Eduardo.
and Co.**

" Por su gran apoyo y comprensión durante este largo caminar "

*A mis compañeros y Amigos
Sergel Fomine y Lioudmila Fomina
por su ayuda invaluable y por
TODO lo que de Ustedes he aprendido.*

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Takeshi Ogawa por la dirección de esta tesis y por los recursos brindados para la realización de ésta.

Al Dr. M. A. Tlenkopatchev por su apoyo en la asesoría de este trabajo.

Al M. en C. Miguel Angel Canseco Martínez por su ayuda en las diferentes pruebas de caracterización y materiales proporcionados, pero principalmente, por su amistad y sugerencias.

Al Q. Rubén Gaviño por los análisis de R.M.N.

... Y ¡claro! a mis "ex-amigos" mortales.

Ing. Francisco Díaz C.

Ing. Edmundo Miranda J.

Dr. Jesús Navarro Díaz.

Dr. Alfonso Escudero S.

por su apoyo, consejos, pero sobretodo por su SINCERIDAD.

A todos ellos mi gratitud y respeto.

Dr. Takeshi Ogawa Murata.
Director de tesis
Instituto de Investigaciones en Materiales.

Dr. Mikhail Tlenkopatchev
Asesor Técnico
Instituto de Investigaciones en Materiales.

CONTENIDO.

	Página.
Contenido.	I
Nomenclatura empleada .	IV
Resumen	V
Introducción.	VI
Capítulo I. Fundamentos.	1
1.1 Fundamentación del tema.	1
1.2 Planteamiento del problema.	2
1.3 Objetivos.	3
Capítulo II. Generalidades.	4
2.1 Reacción de sustitución nucleofílica bimolecular S_N2 .	4
2.2 Estereoquímica de la reacción S_N2	4
2.3 Alquinos.	6
2.3.1 Propiedades de los alquinos.	6
2.3.2 Reacciones de los alquinos.	7
2.4 Polímeros y polimerización.	7
2.4.1 Tipos de polimeros y polimerizaciones.	7
2.4.2 Mecanismos de polimerización.	8
2.5 Clasificación de los polimeros.	9
2.6 Polimerización por coordinación.	10
2.7 Polimerización por metátesis.	12
2.8 Técnicas de caracterización.	13
2.8.1 Peso molecular.	13
2.8.2 Determinación del peso molecular a través de la viscosidad, M_v .	15
2.8.3 Viscosidad de las disoluciones.	15
2.9 Espectroscopia.	17
2.9.1 Espectroscopia infrarroja IR.	17

2.9.2 Interpretación del espectro de infrarrojo.	página 18
2.9.3 Espectros de infrarrojo para los enlaces C-C y C-H.	19
2.10 Espectroscopia por resonancia magnética nuclear RMN.	21
2.10.1 Espectro de RMN.	22
2.11 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	23
2.12 Análisis termogravimétrico (TGA).	24
Capítulo III. Desarrollo experimental.	25
3.1 Hipótesis de trabajo.	25
3.2 Material y equipo.	25
3.3 Síntesis de monómeros.	27
3.3.1 Síntesis del DPEDAB.	27
3.3.2 Síntesis del DPODAB.	28
3.3.3 Síntesis del DPDDAB.	29
3.3.4 Síntesis del DAB.	29
3.3.5 Síntesis del DPD.	31
3.4 Pruebas de solubilidad	31
3.5 Purificación de solventes.	32
3.6 Reacciones de polimerización.	32
3.6.1 Precipitación del monómero.	
3.7 Determinación de la viscosidad de los polímeros obtenidos.	35
3.8 Caracterización de los diversos polímeros.	35
3.8.1 Espectrometría por RMN.	35
3.8.2 Espectrometría por infrarrojo IR.	35
3.8.3 Espectrometría por UV.	36
3.8.4 Análisis térmico DSC y TGA.	36
Capítulo IV. Resultados y discusión.	37
4.1 Síntesis de monómeros.	37
4.1.1 Síntesis del monómero DPDDAB.	37
4.1.2 Síntesis del monómero DPODAB.	37
	37

	página.
4.1.3 Síntesis del monómero	
DAB.	43
4.1.4 Síntesis del monómero DPD.	49
4.2 Reacciones de polimerización.	
4.3 Mecanismos de	52
polimerización.	
Capítulo V. Conclusiones.	69
Bibliografía.	72
	73

Nomenclatura empleada.

- DPEDAB.**-Dibromuro de N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dipropargil etilendiamonio.
- DPODAB.**-Dibromuro de N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dipropargil octendiamonio.
- DPDDAB.**-Dibromuro de N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dipropargil dodecendiamonio.
- DAB.**-Dietil azobenceno.
- DPD.**-1,10-decanoato de dipropargilo.
- DSC.**-Barrido diferencial de calor.
- TGA.**- Análisis termogravimétrico.
- IR.**- Infrarrojo.
- UV.**- Ultravioleta.
- RMN.**- Resonancia magnética nuclear.
- RMN ¹H.**- Resonancia magnética nuclear de protón.
- RMN ¹³C.**- Resonancia magnética nuclear de carbono.

RESUMEN.

En este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis de cinco nuevos monómeros bisacetilénicos; éstos son:

- 1.-Dibromuro de N,N,N',N'- tetrametil-N,N'-dipropargil-etilen-diamonio. DPEDAB.
- 2.-Dibromuro de N,N,N',N'- tetrametil-N,N'-dipropargil-octen-diamonio. DPODAB.
- 3.-Dibromuro de N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dipropargil-dodecen-diamonio.
DPDDAB.
- 4.- 3,3'-diacetilenazobenceno. DAB.
- 5.- 1,10-decanoato de dipropargilo. DPD.

Estos monómeros fueron caracterizados empleando las técnicas de espectroscopía por infrarrojo, ultravioleta y resonancia magnética nuclear, ^1H y ^{13}C , así como, de análisis térmico por TGA y DSC.

Los monómeros sintetizados fueron polimerizados por reacciones de coordinación, empleando principalmente como iniciador catalizadores en base a paladio como: PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$, y el complejo $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3$. Los disolventes empleados en las reacciones de polimerización fueron MeOH, DMF, DMSO y tolueno.

Los polímeros resultantes fueron caracterizados, empleando las mismas técnicas para sus monómeros y de ésta manera se pudieron establecer dos posibles mecanismos de polimerización. En el primer mecanismo se empleó únicamente el Pd sin el complejo con PPh_3 obteniéndose de esta forma polímeros de estructura reticulada y por tanto insolubles. Para el segundo mecanismo se empleó el complejo Pd.- PPh_3 y de esta forma los polímeros obtenidos fueron solubles en disolventes tales como DMSO, DMF, THF, etc y la estructura presentada es ien-in.

La importancia de estos polímeros se encuentra en sus posibles aplicaciones, tales como: conductores iónicos, elaboración de membranas, y aplicaciones de óptica no-lineal.

INTRODUCCION.^{13, 14, 15, 18, 19.}

Actualmente existe un gran interés por el estudio de las reacciones de polimerización de los monómeros bisacetilénicos debido a sus propiedades de conductividad de eléctrica. Los reportes mejor documentados sobre este tema datan de 1961 con el descubrimiento de la reacción de polimerización del 1,6-heptadieno empleando un sistema de catalizadores Ziegler-Natta con lo cual se obtuvieron polímeros de estructura cíclica. A partir de entonces la polimerización de compuestos acetilénicos se ha estudiado mediante reacciones tales como, radicales libres, iónica, coordinación y el empleo de metales de transición de los grupos VI y VIII de la tabla periódica con lo cual se encontró que los mejores resultados se obtuvieron con el empleo de catalizadores en base a tungsteno y molibdeno en polimerizaciones de acetilenos sustituidos, así mismo, mostraron alta actividad en la ciclopimerización de compuestos dipropargílicos, sin embargo en el caso de las reacciones de polimerización para formación de estructuras lineales los resultados no fueron tan favorables ya que se obtuvieron materiales con propiedades tales como insolubilidad, descomposición antes de fundir así como un limitado significado en la relación propiedad-estructura y correlaciones para entender su mecanismo de conducción.

De acuerdo a lo anterior y considerando que se conoce poco sobre la polimerización de acetilenos iónicos; la síntesis de poliacetilenos solubles empleando metales de transición sería un avance significativo en esta área, dado que estos materiales pueden dar origen a la formación de polímeros con características importantes como la conductividad eléctrica y de carácter biológico y sintético para el caso de los acetilenos terminales con estructura en-in.

En el presente trabajo se plantea inicialmente la síntesis de cinco nuevos monómeros bisacetilénicos los cuales son de carácter iónico y contienen heteroátomos como nitrógeno y oxígeno en su estructura. Para su polimerización de estos monómeros se propone una serie de catalizadores teniendo como base al paladio como metal de transición y variando las condiciones de polimerización se espera obtener mejores propiedades tales como alto peso molecular, solubilidad en disolventes orgánicos y alta conductividad iónica y electrónica en los materiales resultantes. Para comprobar sus propiedades de estos materiales se utilizaron técnicas de caracterización como RMN, IR, UV-Visible y de análisis térmico como TGA DSC.

CAPITULO I.

FUNDAMENTOS.

1.1.- Fundamentación del tema.^{13, 14, 15, 18, 19.}

En años recientes el estudio sobre los polímeros acetilénicos ha alcanzado un considerable desarrollo e interés debido a la amplia variedad de estructuras lineales y cíclicas obtenidas.

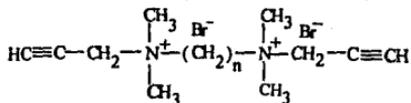
En la mayoría de los casos no es posible establecer un mecanismo apropiado que explique la reacción de polimerización. Sin embargo, esta explicación se puede dar en base a los datos disponibles del iniciador o catalizador empleados en la síntesis de un polímero. Las características tan particulares de los alquinos son determinadas en gran medida por la alta densidad electrónica en el triple enlace, la simetría cilíndrica de la densidad electrónica en relación con los ejes moleculares y a la débil polarizabilidad de los electrones π , los cuales impiden un ataque electrofílico y facilitan por tanto el ataque nucleofílico sobre el triple enlace. Debido a las características anteriores los alquinos forman fácilmente complejos π .

De esta manera se puede esperar que la polimerización de alquinos ocurra con mayor facilidad utilizando catalizadores a base de complejos de metales de transición, debido a que el triple enlace se puede coordinar con el metal formando un complejo.

La relativa debilidad del triple enlace comparada con la del enlace doble es una de las características importantes que conducen a la polimerización de los compuestos acetilénicos y obteniendo así polímeros policonjugados. La polimerización, conduce generalmente a una reducción en la entropía y algunas veces también a la entalpía del sistema. Para los polímeros acetilénicos, el cambio de entalpía del sistema es una consecuencia del reemplazo de triple enlace por enlaces dobles, los cuales son más estables, resultando de esto un sistema policonjugado.

1.2.- Planteamiento del problema.

Se encontró recientemente en nuestro laboratorio, que se pueden obtener polímeros solubles en solventes polares a partir de monómeros acetilénicos con la siguiente, estructura general:



Se considera interesante estudiar los posibles mecanismos de polimerización, y sus estructuras químicas determinadas estas mediante pruebas de caracterización, además se propone una nueva ruta de polimerización para diinos no-conjugados a partir de catalizadores que contienen paladio como metal de transición y que pueden ser efectivos para la obtención de estructuras en-inos en la cadena principal, utilizando diversos disolventes para polimerizar tales como DMF, MeOH, H₂O, DMSO, etc.

Las pruebas de caracterización tanto para polímeros como para monómeros pueden ser determinadas por los siguientes métodos:

- Resonancia magnética nuclear, RMN, ¹H y ¹³C.
- Espectroscopia por infrarrojo, IR.
- UV-Visible
- En algunos casos pruebas de análisis térmico, como por ejemplo, TGA y DSC.

1.3.- Objetivo.

1.3.1.- Encontrar un sistema de catalizadores en base a paladio para la polimerización de cinco nuevos monómeros bisacetilénicos .

La síntesis de los nuevos monómeros bisacetilénicos se realizaron mediante el empleo de reacciones de sustitución nucleofílica tal y como se indica en el Capítulo III en la sección 3.3. Con estos monómeros se estudiaron sus reacciones de polimerización, empleando un sistema de catalizadores en base a paladio, lo cual se describe en la sección 3.6 del Capítulo III. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas mencionadas en la sección 1.2 del Capítulo II, con la finalidad de comprobar sus propiedades y así conocer lo relativo a sus posibles aplicaciones.

CAPITULO II.

GENERALIDADES.

En este capítulo se presentan las generalidades teóricas que fueron necesarias para el entendimiento y desarrollo de esta tesis.

2.1 Reacción de sustitución nucleofílica bimolecular S_N2 .

En un halogenuro de alquilo, el átomo principal de carbono posee una carga parcial positiva, pudiendo ser atacado este átomo por un anión o por una especie que tenga un par de electrones no compartidos en su capa externa. Este tipo de reacción es conocida como de sustitución nucleofílica debido a que un ión, grupo o átomo es sustituido por otro y a este ión halogenuro se le denomina grupo saliente.

El ión o molécula que sustituye a un halógeno del halogenuro de alquilo en este tipo de reacción se le denomina nucleófilo. Un nucleófilo, por lo general, es una especie atraída hacia un centro positivo. Las reacciones de sustitución provocadas por este tipo de nucleófilos, desplazan al mismo tiempo al halógeno sin que haya ningún intermediario, denominándoseles reacciones de sustitución nucleofílica S_N2 debido a que intervienen 2 moléculas en esta misma, es decir, el nucleófilo y el halogenuro de alquilo. Cualquier halogenuro de alquilo primario experimenta una reacción tipo S_N2 con cualquier nucleófilo fuerte.

2.2 Estereoquímica de la reacción S_N2 .

El mecanismo de reacción típico S_N2 puede ser entendido por medio de la reacción entre el ión hidróxido y el bromoetano, la cual se muestra en la Figura 2.1. En esta reacción el ión hidróxido entra por la parte posterior del carbono principal del bromoetano y desplaza al ión bromuro.

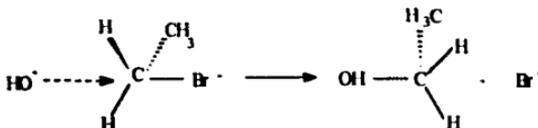


Figura 2.1 Reacción global S_N2 .

En el momento que el nucleófilo, ^-OH , ataca al carbono tetraédrico suceden dos cosas:

- Empieza a formarse un nuevo enlace
- Se rompe el enlace C-X.

ocurriendo este proceso en una sola etapa, es decir, se trata de un proceso concertado.

Durante la conversión de productos a reactivos existe una etapa de reacción en la cual la energía potencial es mayor tanto para los reactivos como para los productos, esta etapa es conocida como estado de transición.

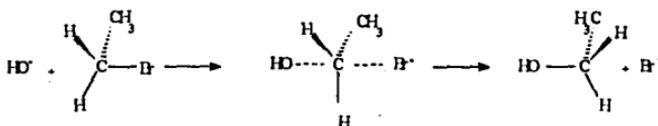


Figura 2.2 Estado de transición para una reacción S_N2

Para todo tipo de reacción en general, el estado de transición representa una etapa que solo sirve para entender el mecanismo de reacción, además de ser una disposición fugaz de alta energía que no puede ser aislable.

En la reacción S_N2 el estado de transición supone una rehibridación temporal del carbono principal de sp^3 a sp^2 , regresando finalmente a sp^3 . Durante el estado de transición el átomo de carbono tiene 3 enlaces sp^2 en un plano y dos semi-enlaces en el orbital p.

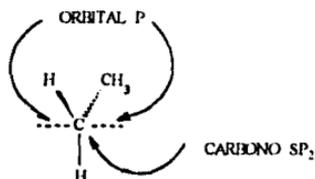


Figura 2.3 Hibridación de un átomo de carbono en estado de transición para una reacción S_N2 .

Como el nucleófilo ataca por la parte posterior con respecto al halógeno, los tres grupos unidos al carbono pasan a un mismo plano durante el estado de transición y después pasan al otro lado del átomo de carbono, este fenómeno es conocido como efecto de Walden.

2.3.- Alquinos.

Un alquino es una especie química que contiene un triple enlace. El alquino más simple es el acetileno, cuya estructura química es:



Los átomos de carbono del acetileno presentan hibridación sp con enlaces σ lineales y dos enlaces π que une a los carbonos sp .

El acetileno es una molécula lineal con sus cuatro átomos ubicados en un ángulo de 180° y los enlaces C-H y C-C son cilíndricamente simétricos en torno a una línea recta que une a los núcleos σ .

El apareamiento de electrones es posible mediante el traslape de los orbitales p de 2 átomos de carbono, formando de esta manera dos enlaces p y una nube electrónica entorno al eje de unión de los núcleos, tal y como se muestra en la Figura. 2.4.

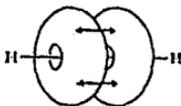


Figura. 2.4 Envoltura electrónica para la molécula del acetileno.

2.3.1.- Propiedades de los alquinos.

Las propiedades físicas de los alquinos son similares a las de los alcanos y alquenos. Presentan baja polaridad, no son solubles en agua, son solubles en disolventes orgánicos de baja polaridad, son menos densos que el agua y su punto de ebullición se incrementa con el aumento del número de átomos de carbono en la cadena, así como las ramificaciones, pero en éstas es menor el punto de ebullición comparado con los lineales.

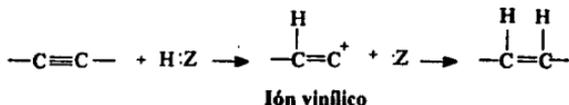
Una de las consecuencias debida a la baja polaridad es que el grupo $\text{RC}\equiv\text{CH}$ puede perder un ión hidrógeno para formar una base fuerte, formandose así el ión acetiluro.



Los alquinos son ácidos más débiles que el agua, pero más fuerte que el amoniaco, además de reaccionar con bases muy fuertes.

2.3.2.- Reacciones de los alquinos.

Los alquinos sufren ataque electrofilico y por lo tanto muestran disponibilidad de electrones π sueltos. La incorporación de ácidos como los halogenuros de alquilo representa una incorporación electrofilica y aparentemente siguen el mismo mecanismo tanto para alquenos como para alquinos, es decir, por medio de un carbocatión intermediario con la diferencia de que ahora se trata de un catión vinílico.



La incorporación de ácidos próticos a alquinos sucede con la misma tasa que a los alquenos, esto se debe a la estabilidad del carbocatión en relación con el sustrato del cual es generado. En comparación a sustratos para heterólisis, los cationes vinílicos son inestables debido a la fuerza del enlace que sujeta al grupo saliente en los sustratos vinílicos y no a la inestabilidad de los mismo cationes.

2.4.-Polímeros y polimerización.

Los polimeros son macromoléculas formadas por la combinación de un gran número de pequeñas moléculas llamadas monómeros. A la reacción por medio de la cual se unen dichos monómeros se le denomina reacción de polimerización.

2.4.1.-Tipos de polímeros y polimerizaciones.

Inicialmente los polimeros fueron clasificados por Carothers en dos ramas, estas fueron:

- 1.-Condensación-adición, la cual enfoca principalmente a la composición y a la estructura del polímero
- 2.-Etapa-cadena, en la cual se analizan los mecanismo de reacción.

Los polímeros por condensación son formados a partir de monómeros polifuncionales que reaccionan eliminando pequeñas moléculas, tales como el agua, en cada paso.

Los polímeros por adición son aquellos que se forman a partir de monómeros sin la pérdida de pequeñas moléculas. A diferencia de los polímeros por condensación, la unidad repetitiva de un polímero de adición tiene la misma composición que el monómero.

La mayoría de los polímeros por adición están formados por la polimerización de monómeros que contienen dobles enlaces. Sin embargo, esta clasificación hecha por Carothers pronto mostró algunas excepciones y por lo tanto se han hecho algunas otras clasificaciones en base a su estructura química.

2.4.2.-Mecanismos de polimerización.

En 1953 Flory enfatizó la importancia del mecanismo de reacción por medio del cual se construye la macromolécula del polímero.

Las polimerizaciones se clasifican de acuerdo a su mecanismo de reacción en:

- a) Polimerización por etapas
- b) Polimerización en cadena.

Principalmente la diferencia encontrada en estos dos mecanismos, es el tiempo requerido para completar el crecimiento total de las moléculas del polímero.

En una polimerización por etapas el tamaño de la molécula del polímero aumenta a una tasa baja llevándose a cabo esta formación de la siguiente manera:



Y así sucesivamente hasta que se forme una gran molécula de polímero, pudiendo reaccionar entre sí cualquiera de las dos especies a lo largo de la polimerización. En cambio, en una reacción en cadena el crecimiento de la molécula se

produce casi inmediatamente después de iniciar la reacción. Las polimerizaciones en cadena requieren de un iniciador que produce una especie iniciadora R con un centro activo, éste centro puede ser un radical libre, un catión o un anión. La polimerización ocurre por la propagación del centro activo y la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómero dentro de una reacción en cadena en pocos segundos. El monómero solo puede reaccionar con el centro activo y no con otra molécula de monómero. La polimerización en cadena tiene la particularidad de obtener polímeros de alto peso molecular así como altos porcentajes de conversión.

2.5.-Clasificación de los polímeros.

Los polímeros pueden ser clasificados en lineales, ramificados y reticulados. Los polímeros lineales son aquellos en los cuales las moléculas de monómeros están unidas una a la otra en forma continua, para formar la macromolécula que se puede observar en la Figura 2.5.

Los polímeros ramificados son aquellas macromoléculas en las cuales existen extensiones laterales de moléculas monoméricas, produciendo de esta forma varios puntos centrales de ramificación a lo largo de la cadena del polímero.

Existen diferentes tipos de polímeros ramificados, estos son los siguientes:

I) ramificaciones largas

II) ramificaciones cortas

III) ramificaciones dendríticas, (es decir existen ramificaciones dentro de las ramificaciones).

Muchas de las propiedades de un polímero son debidas a la presencia de ramificaciones en la cadena principal del polímero.

El cambio de propiedades más significativo ocasionado por las ramificaciones, es la disminución de la cristalinidad, esto es, que los polímeros ramificados no se empaquetan en una celda cristalina como lo hacen los polímeros lineales.

Cuando las moléculas del polímero se unen unas con otras, nos referimos a polímeros entrecruzados o reticulados, de red tridimensional o de gel. La reticulación puede llevarse a cabo durante el proceso de polimerización por el uso de monómeros

apropiados. Esto también se puede presentar después de la polimerización por reacciones químicas.

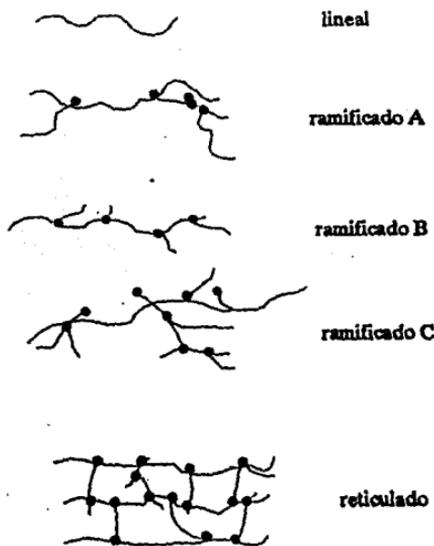


Figura. 2.5 Estructura de los polímeros

2.6.- Polimerización por coordinación.

Los avances más significativos en polimerización por coordinación se dieron en 1956 cuando Ziegler y Natta desarrollaron un amplio sistema de catalizadores, con los cuales se mejoraron considerablemente las propiedades estereorreguladoras en las reacciones de polimerización. Los procesos desarrollados se obtuvieron a partir de la interacción de un compuesto organometálico o un hidruro de metales de los grupos I-III con un haluro u otro derivado de metal de transición de los

grupos IV y VIII. Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en disolventes tales como heptano. Algunos ejemplos de estos catalizadores son: trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, tricloruro de titanio, tricloruro de vanadio y el cloruro de ciclopentadienil titanio entre otros.

Los catalizadores por coordinación tienen dos funciones importantes, la primera es la de proporcionar la especie que inicie la polimerización y la segunda es, que la parte metálica del catalizador tiene una gran capacidad de coordinación. La coordinación de éste fragmento entre la parte final de la cadena y la molécula de monómero entrante, sirve como orientación del monómero con respecto al crecimiento de la cadena terminal, provocando de esta manera un ataque estereoespecífico.

La polimerización por coordinación es considerada como polimerización en cadena y de acuerdo a su centro activo puede ser :

- 1) Un enlace sigma metal-carbono (M-C) para el caso de una polimerización Ziegler-Natta.
- 2) Un enlace metal-carbeno (M=C), es decir, una polimerización vía metátesis
- 3) Centros activos tales como complejos π (M- Π).

La Figura 2.6 muestra una situación general para una polimerización aniónica por coordinación en la cual se considera que la parte terminal de la cadena tiene carga negativa y el fragmento iniciador G tiene carga parcial positiva. El fragmento iniciador G se coordina tanto con la parte final de la cadena como a la molécula entrante de monómero y se considera que la propagación de la cadena tiene lugar en el carbono tetraédrico en el cual el cuarto sustituyente es el fragmento iniciador. El monómero es orientado y "sostenido en posición" por coordinación durante su incorporación a la cadena del polímero. El enlace por coordinación entre el iniciador y la cadena en propagación se rompe simultáneamente con la formación de enlaces entre la parte final de la cadena y una nueva molécula de monómero; y entre el fragmento iniciador y la molécula de monómero entrante. La propagación procede en un estado de transición cíclico de cuatro miembros por inserción de monómero, entre el iniciador y la parte terminal de la cadena. Esencialmente el iniciador actúa como un molde para orientaciones sucesivas y colocaciones isotácticas de unidades entrantes de monómero.

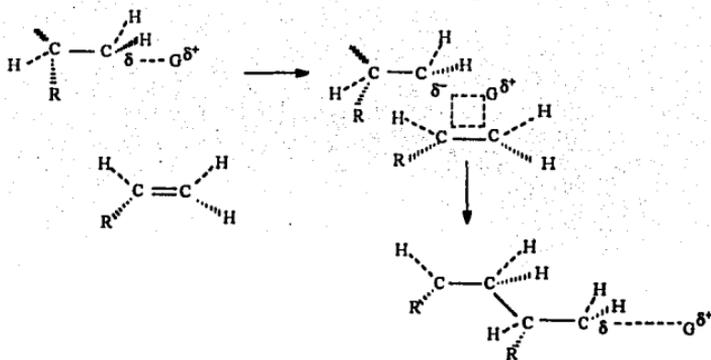


Figura 2.6 Mecanismo de polimerización via Ziegler-Natta con colocación isotáctica.

2.7- Polimerización por metátesis.

La reacción por metátesis es un proceso seguido por el desdoblamiento y reformación del doble enlace carbono-carbono sin migración o intercambio de protones. En la reacción de metátesis se presenta inicialmente una orientación por coordinación del monómero con el metal del catalizador, enseguida se rompen los enlaces π del monómero y del catalizador al mismo tiempo que se forman enlaces σ entre el metal y uno de los carbonos acetilénicos; y entre el carbono del centro activo y otro carbono acetilénico, creandose de esta forma un ciclo de cuatro miembros, como se muestra en la Figura. 2.7. Finalmente, el ciclo se abre de manera concertada regenerandose el centro activo. La Figura 2.7 muestra el mecanismo de polimerización por metátesis para un acetileno.

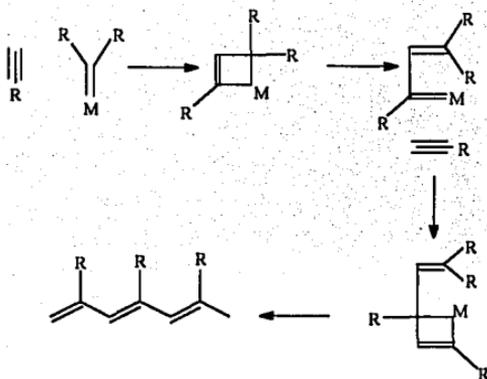


Figura. 2.7. Mecanismo de polimerización por metátesis

Los catalizadores para metátesis pueden variar ampliamente, pero siempre contienen un metal de transición, el cual es empleado algunas veces en combinación con uno o más co-catalizadores. Los catalizadores típicos empleados para esta reacción son los elaborados con W, Mo, Re, Ru, y Ti como por ejemplo los haluros de tungsteno, WCl_6 , WF_6 , $MoCl_4$. También, existen sistemas de co-catalizadores que pueden ser compuestos organometálicos o ácidos de Lewis, tales como $[WCl_6 : (C_2H_5)_2 AlCl]$, $[TiCl_4 : (C_2H_5)_3 AlCl]$, $[RuCl_3 (hidrato) : C_2H_5OH]$ entre otros.

En el caso de co-catálisis, la estructura del polímero formado dependerá de la relación catalizador-co-catalizador empleada en la reacción. Por medio de ésta se pueden obtener estructuras de polímeros largas e insaturadas o estructuras cíclicas como en el caso de bicicloalquenos, siendo las estructuras cíclicas las más apropiadas para manifestar reacción de metátesis.

2.8 Técnicas de caracterización.

2.8.1-Determinación del peso molecular.

El peso molecular del polímero es de gran importancia para la síntesis y las aplicaciones de éste. Asociados con el peso molecular de un material polimérico se encuentran sus propiedades mecánicas así como su utilidad práctica. A mayor peso molecular se puede obtener esfuerzos más altos.

Generalmente, cuando se habla de peso molecular de un polímero se está hablando de un peso molecular promedio, concepto que difiere ampliamente del peso molecular de una molécula pequeña. Los polímeros de acuerdo al peso molecular pueden ser polidispersos o heterogéneos. La razón de polidispersión se encuentra en las variaciones estadísticas que se presentan en los procesos de polimerización. El peso molecular promedio y la distribución exacta de diferentes pesos moleculares son necesarios para una caracterización completa de un polímero. El control del peso molecular y su distribución son a menudo utilizados para mejorar las propiedades físicas del polímero.

Existen diversos métodos para determinar el peso molecular promedio basados en propiedades tales como, coligativas o propiedades de transporte.

a) El peso molecular promedio en número, M_n , es determinado experimentalmente y consiste en encontrar el número de moléculas de polímero en una muestra. Este método se basa en la medición de propiedades coligativas para soluciones; tales como: presión de vapor, presión en el punto de congelación, elevación del punto de ebullición y presión osmótica. Definiéndose así M_n como el peso total w de todas las moléculas de una muestra polimérica, dividido por el número total de moles presentes, esto es:

$$M_n = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad \text{Ecuación} \quad (2.1)$$

Así, las sumatorias van de $x=1$ a $x=y$, y N_x es el número de moles cuyo peso es M_x . La ecuación 2.1, también puede ser escrita como:

$$M_n = \sum n_x M_x \quad \text{Ecuación} \quad (2.2)$$

La n_x representa la fracción mol de las moléculas de tamaño M_x .

b) El peso molecular promedio M_w , se obtiene por dispersión de luz y se enfoca principalmente a moléculas de tamaño grande.

M_w está definido por:

$$M_w = \sum W_x M_x \quad \text{Ecuación} \quad (2.3)$$

donde W_x es la fracción peso de moléculas cuyo peso es M_x , así mismo, M_w puede escribirse como:

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \frac{\sum C_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad \text{Ecuación (2.4)}$$

donde C_x es la concentración en peso de las moléculas M_x .

c es la concentración total en peso de todas las moléculas del polímero y además se tienen las siguientes relaciones:

$$W_c = \frac{C_x}{c} \quad \text{Ecuación (2.5)}$$

$$C_x = N_x M_x \quad \text{Ecuación (2.6)}$$

$$c = \sum C_x = \sum N_x M_x \quad \text{Ecuación (2.7)}$$

2.8.2.- Determinación del peso molecular a través de la viscosidad, M_v .

Este método se enfoca en soluciones que contienen moléculas de tamaño grande y esta definido por:

$$M_v = [\sum W_x M_x^a]^{1/a} = \left[\frac{\sum M_x N_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a} \quad \text{Ecuación (2.8)}$$

donde a es una constante.

La viscosidad y el peso molecular son iguales cuando $a=1$. M_v es menor que M_w para la mayoría de los polímeros, y a se encuentra usualmente en un rango de 0.5 a 0.9, M_v es más cercano a M_w que a M_n . El valor de a depende de el volúmen hidrodinámico del polímero y el volúmen efectivo de las moléculas solvatadas del polímero en solución, variando en función del polímero disolvente y temperatura.

2.8.3.- Viscosidad de disoluciones.

La viscosidad de una solución diluida de polímero es considerablemente mayor que la del disolvente puro. Este aumento en la viscosidad depende en gran parte de la temperatura, la naturaleza del disolvente y el polímero, la concentración de éste último, así como el tamaño de su molécula. Esta última dependencia permite estimar un peso molecular promedio para la solución viscosa.

Este método de viscosimetría es utilizado con frecuencia debido a su gran aproximación en la estimación del peso molecular, la rapidéz de realización y su bajo costo.

Es importante hacer notar que en este método no se eliminan las interacciones existentes entre las moléculas del polímero y las moléculas del disolvente y para estudiar este efecto se realiza un análisis de flujo laminar en una partícula mediante la siguiente ecuación :

$$\frac{1}{C} \left[\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right] = \frac{2.5LV}{M} \quad \text{Ecuación (2.9)}$$

donde

η y η_0 , representan las viscosidades de la solución y del líquido, respectivamente.

L , el número de Avogrado.

V , el volúmen equivalente de una molécula saturada.

M , el peso molecular

C , la concentración en g/cm^3 .

La parte izquierda de la ecuación indica la contribución del soluto a la viscosidad de la solución, mientras que la parte dentro del paréntesis muestra el aumento de la viscosidad debida al disolvente. El término C compensa los efectos de la concentración del polímero. El efecto de la concentración del polímero puede ser eliminado experimentalmente cuando la solución está muy diluida. Por esta razón la viscosidad es medida a bajas concentraciones y estos datos son utilizados para extrapolar el lado izquierdo de la ecuación 2.9 a condiciones de concentración cero.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{C} \left[\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{2.5LV}{M} \quad \text{Ecuación (2.10)}$$

donde el término $[\eta]$ es llamado viscosidad intrínseca e indica la contribución del soluto polimérico a la diferencia entre viscosidad del disolvente y de la muestra.

2.9.- Espectroscopía.

Durante la etapa de experimentación en química orgánica, uno de los principales objetivos planteados es el de determinar la estructura de los compuestos en estudio, y con este fin se emplean herramientas tales como la espectroscopía. Esta técnica tiene como fundamento la interacción de energía radiante y la materia.

Existen diferentes tipos de espectroscopía tales como:

- espectroscopía infrarroja (IR).
- espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).
- espectroscopía ultravioleta (UV)
- espectroscopía de rayos X (Rx).

Sin embargo, para el interés de éste trabajo las técnicas más útiles fueron la de IR y RMN que se describen a continuación.

2.9.1.- Espectroscopía infrarroja (IR).

Actualmente, la espectroscopía por infrarrojo es uno de los métodos más utilizados en la investigación de estructuras de polímeros y análisis de grupos funcionales. La base de este método de caracterización se apoya en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Esta interacción resulta de la absorción de ciertas longitudes de onda de radiación, energía que corresponde a la transición entre varios estados vibracional-rotacional, o solo estados rotacionales de las moléculas o grupos de átomos dentro de la misma. En el espectro producido, las intensidades de absorción son registradas como una función del número de onda o longitud de onda, los grupos específicos de átomos dentro de la molécula dan un realce a las bandas características de absorción, cuyo número de onda cae dentro del rango definitivo, sin hacer caso de la composición del resto de la molécula. La constancia de absorción por medio del número de onda hace posible la determinación de grupos funcionales presentes en una sustancia analizada. De los valores exactos de longitud de onda a la cual la absorción es observada, se pueden hacerse las conclusiones acerca de los grupos

adyacentes en la molécula o en moléculas vecinas sobre la vibración del grupo en cuestión. De esta manera es posible estudiar la configuración molecular y así determinar la posible estructura.

Debido a la gran variedad de posibles vibraciones en las moléculas, es prácticamente imposible encontrar dos compuestos que tengan idéntico espectro vibracional-rotacional. Puesto que la intensidad de la absorción es una medida de la concentración de un grupo funcional, el espectro de infrarrojo puede ser usado en análisis cuantitativo. Además, de ser útil para el análisis de estructuras el IR, puede ser útil en técnicas de análisis cuantitativo y cualitativo, determinación del número promedio del peso molecular, grado de ramificación y estudios de cinética de reacción.

Otra aplicación es la determinación del grado de regularidad del arreglo macromolecular, esto es, grado de cristalinidad y grado de orientación de películas estiradas y fibras. Un factor importante que favorece el uso de la espectroscopia por IR, es que se pueden analizar materiales tanto solubles como insolubles, esto significa que la muestra puede ser preparada como película o en polvo y las especies gruesas pueden ser analizadas por el método de reflectancia total atenuada.

2.9.2- Interpretación de un espectro de infrarrojo.

En la interpretación de un espectro de infrarrojo influyen diversos factores, tales como el desplazamiento de bandas de absorción debido a características estructurales de conjugación, atracción de electrones por un sustituyente vecino; tensión angular o enlaces del tipo de Van der Waals o puentes de hidrógeno que puedan confundirse con una banda de un grupo totalmente diferente. Las bandas de absorción de un espectro de infrarrojo, pueden clasificarse de acuerdo a su intensidad en fuertes medias y débiles. Una banda débil superpuesta parcialmente en una más fuerte se designa como hombro de esta última.

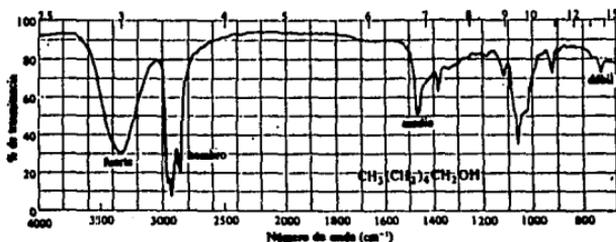


Figura 2.8. Clasificación de una banda de absorción

El número de grupos idénticos en una molécula altera las intensidades relativas de las bandas de absorción en un espectro.

La región situada entre 1400 y 4000 cm^{-1} es de gran utilidad para la identificación de grupos funcionales, ya que en este intervalo se producen principalmente vibraciones de alargamiento. La región situada a la derecha de 1400 cm^{-1} es más compleja debido a que en esta parte del espectro se producen vibraciones de flexión y de alargamiento, sin embargo, cada compuesto tiene una absorción característica en esta región, y a esta parte del espectro se le denomina región de huellas dactilares.

2.9.3- Espectros de infrarrojo para enlaces C-C y C-H.

Las bandas encontradas con mayor frecuencia en un espectro de IR son las referentes a los enlaces C-C y C-H. Las bandas por alargamiento C-C según su hibridación pueden aparecer entre 1500 y 1650 cm^{-1} para enlaces aromáticos (sp^2), en 1650 cm^{-1} (sp^2), para dobles enlaces desplazados hacia 1600 cm^{-1} por conjugación y en 2100 cm^{-1} (sp) para triples enlaces, sin embargo, estas bandas no son confiables ya que pueden desaparecer por completo en alquinos y alquenos sustituidos más o menos simétricamente; porque las vibraciones no ocasionan modificación del momento dipolar esencialmente en la absorción infrarroja.

La absorción por alargamiento C-H es observada en el extremo de frecuencia elevada del espectro, según se muestra a continuación:

C sp^3 -H, alcanos o grupos alquilo, $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$.

C sp^2 -H, $\equiv\text{CH}$ -, alquenos y anillos aromáticos $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$

C sp -H, $\equiv\text{CH}$, $\approx 3300\text{ cm}^{-1}$

Las absorciones causadas por diversos tipos de flexión C-H, que aparecen a bajas frecuencias pueden ser características de la estructura. Los grupos metilo y metileno absorben cerca de 1430-1470 cm^{-1} y para el metilo existe una banda característica en 1375 cm^{-1} . Para alquenos las flexiones fuera del plano dan bandas intensas en la región de 800-1000 cm^{-1} dependiendo de la naturaleza, el número de sustituyentes y de la estereoquímica.

RCH=CH ₂	910-920 cm^{-1} 990-1000 cm^{-1}
R ₂ C=CH ₂	800-900 cm^{-1}
cis-RCH=CHR	675-730 cm^{-1}
trans-RCH=CHR	965-975 cm^{-1}

Para anillos aromáticos la flexión fuera del plano C-H resulta en absorción intensa en la región entre 675-870 cm^{-1} , dependiendo del número y ubicación de los sustituyentes:

monosustituidos	690-710 cm^{-1} 730-770 cm^{-1}
o-sustituidos	735-770 cm^{-1}
m-sustituidos	690-710 cm^{-1}
p-sustituidos	810-840 cm^{-1}

De lo anteriormente expuesto se puede observar que la absorción alifática es de intensidad máxima a frecuencias mayores y está ausente por debajo de 900 cm^{-1} , en cambio la absorción aromática es intensa a frecuencias menores entre 650-900 cm^{-1} , así mismo, presenta alargamientos C-H en 3000-3100 cm^{-1} , C-C en 1500-1600 cm^{-1} y flexión C-H en el plano de la región 1000-1100 cm^{-1} . Un alquino terminal RC≡CH presenta una banda de alargamiento fuerte y aguda en 3300 cm^{-1} y un alargamiento C≡C en 2100 cm^{-1} .

En general los grupos funcionales dentro de una molécula presentan rangos de frecuencia característicos como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Frecuencias características de absorción infrarroja.

Enlace	Tipo de compuesto	Rango de frecuencia (1/cm)
C-H	Alcanos	2850-2950 1350-1470
C-H	Alquenos	1350-1470 m 675-1000
C-H	Anillos aromáticos	3000-3100 m 675-870
C-H	Alquinos	3300
C=H	Alquenos	1640-1680 v
C≡H	Alquinos	2100-2260 v
C=C	Anillos aromáticos	1500-1600 v
O-H	Alcoholes	3610-3640
N-H	Aminas	3300-3500 m
O-H	Alcoholes con puente de hidrógeno	3200-3600 a
C-N	Aminas	1180-1360

donde: a representa una banda ancha.

v una banda variable

m una banda moderada.

2.10.- Espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN)

Mediante la espectroscopia de resonancia magnética nuclear se puede conocer la situación relativa de los átomos de hidrógeno en la molécula, basándose en la absorción de ondas de radio por parte de los núcleos de las moléculas orgánicas, cuando están siendo expuestas a un campo magnético intenso.

Los núcleos de los átomos pueden ser de dos tipos, con giro o sin giro. El giro de cada partícula cargada genera un momento magnético a lo largo del eje de giro actuando de forma similar a dos pequeños imanes, de estos núcleos los de mayor interés son el del hidrógeno ^1H y el del carbono ^{13}C . En la técnica de RMN el campo magnético externo se logra mediante el uso de imanes permanentes en forma de herradura, o bien por medio de electroimanes. Cuando un protón es sometido a un campo magnético externo, el momento magnético de estos puede alinearse *con* o *contra* el campo externo. La posición *con*, que es la más estable, esta orientada en el mismo sentido que el campo magnético y en la orientación *contra*, el momento magnético del protón se encuentra en sentido opuesto al campo externo.

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

2.10.1.- Espectro de R.M.N.

La manera más adecuada de analizar una muestra de material por RMN, es manteniendo la frecuencia de la radiación constante y variar la intensidad de campo magnético. El espectro de RMN se logra obtener, cuando la energía necesaria para invertir el protón es igual a la energía de radiación, produciendo de esta forma absorciones en forma de señales. En otras palabras, un espectro de RMN es una representación gráfica de la energía que es absorbida contra la fuerza del campo magnético. El espectro de RMN muestra diferentes picos de absorción que reflejan diferencias en el ambiente de protones y que dan información acerca de la estructura molecular. Las partes que conforman al espectro de RMN son:

- 1.- El número de señales, que indica cuantos protones diferentes existen en la molécula.
- 2.- La posición de las señales, que indican el ambiente electrónico en el cual se encuentra el protón.
- 3.- La intensidad de las señales, que indica el número de protones de cada tipo
- 4.- El desdoblamiento de una señal en varios picos, que muestran el entorno de un protón con respecto a otros protones cercanos

Se dice que existen absorciones de campo bajo cuando el spin se invierte con facilidad, lo cual implica baja energía del campo magnético, es decir, a la izquierda del

espectro. El campo alto del espectro se encuentra en la parte derecha del mismo e implica mayor energía para la inversión del protón.

Para poder hacer un análisis cuantitativo en un espectro de RMN es necesario utilizar una referencia, siendo éste el tetrametil-silano TMS que absorbe muy a la derecha del espectro a diferencia de la mayoría de las moléculas orgánicas.

La diferencia de posiciones entre el TMS y la de un protón en particular se denomina desplazamiento químico y se expresa en valores de δ que esta dada en ppm de la radiofrecuencia aplicada, correspondiendole el valor de 0 ppm. al TMS.

Las partes principales de un espectro de RMN se pueden observar en la Figura 2.10

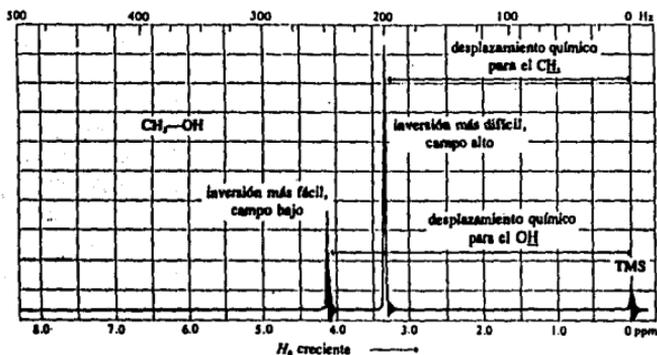


Figura 2.10 Espectro de RMN.

2.11.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mide las temperaturas y el flujo de calor asociado a las transiciones en los materiales en función del tiempo y la temperatura. Tales mediciones proporcionan información cuantitativa y cualitativa acerca de los cambios físicos y químicos involucrados en procesos endotérmicos o exotérmicos, o bien cambios de capacidad calorífica.

El DSC es una de las técnicas termoanalíticas más ampliamente utilizadas y se emplea principalmente para la caracterización de polímeros y otros materiales orgánicos, pero también es aplicable a metales, cerámicas y otros materiales inorgánicos.

La información que nos puede proporcionar esta técnica es la siguiente:

- temperatura de transición vítrea.
- punto de fusión.
- tiempo y temperatura de cristalización.
- porcentaje de cristalinidad.
- calor específico.
- grado de vulcanización.
- cinética de reacción.
- pureza.
- estabilidad térmica.
- punto de ebullición, etc.

2.12 Análisis termogravimétrico (TGA).

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA), mide la cantidad y tasa de cambio en el peso de un material como una función del tiempo o de la temperatura en una atmósfera controlada. Estas mediciones son utilizadas primeramente para determinar la composición de los materiales y así predecir su estabilidad térmica a temperaturas superiores de 1000 °C. Esta técnica permite caracterizar materiales que exhiben pérdida de peso o ganancia, debido a su descomposición por oxidación o deshidratación. Esta técnica se utiliza principalmente para la caracterización de materiales poliméricos, incluyendo materiales compuestos con cargas minerales, pero también es ampliamente utilizado para materiales orgánicos tales como lubricantes, aceites comestibles y una amplia gama de cerámicas, metales y otros materiales orgánicos.

La técnica de TGA nos puede proporcionar información para la selección de materiales, predicción de su comportamiento y mejoramiento de su calidad. Esta técnica es útil principalmente para :

- composición de sistemas multicomponentes
- estabilidad térmica de materiales.
- estabilidad oxidativa de los materiales

- tiempo estimado de vida del producto.
- descomposición cinética del material.
- efectos de reactividad o atmósfera corrosiva sobre el material.
- humedad y contenido de compuestos volátiles de los materiales.

CAPITULO III.

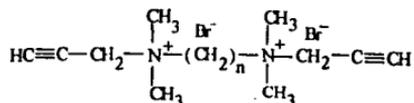
DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental llevado a cabo en el laboratorio para la síntesis de los diversos monómeros y sus correspondientes reacciones de polimerización; así como, su caracterización de los materiales obtenidos.

3.1 Hipótesis de trabajo.

Actualmente existen dos rutas de polimerización para monómeros bisacetilénicos, estas son empleando un sistema de catalizadores Ziegler-Natta, o bien, mediante una reacción de metátesis. Sin embargo, los resultados obtenidos en éstas, han mostrado inconvenientes tales como insolubilidad en disolventes orgánicos, así como bajo peso molecular.

En este trabajo se propone la síntesis de nuevos monómeros bisacetilénicos del tipo:



Así como, el empleo de un sistema de catalizadores en base a paladio como centro activo para llevar a cabo la reacción de polimerización. También, se estudiaron sus propiedades físicas, químicas, etc, en base a pruebas de caracterización tales como espectrometría de RMN, IR y UV-Visible y de análisis térmico, todo esto con la finalidad de poder conocer algunas de sus posibles aplicaciones.

3.2 Material y equipo.

- 1 Matraz de tres bocas de 500 ml
- 1 Matraz bola de 500 ml
- 1 Equipo para destilación.
- 6 Matraces bola de 250 ml

5 Matraces bola de 50 ml
1 Refrigerante.
1 Placa de calentamiento con agitador magnético.
2 Vasos de precipitados 100 ml
2 Vasos de precipitados 500 ml
1 Matraz Kitazato de 500 ml
1 Matraz Erlenmeyer 500 ml
1 Embudo Buchner.
1 Embudo de vidrio.
Jeringas de 1, 2, 10 y 50 ml
Tapones de hule en diversos tamaños.
1 Trampa para vacío.
Tubos para análisis de RMN.
Tubos de ensayo.
Termómetro.
1 Baño de aceite para calentamiento.
Espátulas

Equipo

1 Equipo de vacío.
1 Espectrómetro de infrarrojo Nicolet 510 FT-IR.
1 Espectrómetro de UV. Shimadzu UV-260
1 Espectrómetro de RMN. 200 Mhz modelo Gemini 200 con sondas para H^1 y C^{13}
1 Equipo de análisis térmico DSC DuPont 2910
1 Equipo de análisis térmico TGA DuPont 2950
1 Viscosímetro Oswald 100.

Reactivos

Bromuro de propargilo
N,N,N',N'-Tetrametil-etilen-diamina.
1,12-Dibromo-dodecano.
1,8-Dibromo-octano.
N,N'-Dimetil propargil amina.
Bromuro de potasio

Disolventes

Metanol.
Etanol.
Acetona.
DMF.
DMSO.
Agua.
Cloroformo
Eter etílico.
Benceno.
Tolueno.
Clorobenceno.
THF.
Dioxano.

Catalizadores

Cloruro de paladio cis-cis 1,5-ciclooctadieno (II).
Acetato de paladio (II).
Cloruro de paladio (II).

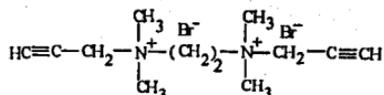
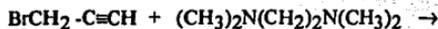
Disolventes deuterados

DMSO.
Acetona.
Cloroformo.
Metanol.

3.3 Síntesis de monómeros.

3.3.1.- Síntesis del dibromuro de N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dipropargil etilen diamonio . DPEDAB.

Para la síntesis de este monómero se llevó a cabo una reacción por sustitución nucleofílica en relación molar 2:1; esto es, dos partes de bromuro de propargilo por una de N,N,N',N'-tetrametil etilen diamonio :

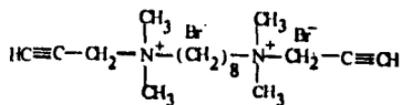
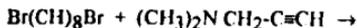


la reacción se lleva a acabo colocando 250 ml de tolueno en un matraz de bola de 500 ml junto con la cantidad estequiométrica de bromuro de propargilo de acuerdo a la cantidad de monómero que se desea preparar mientras se agita vigorosamente. Enseguida se coloca en un embudo de separación el volúmen correspondiente de amina; agregandose lentamente al matraz que contenia al tolueno y al bromuro de propargilo. Agitandose durante aproximadamente 6 hrs.

Después de precipitar la sal se filtra a vacío, empleando un embudo Buchner y un matraz Kitazato. La purificación del monómero se lleva a cabo mediante la técnica de recristalización, utilizando metanol como disolvente y realizando dos recristalizaciones para tratar de obtener mayor pureza. Finalmente, el monómero puro se seca en un desecador empleando una bomba de vacío.

3.3.2.- Síntesis del dibromuro de N,N,N',N'-tetrametil N,N'-dipropargil octeno diamonio. DPODAB.

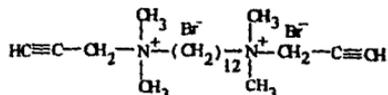
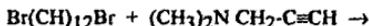
De manera análoga a la síntesis del monómero anterior es necesario utilizar una relación molar 2:1 para la síntesis de este monómero; esto es, dos partes de N,N'-dimetil propargil amina por una de 1,8-dibromo octano.



En un matraz de bola de 500 ml se colocan 250 ml de tolueno anhidro y se disuelve la cantidad estequiométrica de 1,8-dibromo octano, una vez solubilizado éste se agrega al volumen de amina correspondiente sin agitarse y poniendo a reflujo la reacción por 24 horas. Al término del reflujo, se filtra la sal precipitada empleando vacío y purificando por recristalización con isopropanol y por último se seca a vacío en un desecador y con bomba de vacío.

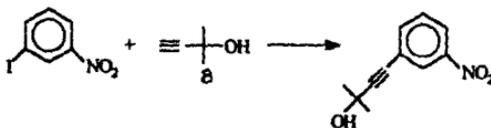
3.3.3.- Síntesis del dibromuro de N,N,N',N'-tetrametil N,N'-dipropargil dodecen diamonio. DPDDAB.

La diferencia de preparación en la síntesis de este monómero con el anterior es que en esta reacción se utiliza 1,12-dibromododecano; esto es :



y para la recristalización de este monómero se emplea isopropanol como disolvente.

3.3.4.- Síntesis del dietil azobenceno. DAB.



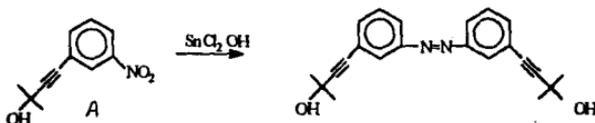
reacción A

3[(dimetilhidroxi)acetilén]nitrobenceno.

Inicialmente, para la preparación de este monómero se disuelven 71 g de meta-iodo nitrobenceno en 150 ml de trietilamina y 150 ml de piridina. Después se agregan 0.45 g de yoduro de cobre, un gramo de trifetilfosfina, 0.78 g de [PdCl₂(Ph₃P)₂] y 32 ml de B con

agitación y atmósfera de nitrógeno. La mezcla se mantiene con reflujo por 6 hrs, enfriada y el sólido precipitado se filtra, lavandose con benceno. El disolvente se evapora en el rotavapor y diluido con HCl.

El Pd y el producto son extraídos con benceno y purificados por cromatografía de columna utilizando SiO_2 y benceno.

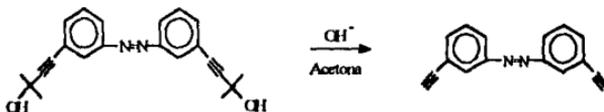


reacción B.

3,3'-bis[(dimetilhidróxi)acetilén] azobenceno.

Después se disuelven 36g de A en 200 ml de isopropanol y a la disolución se le agregan 115 g de SnCl_2 , enseguida se prepara una solución de NaOH con 120 g de ésta y 400 ml de agua, la cual se incorpora lentamente con ebullición. La reacción se mantiene con reflujo por 6 hrs y el producto se extrae con benceno.

El extracto es secado sobre sulfato de magnesio, el disolvente se evapora y el residuo es cristalizado con tolueno.



reacción c

3,3'-dietilazobenceno.

La etapa final consiste en disolver 35 g de A y 15 g de hidróxido de potasio en 400 ml de n-propanol y reflujiendo durante 10 hrs, El disolvente es evaporado a presión reducida

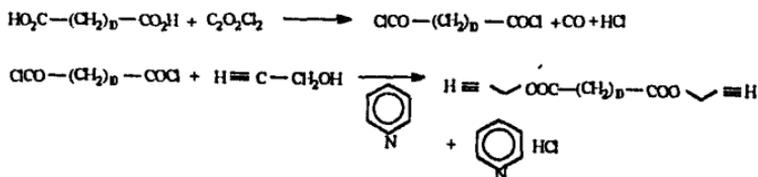
y el residuo se purifica por cromatografía de columna, utilizando SiO_2 y una mezcla hexano-benceno en proporción 3:1; respectivamente.

3.3.5.- Síntesis del 1,10-decanoato de dipropargilo. DPD.

Este monómero es preparado apartir de alcohol propargílico y ácido 1,10-decanodicarboxílico como se describe en los siguientes párrafos:

Se mezclan 30 g de ácido 1,10-decanodicarboxílico, 50 ml- de cloruro oxálico y 50 ml de cloruro de metileno , esta reacción se mantiene con reflujo aproximadamente 12 hrs. El exceso de cloruro oxálico y el disolvente se destilan a presión reducida. Enseguida, se disuelve un 10 % de exceso de alcohol propargílico en 100 ml de piridina, agregandose esta mezcla al residuo destilado, con enfriamiento a 0°C .

La mezcla se agita por 3 hrs a temperatura ambiente y después se vierte en agua ácida. El sólido precipitado se filtra y purifica por cromatografía de columna, utilizando silica gel y benceno.



reacción de síntesis

3.4.- Pruebas de solubilidad.

Con la finalidad de encontrar el disolvente o disolventes más apropiados para polimerizar, se realizan pruebas de solubilidad con los diferentes monómeros sintetizados en diversos disolventes, tanto a temperatura ambiente como en caliente. Estas pruebas se realizan en tubos de ensaye.

3.5.- Purificación de disolventes.

Para las diferentes polimerizaciones llevadas a cabo es necesario eliminar la mayor cantidad posible de agua, lo cual se hace mediante una destilación simple como en el caso de disolventes como metanol y acetona. Para el caso del THF y el dioxano, antes de destilar se les coloca una pequeña cantidad de hidruro de calcio como desecante y se mantiene a reflujo aproximadamente una hora. Para la destilación de los disolventes DMSO y DMF es necesario emplear una destilación a presión reducida, dado su alto punto de ebullición.

3.6.- Reacciones de polimerización.

El método general de polimerización consiste en colocar 1 ó 2 gramos de monómero en un matraz de bola de 50 ml junto con una barra magnética para agitar; enseguida el matraz se conecta al sistema de vacío para eliminar la mayor cantidad de agua aplicando calor con una pistola secadora. Después del secado, se suministra nitrógeno gaseoso al matraz para mantener una atmósfera inerte y por último se le coloca un tapón de hule. El catalizador se coloca de dos diferentes maneras, en un caso se agrega en solución y en el otro caso en forma sólida por medio de una espátula. El paso siguiente es inyectar el disolvente para polimerización mediante el uso de una jeringa, a la cual se le pasa nitrógeno gaseoso con anterioridad. Finalmente, se calienta el matraz por medio de un baño de aceite y una placa de calentamiento.

La diferencia en las distintas reacciones de polimerización es la variación en las condiciones de reacción; esto es, se varió el tipo de catalizador, el disolvente de polimerización, y la temperatura, principalmente.

En la Tabla 3.1 se muestran las diferentes condiciones de polimerización para cada uno de los monómeros empleados.

Tabla 3.1 Condiciones de polimerización del DPDDAB.

No de exp.	disolvente. vol. (ml).	iniciador	[M/C] a	[M]o b	Temp (°C).	concentra- ción (m/l).	[C] c
1	DMSO 9	PdCl ₂	50	0.0018	80-90	0.2	3.6 x 10 ⁻⁵
2	DMSO 8.5	PdCl ₂	100	0.0034	80-90	0.4	3.4 x 10 ⁻⁵
3	DMF 18	PdCl ₂	100	0.0036	70-80	0.2	3.5 x 10 ⁻⁵
4	DMSO 22	Pd(COD)- Cl ₂	50	0.0032		0.15	6.5 x 10 ⁻⁵
5	DMSO 10	Pd(COD)- Cl ₂	50	0.0020	60-70	0.05	4.5 x 10 ⁻⁵
6	DMSO 5.7	PdCl ₂	50	0.0031	80-90	1	6.2 x 10 ⁻⁵
7	DMSO 40	PdCl ₂	50	0.0040		0.1	8 x 10 ⁻⁵
8	DMF 10	PdCl ₂	50	0.002	60	0.05	4 x 10 ⁻⁵
9	DMSO 4	PdCl ₂	50	0.004		1.0	8 x 10 ⁻⁵
10	DMSO 8	Pd(COD)- Cl ₂	50	0.004	50	0.5	8 x 10 ⁻⁵
11	DMSO 5	PdCl ₂	50	0.001		0.5	0.5 x 10 ⁻⁵
12	DMF 8	Pd(acet) ₂ / PPh ₃	50	0.004	70	0.5	8.9 x 10 ⁻⁵ 1.14 x 10 ⁻⁵ 5
13	DMF 8	Pd(acet) ₂	50	0.004	70	0.5	1.16 x 10 ⁻⁴
14	DMSO 8	Pd(acet) ₂	50	0.002		0.5	8 x 10 ⁻⁵
15	DMSO 8	Pd(acet) ₂	50	0.004	75	0.5	4 x 10 ⁻⁵
16	DMF 10	Pd(acet) ₂ / PPh ₃ 1:1	100	0.004	70	0.2	4 x 10 ⁻⁵ 4 x 10 ⁻⁵
17	DMF 8	Pd(acet) ₂ / PPh ₃ 1:2	50	0.002	70-60	0.25	4 x 10 ⁻⁵ 8.7 x 10 ⁻⁵
18	MeOH 4	Pd(acet) ₂ / PPh ₃ 1:1	100	0.002	16 hrs. a 40 48 hrs. a T amb.	0.5	
19	DMF 14	Pd(acet) ₂ / PPh ₃ 1:2	50	0.004		0.4	1 x 10 ⁻⁴ 2 x 10 ⁻⁴

Tabla 3.2 Condiciones de polimerización de DPODAB.

No de exp.	disolvente. vol. (ml).	iniciador	[M/C] <i>a</i>	[M]o <i>b</i>	Temp (°C).	concentra- ción (m/l).	[C] <i>c</i>
1	DMSO 6	PdCl ₂	200	0.0045	70-75	1.0	0.1/DMF

Tabla 3.3 Condiciones de polimerización del DPEDAB.

No de exp.	disolvente. vol. (ml).	iniciador	[M/C] <i>a</i>	[M]o <i>b</i>	Temp (°C).	concentra- ción (m/l).	[C] <i>c</i>
1	DMSO 8.5	Pd(COD)- Cl ₂	80	0.0028	80-90	0.2	3.5 x 10 ⁻⁵
2	DMSO 14	PdCl ₂	200	0.0028	80	0.4	1.4 x 10 ⁻⁵

Tabla 3.4 Condiciones de polimerización del DAB.

No de exp.	disolvente. vol. (ml).	iniciador	[M/C] <i>a</i>	[M]o <i>b</i>	Temp (°C).	concentra- ción (m/l).	[C] <i>c</i>
1	Tolueno 6	Pd(acet) ₂ / PPh ₃ 1:1	50	0.00485	60	0.8	22mg/25m g
2	DMF 9.2	PdCl ₂	50	0.00917	60	1.0	1.8 x 10 ⁻⁴

Tabla 3.5 Condiciones de polimerización del DPD.

No de exp.	disolvente. vol. (ml).	iniciador	[M/C] <i>a</i>	[M]o <i>b</i>	Temp (°C).
1	tolueno	Pd(OAc) ₂ PPh ₃ (1:2)	50	0.4	amb
2	tolueno	Pd(OAc) ₂ PPh ₃ (1:4)	50	0.5	amb
3	tolueno	Pd(OAc) ₂ NEt ₃ (1:1)	50	0.6	amb

donde *a* es la relación mol monómero/catalizador,
b es la concentración inicial en mol de monómero,
c es la concentración molar de catalizador.

3.6.1.- Precipitación del polímero.

Al término de la reacción de polimerización se coloca la solución que contiene al polímero en un vaso de precipitados y se le agrega lentamente una mezcla metanol-acetona en relación 1:8 con el objeto de precipitar al polímero.

Posteriormente, la separación del polímero depende del estado en que se obtiene. Cuando es en forma sólida la separación se hace por filtración o bien por decantación, en el caso de obtener oligómero, la separación se da por decantación o por evaporación del disolvente en el rotavapor. Enseguida, el polímero precipitado se lava con una mezcla de acetona-metanol, ésta en relación volumen 8:1, para eliminar la posible presencia de monómero. Finalmente, se elimina ésta mezcla y el polímero se seca a vacío con calentamiento, aproximadamente por tres horas. Al término del secado se pasa una corriente de nitrógeno gaseoso en el matraz.

3.7.- Determinación de la viscosidad de los polímeros obtenidos.

La viscosidad de las disoluciones poliméricas se determinan empleando un viscosímetro de Oswald número 100. Primero se toma el tiempo de las diferentes corridas del disolvente puro a una temperatura dada y posteriormente de la solución polimérica, ésta en una concentración de 0.05 g/l. Las lecturas de tiempo se registran hasta obtener una lectura constante. La temperatura constante se logra por medio de un baño de agua y una placa de calentamiento.

3.8.- Caracterización de los diversos polímeros.

3.8.1.- Espectrometría por resonancia magnética nuclear (RMN).

La manera de analizar los polímeros obtenidos por medio de esta técnica es preparando una solución concentrada del polímero, utilizando disolventes deuterados y colocando la muestra en un tubo para RMN. El tipo de análisis que se realizó fue de ^{13}C y ^1H utilizando un espectrofotómetro modelo Gemini 200 de 200 Mhz.

3.8.2.- Espectrometría por infrarrojo (IR).

El análisis por IR se realizó de dos maneras, la primera fué en forma sólida, esto es empleando KBr en polvo y colocando una pequeña cantidad del polímero junto con éste y moliendo finamente en un pequeño mortero con pistilo, el paso siguiente fué hacer una tableta de la muestra y colocando ésta en una placa porta objetos para su análisis dentro del equipo. La otra forma de análisis fué para muestras en estado líquido para lo cual se utilizaron 2 celdas de bromuro de potasio en medio de las cuales se distribuía una gota de la muestra y las celdas se sujetaron en una placa portamuestras para después introducir al equipo.

3.8.3.- Espectrometría por UV.

Para caracterizar los polímeros por esta técnica es mediante el uso de soluciones diluidas de éste polímero. En este análisis se emplearon dos celdas de cuarzo, en una de ellas se usó un volúmen pequeño de la solución y en la otra se usó disolvente puro como blanco. El espectrofotómetro empleado en este caso fué el modelo Shimadzu UV-260.

3.8.4.- Análisis térmico, DSC y TGA.

Las pruebas de análisis de TGA fueron realizadas en un equipo DuPont 2950 y para las pruebas de DSC se empleó un equipo DuPont 2910. Para ambos tipos de análisis se emplearon entre 6 y 10 mg de muestra por corrida además de emplear una atmósfera inerte de nitrógeno con una tasa de calentamiento de 10 °C por minuto.

CAPITULO IV.

RESULTADOS Y DISCUSION.

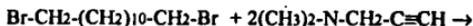
En el presente capítulo se muestran los resultados logrados, siguiendo la secuencia de la parte experimental; estos resultados corresponden a la caracterización de los distintos materiales obtenidos; es decir, se incluyen los espectros de RMN 200 Mhz, IR, UV-visible, TGA y DSC para los casos en que fué posible obtenerlos.

4.1 Síntesis de monómeros.

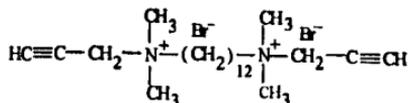
Para la síntesis de los monómeros DPEDAB, DPODAB y DPDDAB se llevó a cabo una reacción química general de sustitución nucleofílica SN2, por lo cual el método de síntesis es común para los tres monómeros y por tanto solo se explica la síntesis para el DPDDAB.

4.1.1. Síntesis del monómero DPDDAB.

Como se explicó en la parte experimental, la reacción llevada a cabo para la síntesis de este monómero fué :



en relación molar 1:2 respectivamente , y el producto obtenido fué:



Las diferentes pruebas de caracterización realizadas para este material se muestran en las siguientes figuras, estas pruebas se realizaron con la finalidad de comprobar que el material obtenido era el deseado, así como, para conocer más acerca de sus propiedades físicas y químicas y aplicar éstas en su posterior polimerización.

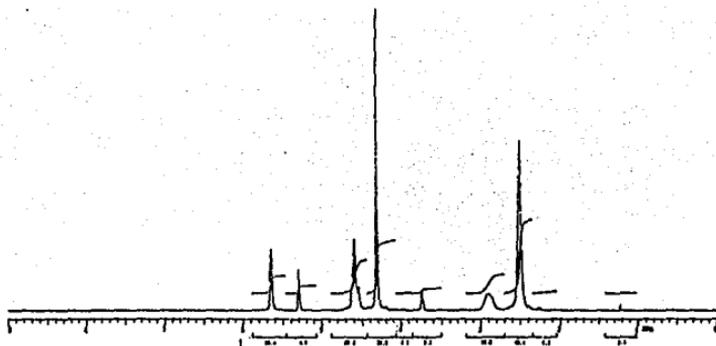


Figura 4.1a Espectro de ^1H -RMN para el monómero DPDDAB.

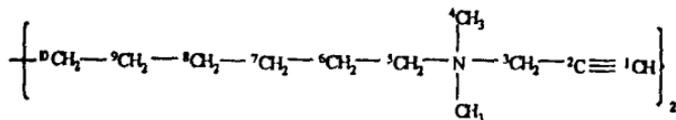
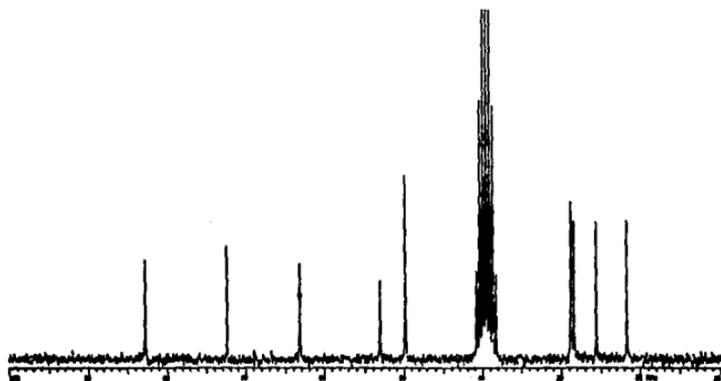


Figura 4.1b Espectro de ^{13}C -RMN para el monómero DPDDAB.

En la Figura 4.1 se muestran los espectros de RMN de hidrógeno y carbono para el monómero DPDDAB respectivamente utilizando como disolvente DMSO-*d*. Las señales que se pueden observar en esta figura corresponden a las siguientes señales expresadas éstas en ppm:

para ^1H -RMN en δ en la Figura 4.1a se tiene que en 1.27(*m*, 16H (CH₂)₈), 1.67(*m*, 4H CH₂), 3.07(*s*, 12H CH₃), 3.37(*t*, 4H CH₂-N⁺), 4.07(*t*, 2H HC=C-), 4.42(*d*, 4H CH₂-C≡CH).

para ^{13}C -RMN en δ en la Figura 4.1b se tiene que en 72.282 ¹C, 82.676 ²C, 62.964 ³C, 49.587 ⁴C, 53.000 ⁵C, 28.737 ⁶C, 28.614 ⁷C, 28.306 ⁸C, 25.600 ⁹C, 21.725 ¹⁰C.

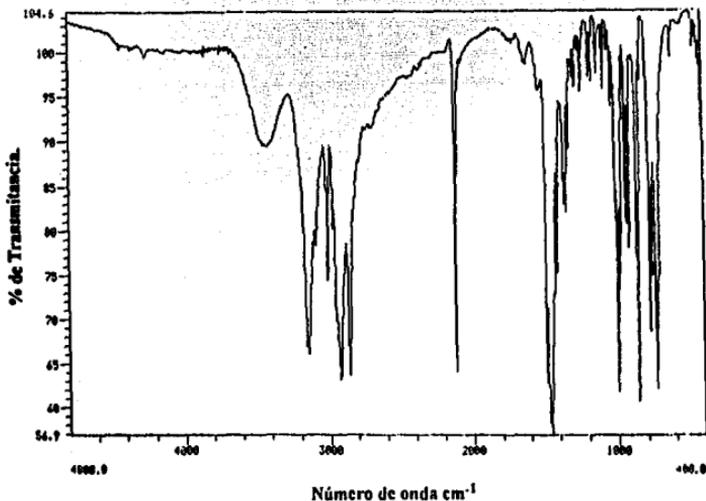


Figura 4.2 Espectro de infrarrojo para el monómero DPDDAB.

En la Figura 4.2 se presenta el correspondiente diagrama de infrarrojo para el monómero DPDDAB en donde se observan los principales bandas en IR (cm^{-1}): 3146 (ν C—H), 2974-2951 (ν C—H alifático) y 2116 (ν HC≡C—).

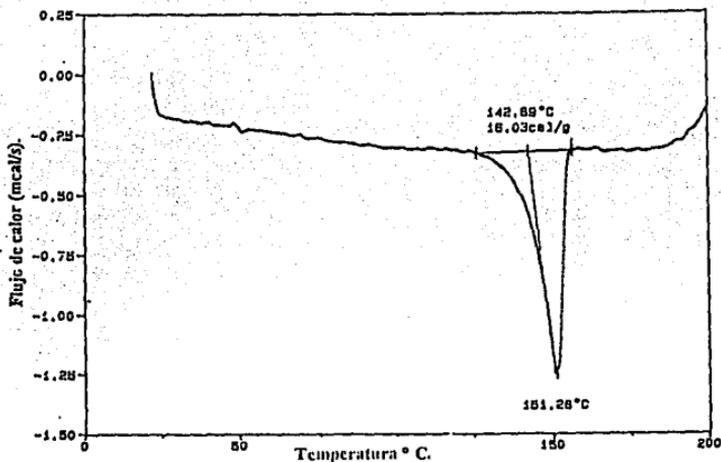
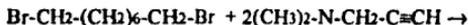


Figura 4.3 Termograma de DSC para el monómero DPDDAB.

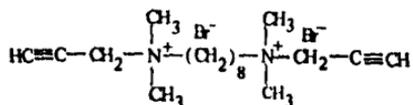
La Figura 4.3 muestra el diagrama de DSC para el monómero en estudio, en donde se puede observar que la temperatura de fusión se encuentra a 151.28 °C y la energía de fusión es de 16.03 cal/g.

4.1.2. Síntesis del monómero DPODAB.

Este monómero se preparó de manera similar al anterior, es decir, se llevó a cabo una reacción por sustitución nucleofílica SN2 en donde el Br es el grupo saliente y el grupo amino es el grupo que lo desplaza, entonces la reacción llevada a cabo fue :



en relación molar 1:2 respectivamente, la estructura del material obtenido es:



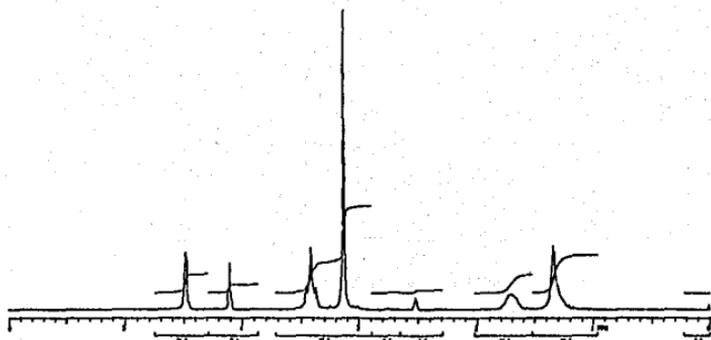


Figura 4.4a Espectro de ^1H -RMN para el monómero DPODAB.

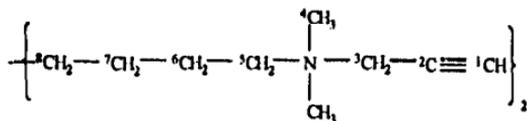
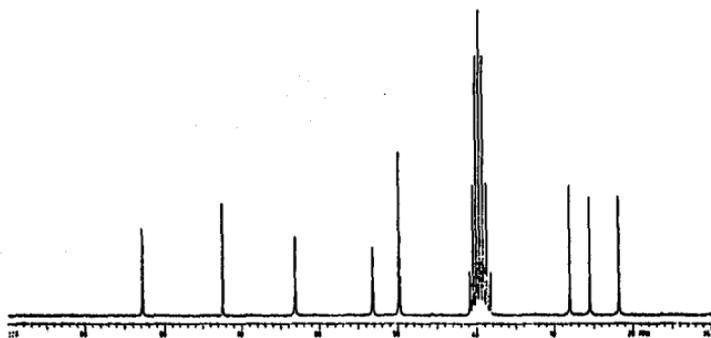


Figura 4.4b Espectros de ^{13}C -RMN para el monómero DPODAB.

La Figura 4.4 muestra el espectro correspondiente de RMN tanto de hidrógeno como de carbono para el monómero DPODAB.

En la Figura 4.4a de se tienen las siguientes señales para $^1\text{H-RMN}$ δ en 1.32(*m*, 16H (CH₂)₆), 1.71(*m*, 4H CH₂), 3.12(*s*, 12H CH₃), 3.42 (*t*, 4H CH₂-N⁺), 4.11(*t*, 2H HC≡C—), 4.48(*d*, 4H CH₂-C≡CH).

y para $^{13}\text{C-RMN}$ δ : 72.2 ¹C, 82.9 ²C, 63.0 ³C, 49.9 ⁴C, 53.1 ⁵C, 28.2 ⁶C, 25.7 ⁷C, 21.9 ⁸C.

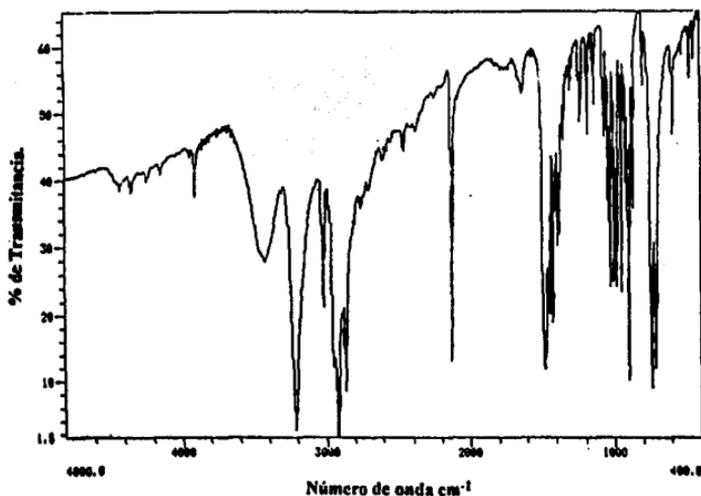


Figura 4.5 Espectro de IR para el monómero DPODAB.

En la Figura 4.5 se muestra el espectro de infrarrojo correspondiente a este monómero y los principales grupos funcionales de encuentran en (cm⁻¹), 3209 (ν ≡C-H), 2943-2920 (ν C-H alifático) y 2123 (ν HC≡C-).

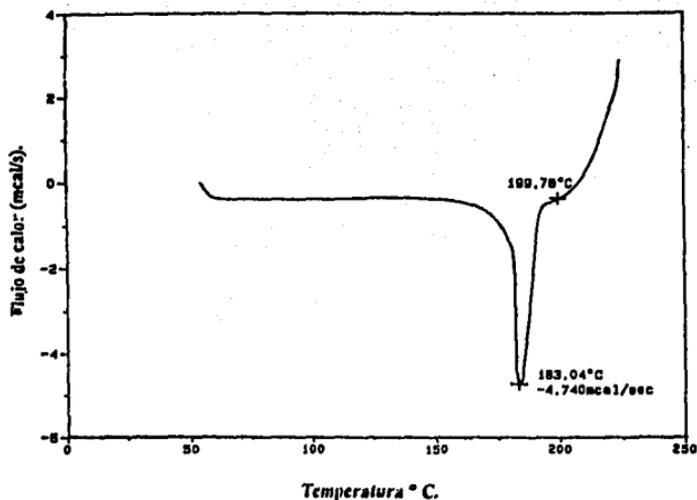
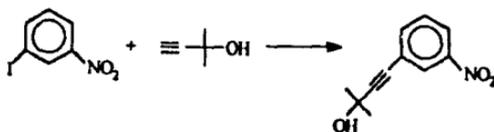


Figura 4.6 Termograma por DSC para el monómero DPODAB.

En la Figura 4.6 se puede observar el punto de fusión en 183°C y su correspondiente energía de fusión de -4.740 mcal/s.

4.1.3. Síntesis del monómero DAB.

La síntesis de este monómero consistió de tres etapas de preparación, en la primera de ellas se llevó a cabo la siguiente reacción :



Obtención del 3,3'- ((dimetilhidroxi)acetil)nitrobenzene.

En esta etapa el producto obtenido fué el 3 ((dimetilhidroxi)metil etil)nitrobenzene y cuya estructura se pudo comprobar por IR.

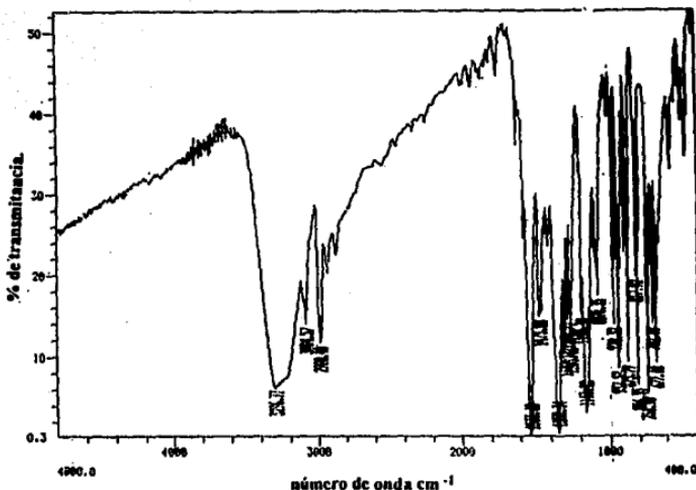


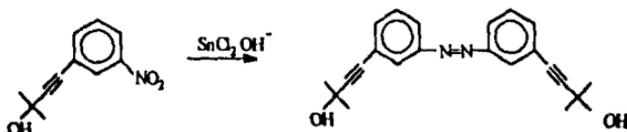
Figura 4.7 Espectro de infrarrojo para el 3,3'-bis[(dimetilhidroxi)acetylen]nitrobenzono.

En la Figura 4.7 se puede comprobar la existencia de los siguientes grupos funcionales IR (cm^{-1}) en 2180 ($\nu \text{C}\equiv\text{C}$), 3296 ($\nu \text{—OH}$), 2980 (νCH_3 alifático) y en 1350 ($\nu \text{N—C}$).

Al término de esta etapa y después de la purificación por medio del método de cromatografía en columna se obtuvo un rendimiento del producto del 92 % y presentó una temperatura de fusión de 43–44 °C.

En la Figura 4.7a se muestra una amplificación de la región donde se encuentra el triple enlace de la molécula, $\text{C}\equiv\text{C}$, ya que éste no se puede apreciar en el espectro completo, debido a que su tamaño es muy pequeño.

La siguiente etapa de la síntesis se presenta en el siguiente esquema de reacción :



Obtención del 3,3'-bis[(dimetilhidroxi)acetylen] azobenceno.

En esta etapa se obtuvo como producto el 3,3'- bis[(dimetilhidroxi)acetilén] azobenceno y para comprobar su estructura se muestra la Figura 4.8.

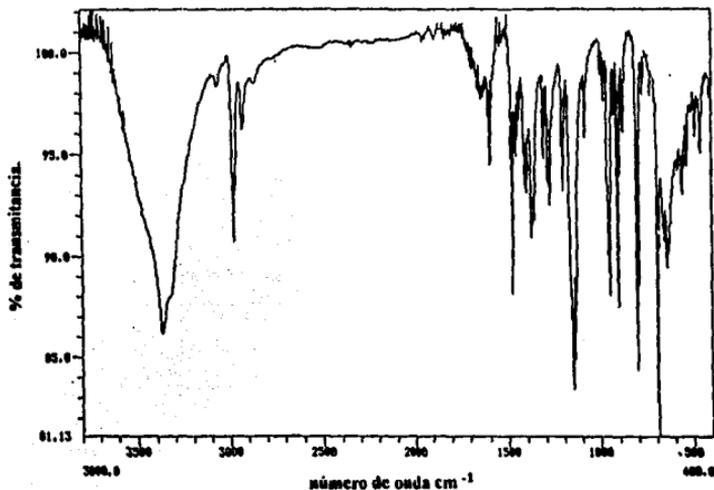
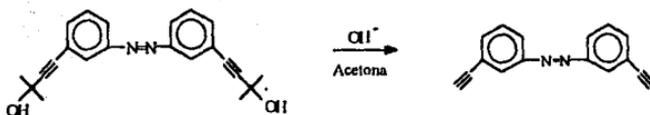


Figura 4.8 Espectro de infrarrojo para el 3,3'- bis[(dimetilhidroxi)acetilén] azobenceno.

En la Figura 4.8 se pueden observar las siguientes vibraciones :

IR (cm^{-1}) 3250 (ν O-H), 2930-2980 (ν CH₃), 947 (ν C=N=C). En esta etapa de reacción se obtuvo un rendimiento del 67% y un punto de fusión para el *trans*-3,3'- bis[(dimetilhidroxi)metilnitilén] azobenceno de 135 °C.

En la etapa final de la síntesis se llevó a cabo la siguiente reacción :



Obtención del monómero 3,3'-diethylazobenceno.

Con la cual se obtuvo el monómero deseado el 3,3'-diethylazobenceno (DAB) con un rendimiento del 87 % y un punto de fusión de 137°C.

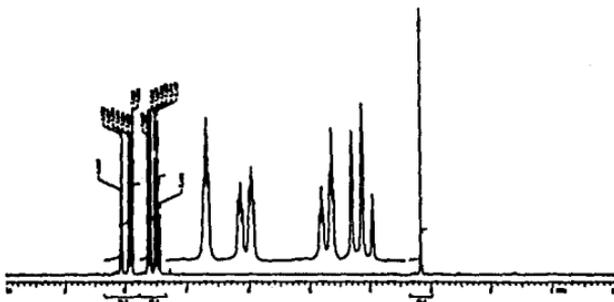


Figura 4.10 Espectro de ^1H -RMN para el monómero DAB.

En la Figura 4.10 se encuentran las siguientes señales: ^1H -RMN δ : en 3.1 (s, 2H $\text{HC}\equiv\text{C}$), 7.4-8.1(m, 8H aromático).

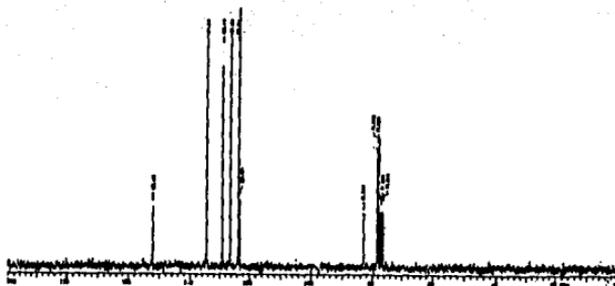


Figura 4.11 Espectro de ^{13}C -RMN para el monómero DAB.

En la Figura 4.11 se pueden observar los diferentes tipos de carbonos que forman a la molécula, esto es : ^{13}C - RMN δ 78.0733 ^1C 82.7807 ^2C , 123.594 ^3C , 129.106 ^4C , 123.594 ^5C , 126.374 ^6C , 134.547 ^7C , 152.138 ^8C .

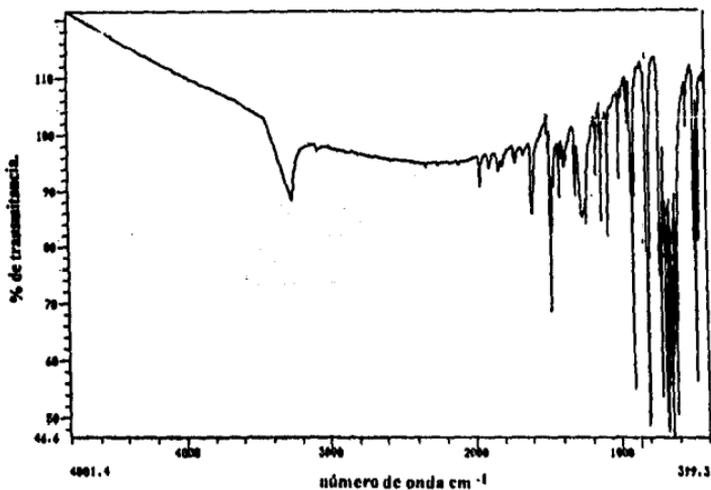


Figura 4.12 Espectro de infrarrojo para el monómero DAB.

Las principales vibraciones para este monómero se encuentran en la Figura 4.12 y son: IR (cm^{-1}) 3265 ($\nu \equiv \text{CH}$), 1473 ($\nu \text{-N}=\text{N-}$), 1589 (ν aromáticos).

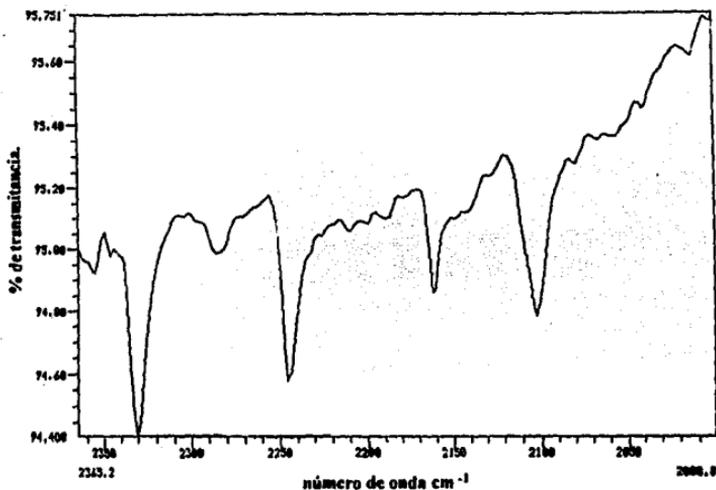


Figura 4.12a Posición del triple enlace, $\text{-C}\equiv\text{C-}$, para el monómero DAB.

Debido a que en la Figura 4.12 no se puede apreciar claramente la señal del triple enlace, se presenta en la Figura 4.12a una ampliación de ésta, encontrando la señal buscada en la posición de IR (cm^{-1}) en 2100 y el resto de las señales representan sobretonos.

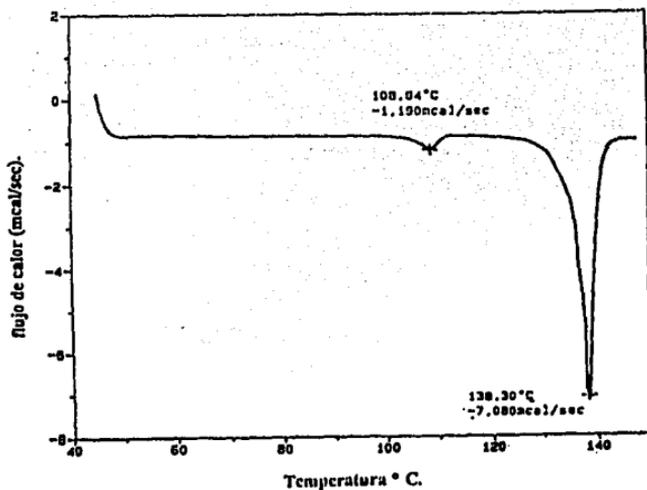
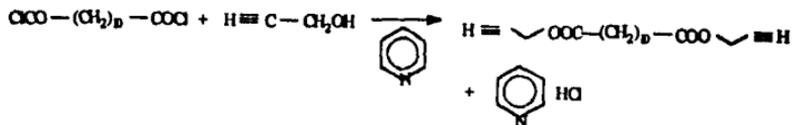
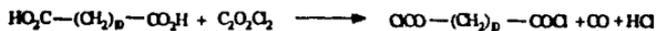


Figura.4.13 Termograma de DSC para el monómero DAB.

A partir de la Figura 4.13 se observa que el punto de fusión se encuentra en 138 °C y en esta transición existe un desprendimiento de energía de -7.080 mcal/s; además existe una transición cristal-cristal en 108.8 °C con una energía exotérmica de -1.190 mcal/s.

4.1.4. Síntesis del monómero DPD.

La reacción de síntesis para la obtención del 1,10-decanoato de dipropargilo se muestra a continuación:



En esta reacción se obtuvo un rendimiento del 79% y una temperatura de fusión de 41°C.

Las pruebas de caracterización correspondientes a este monómero se presentan a continuación:

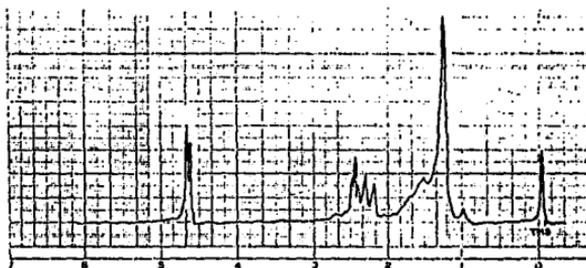


Figura 4.14 Espectro de ^1H -RMN para el monómero DPD.

La Figura 4.14 presenta las siguientes señales para ^1H -RMN δ : 1.10-1.90 (m, 16H, $-(\text{CH}_2)_8-$), 2.10 (t, 4H, $-\text{COCH}_2-$), 2.20 (t, 2H, $\text{HC}\equiv\text{C}-$), 4.20 (d, 4H, $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OOC}-$).

El análisis elemental practicado a este monómero dió como resultado: 70.55% de C y 8.82% de H.

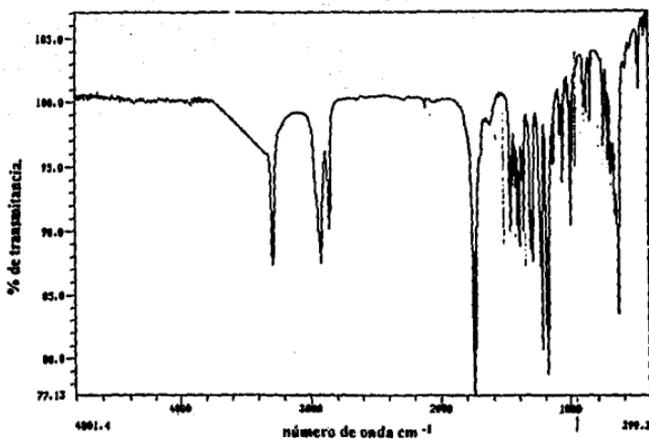


Figura 4.15 Espectro de infrarrojo para el monómero DPD.

Las principales señales para este monómero de IR (cm^{-1}) se encuentran en :3280 (ν =CH), 2120 (ν -C \equiv C) y 1740 (ν C=O).

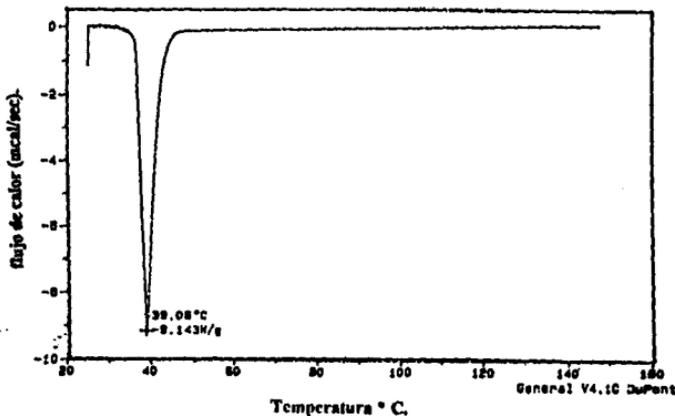


Figura 4.16 termograma por DSC para el monómero DPD.

De acuerdo al diagrama anterior se observó que el punto de fusión se encuentra en 39.06 °C y una energía de fusión de -9.143 w/g

4.2 Reacciones de polimerización.

Las diferentes reacciones de polimerización llevadas a cabo en este trabajo se resumen en las tablas 4.1 y 4.2, estas reacciones se pueden dividir en dos tipos, principalmente:

I Reacciones que emplean en complejo Pd-Ph₃ como iniciador

II Reacciones sin complejo Pd-Ph₃.

Tabla 4.1 Reacciones de polimerización para los diferentes monómeros a 80°C.

No. de experimento	Monómero.	disolvente. vol. (ml).	iniciador	[M/C] <i>a</i>	[M]o <i>b</i>	Rendimiento %. ^c	η inj. ^d dl/g.
1	DPDDAB.	DMF	PdCl ₂	100	0.5	70	no-soluble
2	DPDDAB.	DMF	Pd(COD)-Cl ₂	100	0.5	65	no-soluble
3	DPDDAB.	DMF	Pd(OAc) ₂	200	0.2	70	no-soluble
4	DPDDAB.	DMF	Pd(OAc) ₂ : PPh ₃ (1:1)	50	0.5	68	0.1
5	DPDDAB.	DMF	Pd(OAc) ₂ : PPh ₃ (1:2)	50	0.5	65	0.09
6	DPDOAB.	DMF	Pd(OAc) ₂	200	0.5	70	no-soluble
7	DPDOAB.	DMF	Pd(OAc) ₂ : PPh ₃ (1:1)	50	0.5	68	0.09

donde: *a* representa la relación monómero-catalizador.

b representa la concentración mol/litro de catalizador.

c porcentaje de material no soluble en la mezcla metanol-acetona.

d viscosidad tomada a 20 °C utilizando DMSO como disolvente y un viscosímetro de Oswald número 100

Tabla 4.3 Reacciones de polimerización para los diferentes monómeros a temperatura ambiente

No. de experimento	Monómero.	disolvente. vol. (ml).	iniciador	[M/C] <i>a</i>	[M] ₀ <i>b</i>	Rendimiento % <i>c</i>	η inj. <i>d</i> dl/g.
8	DAB.	Tolueno.	Pd(OAc) ₂	50	0.8	90	0.10
9	DAB.	Tolueno.	Pd(OAc) ₂ : PPh ₃ (1:2)	50	0.5	88	0.18
10	DAB.	Tolueno.	Pd(OAc) ₂ : PPh ₃ (1:4)	50	0.5	90	0.14
11	DPD.	Tolueno.	Pd(OAc) ₂ : PPh ₃ (1:2)	50	0.4	85	0.19
12	DPD.	Tolueno.	Pd(OAc) ₂ : PPh ₃ (1:4)	50	0.5	89	0.20
13	DPD.	Tolueno.	Pd(OAc) ₂ : NEt ₃ (1:1)	50	0.6	92	0.20
14	DPD.	Tolueno.	Pd(OAc) ₂ : NEt ₃ (1:4)	50	0.4	90	0.19

donde: *a* representa la relación mol monómero-catalizador.

b representa la concentración mol/litro de catalizador.

c representa el porcentaje de material no soluble en la mezcla metanol-acetona

d viscosidad tomada a 20 °C, utilizando cloroformo como disolvente y un viscosímetro de Oswald número 100.

De acuerdo a la clasificación anterior se muestra enseguida la secuencia de espectros de infrarrojo que se obtuvieron para la serie de polimerizaciones del tipo I.

En primer término se presenta nuevamente el espectro de infrarrojo para el monómero con la finalidad de comparar éste con los espectros obtenidos para su correspondiente polímero

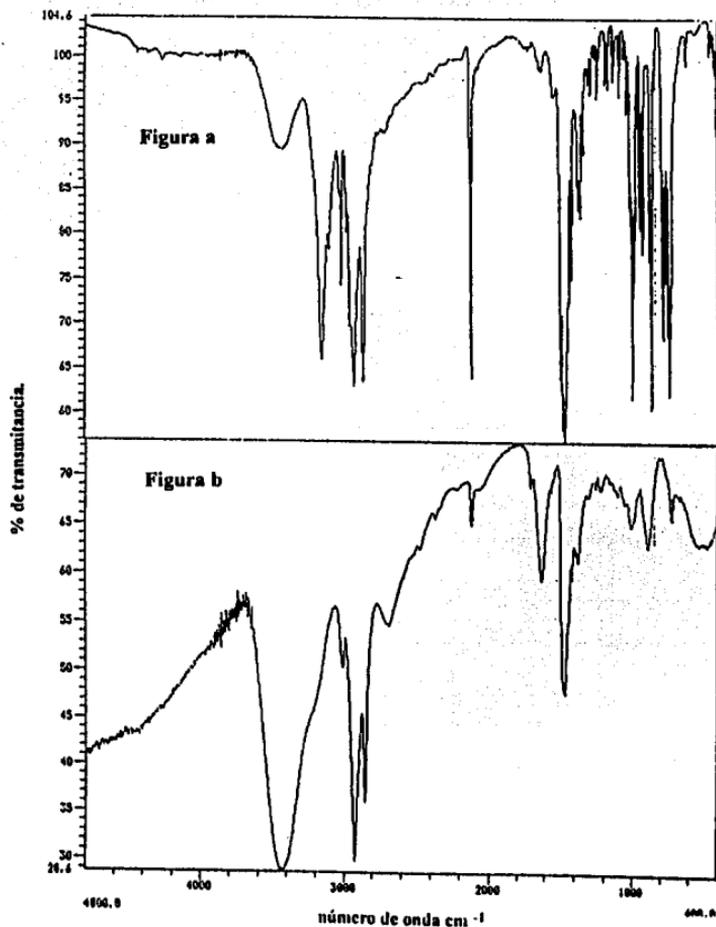


Figura 4.17 Espectros de IR. para a) monómero y
b) para el poly-DPDDAB /PdCl₂.

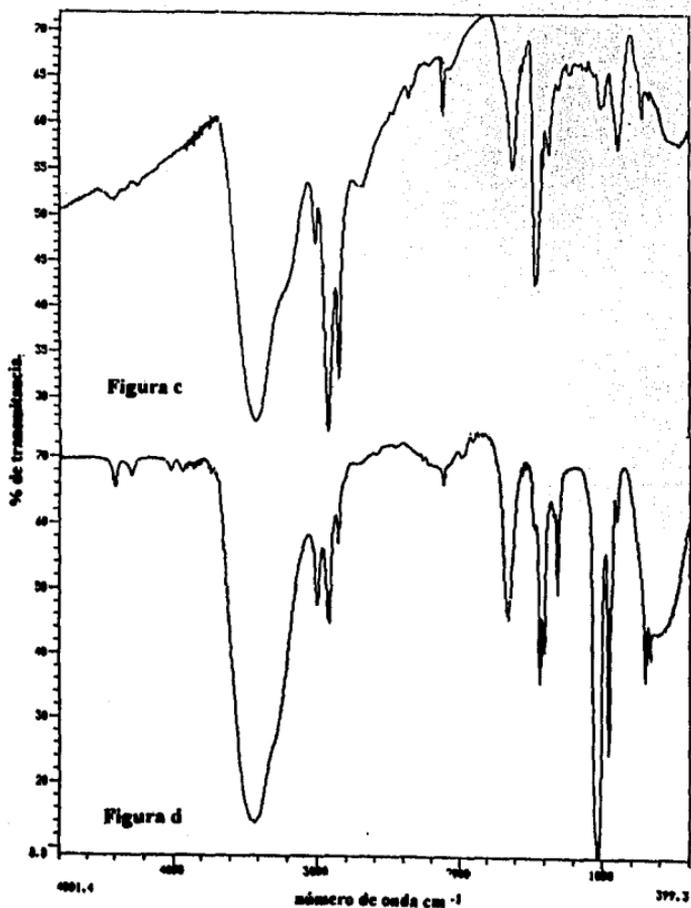


Figura 4.17 c) Poly-DPDDAB/Pd(COD)Cl₂ y
d) poly-DPDDAB/Pd(OAc)₂(continuación).

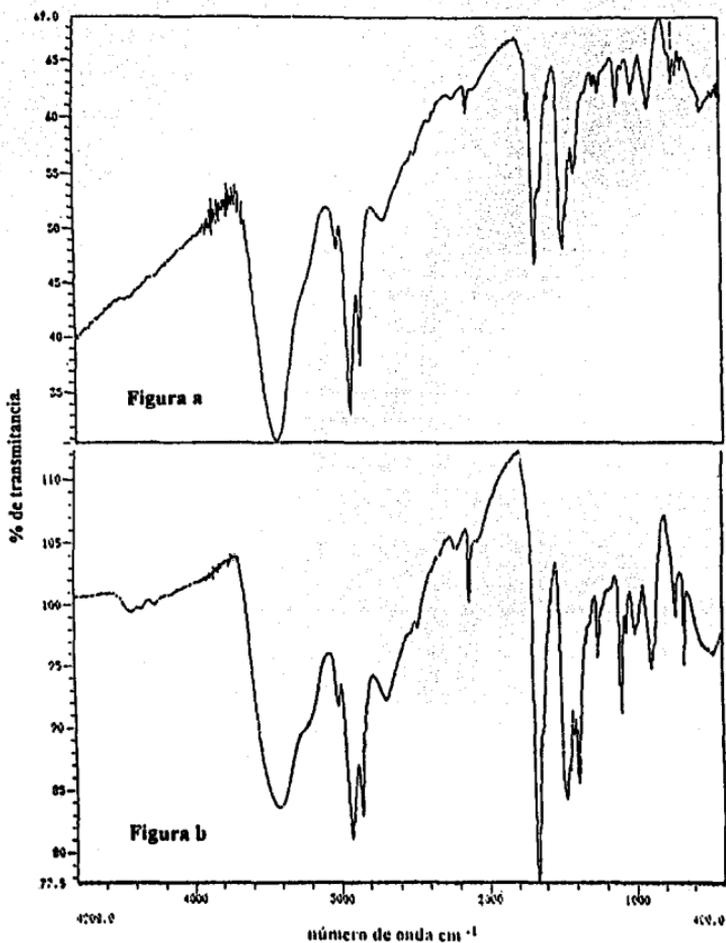


Figura 4.18 Espectros de IR para el a) poly-DPDDAB Pd(OAc)₂/PPh₃ (1:1) y b) poly-DPDDAB Pd(OAc)₂/PPh₃ (1:2).

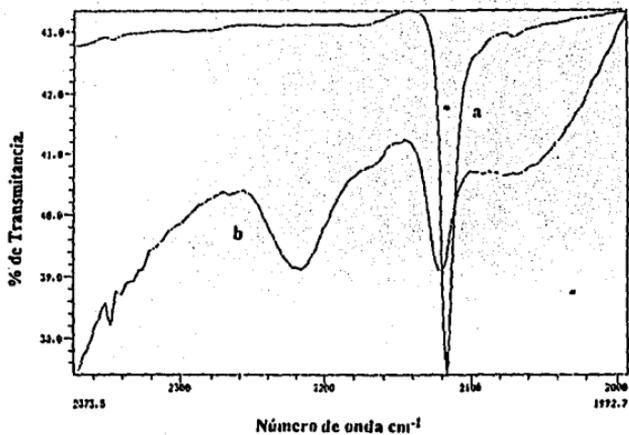


Figura 4.18 Comparación monómero(a)-polímero(b)
en la región IR (cm^{-1}) 2300-2000 (continuación) .

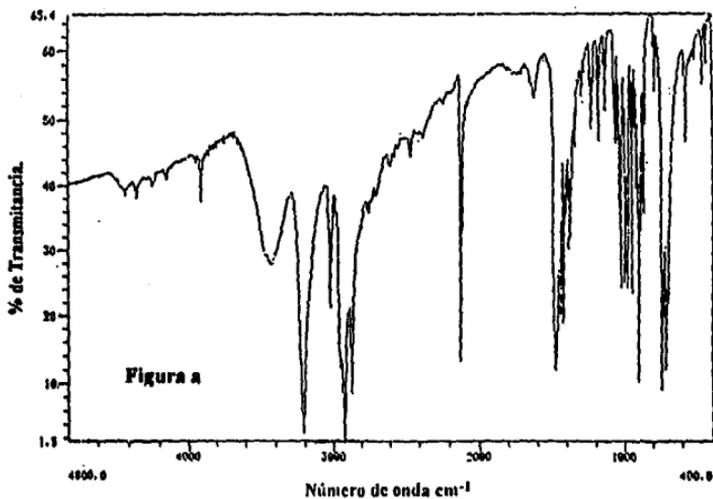


Figura.4.20 Espectro de IR para: a) monómero DPODAB

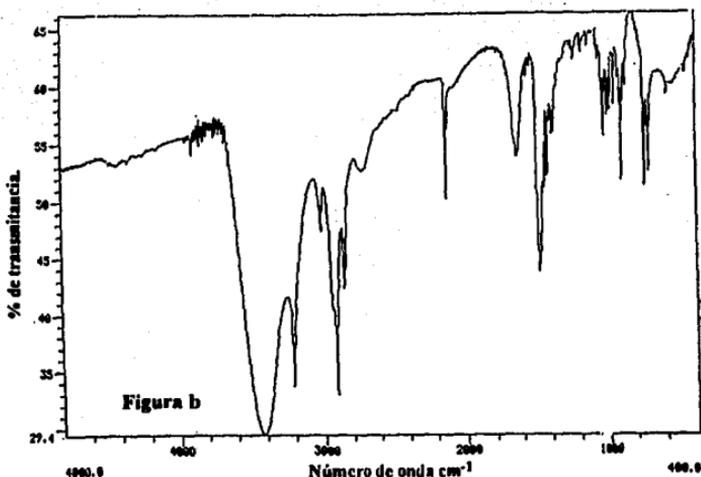


Figura.4.20 Espectro de IR para: b) poly-DPODAB/PdCl₂.

En las figuras 4.17 y 4.18 se puede observar que los principales cambios se observan en la región correspondiente al triple enlace, $\text{—C}\equiv\text{C—}$, la cual disminuye en intensidad para el caso de los polímeros del tipo II. Sin embargo, para los polímeros del tipo I, además de disminuir esta señal aparece otra en $\approx 2220\text{ cm}^{-1}$, la cual corresponde a la presencia de triple enlace interno.

De igual forma se pueden interpretar los espectros de la Figura 4.19, correspondiente al monómero DPODAB y al poly-DPODAB, respectivamente, observándose nuevamente la presencia de grupos acilénicos terminales en la región de 2100 cm^{-1} .

Para saber si la estructura del polímero en estudio presentaba conjugación o no en su cadena, fué necesario emplear la técnica de UV-Visible, encontrándose, que para los polímeros del tipo II efectivamente presentaban conjugación evidenciada con la presencia de una banda de absorción en el espectro entre 200 y 400 nm. Esto se puede observar en las Figuras 4.21 y 4.22 para los monómeros DPDDAB y DPODAB, respectivamente.

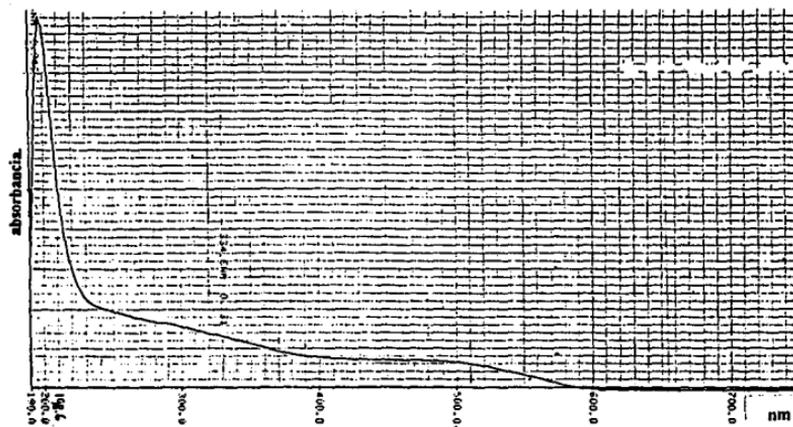


Figura 4.21 Espectro de UV-Visible para el poly-DPDDAB tipo II.

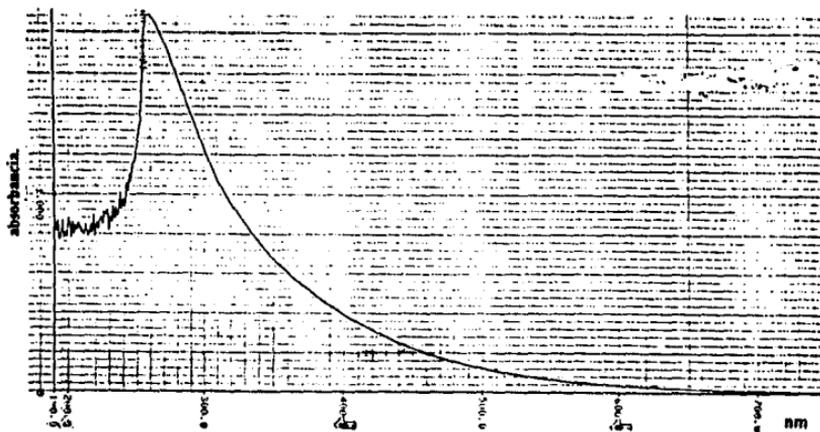


Figura 4.22 Espectro de UV-Visible para el poly-DPDOAB tipo II.

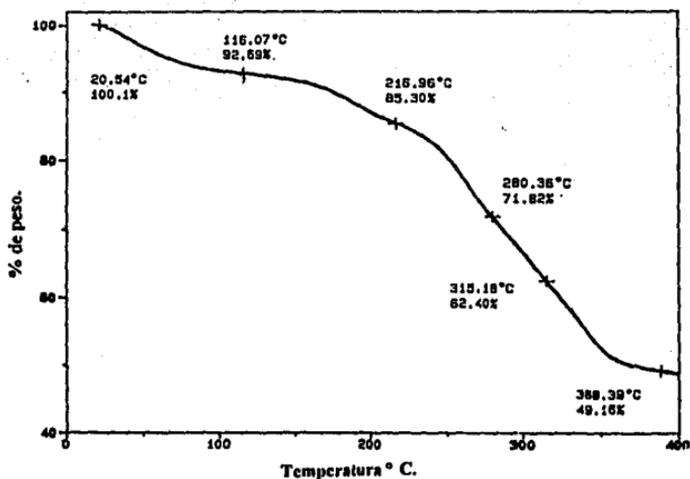


Figura 4.23 Termograma por TGA para el poly-DPDDAB tipo II.

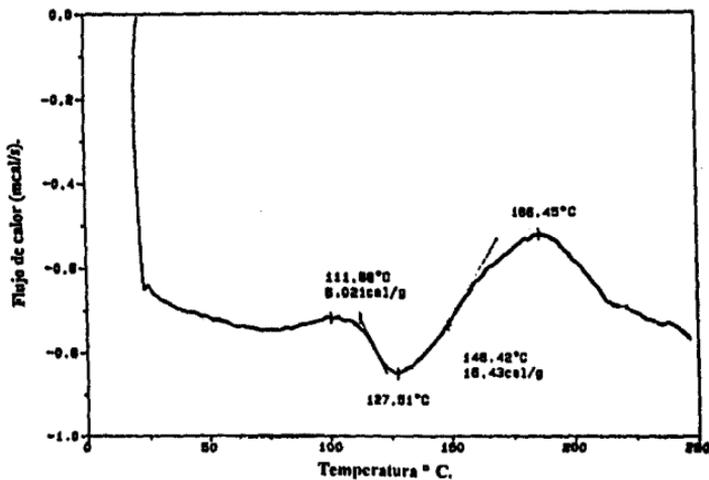


Figura 4.24 Termograma por DSC para el poly-DPDDAB tipo II.

El análisis térmico practicado al poly-DPDDAB por TGA y DSC se muestra en las Figuras 4.23 y 4.24, respectivamente. En la Figura 4.23 se observa pérdida de peso hasta 116 °C; esta pérdida corresponde a agua en la muestra, ya que ésta es de carácter higroscópico. Posterior a este punto la curva muestra la descomposición del material, iniciando ésta a partir de los 116 °C hasta los 388 °C, en donde se tuvo una pérdida del material de un 49%.

En las Figura 4.24 se observa el inicio de una posible descomposición del material en los 111 °C de carácter endotérmico con una energía de 6.021 cal/g, y otra transición se encuentra a partir de los 148 °C con una energía exotérmica de 16.43 cal/g.

Del análisis térmico anterior se puede decir que éste material no muestra buena estabilidad térmica ya que presenta una descomposición pronunciada, debida a una posible reticulación o bien a la ruptura de un doble enlace.

El comportamiento de los monómeros DAB y DPD durante las reacciones de polimerización fué de manera similar y por tanto su explicación se hizo de manera análoga. En primer término se presenta el espectro de infrarrojo del monómero para su comparación con el polímero.

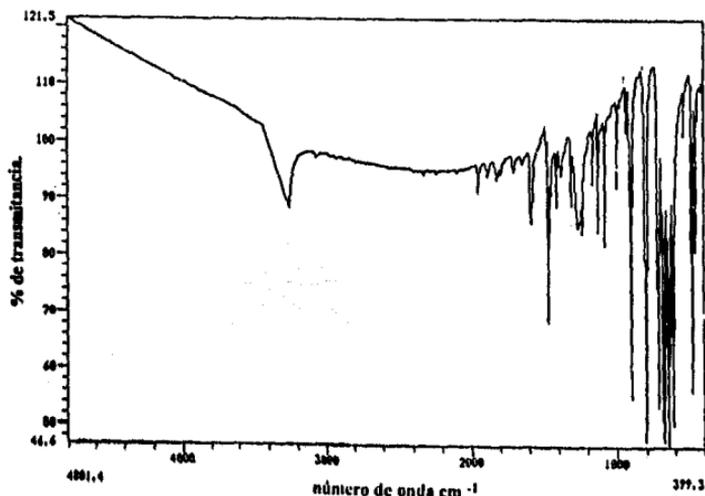


Figura 4.25 Espectro de IR para el monómero DAB.

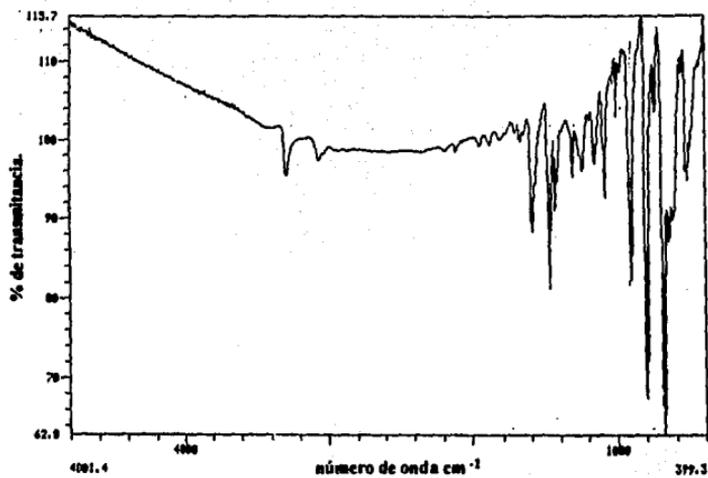


Figura.4.26 Espectro de IR para el poly-DAB tipo I.

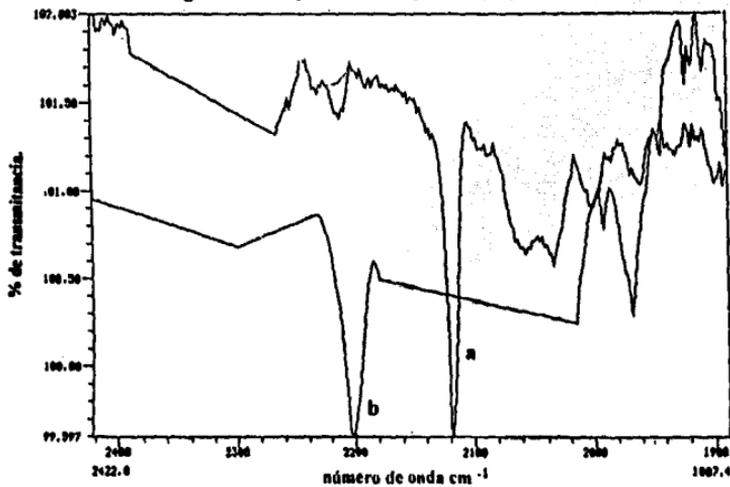
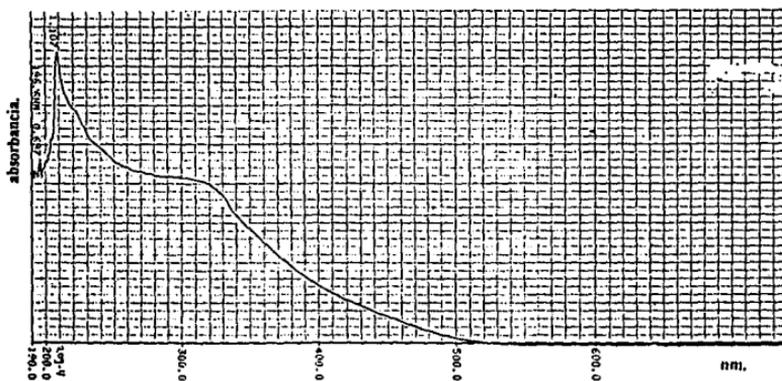
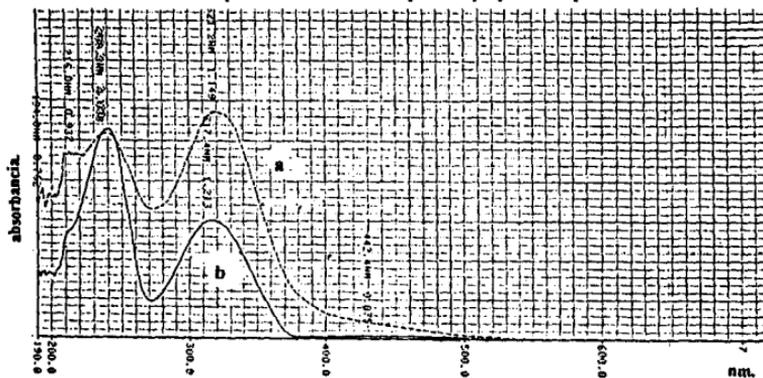


Figura 4.27 Comparación monómero(a)-polímero(b) en la región IR (cm^{-1}) 2300-2000.

Para este caso de polimerización del DAB también se observa en las Figuras 4.26 y 4.27 la disminución de intensidad en la señal del triple enlace durante la reacción de polimerización y la aparición de la señal del triple enlace interno, la cual es más clara en la Figura 4.27.



4.28 Espectro de UV-Visible para el poly-DAB tipo II.



4.29 Espectro de UV-Visible para el a) poly-DAB (tipo I) y b) monómero.

En las figuras 4.28 y 4.29 se presenta la diferencia de conjugación entre ambas estructuras de los polímeros, la primera de ellas corresponde al poly-DAB con estructura conjugada y reticulada, mientras que la segunda muestra no-conjugación y por tanto el polímero es soluble.

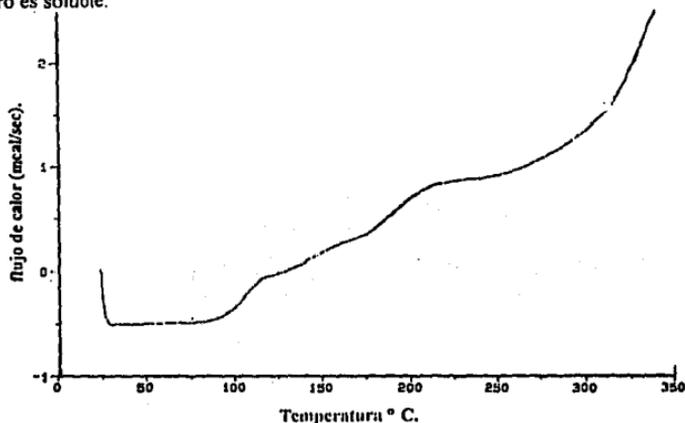


Figura 4.30 Termograma por DSC para el poly-DAB tipo I.

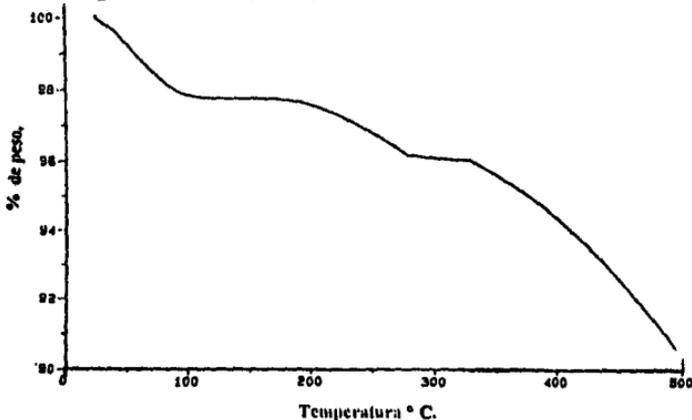


Figura 4.31 Termograma por TGA para el poly-DAB tipo I.

De la Figura 4.30 correspondiente al termograma por DSC para este polímero, no se puede obtener mucha información y solo se observa una lenta descomposición del material a partir de los 100 °C.

En la Figura 4.31 correspondiente al termograma por TGA de la muestra, inicialmente se tiene la pérdida de un 2.5% de agua hasta los 100 °C aproximadamente, a partir de este punto inicia una descomposición lenta del material hasta los 290 °C con un 2% de pérdidas, enseguida el material tiene un breve comportamiento estable hasta los 310 °C y a partir de aquí el material presenta su mayor descomposición.

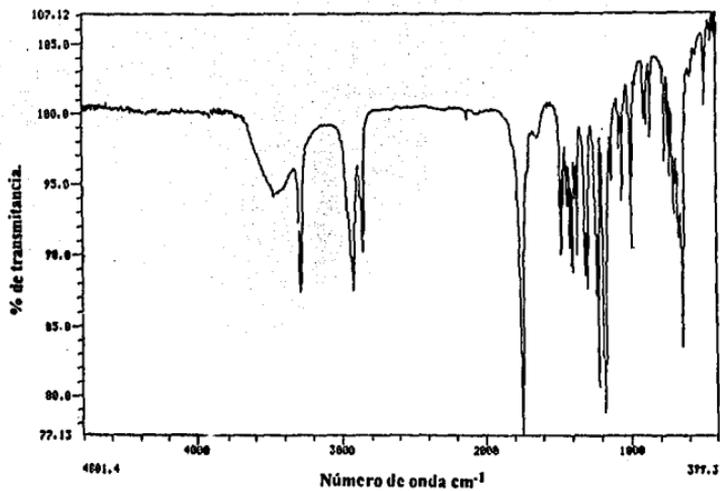


Figura 4.32 Espectro de IR para el monómero DPD.

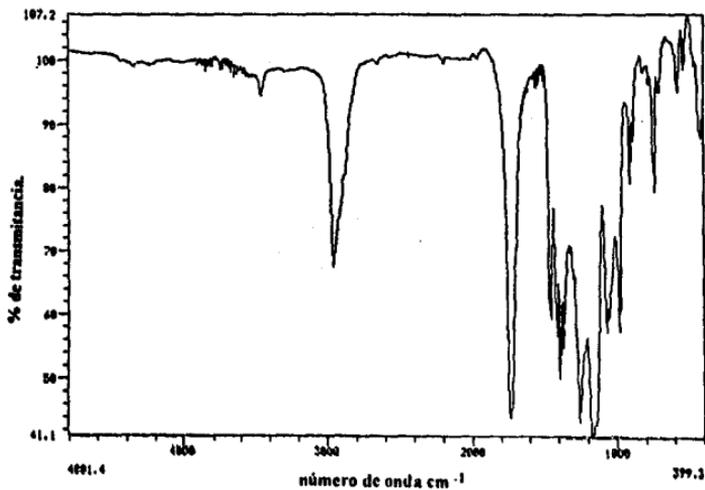
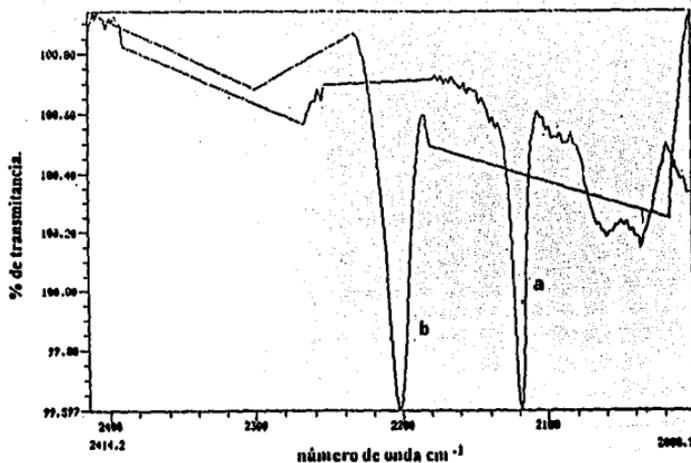


Figura 4.33 Espectro de IR para el poly-DPD tipo II.



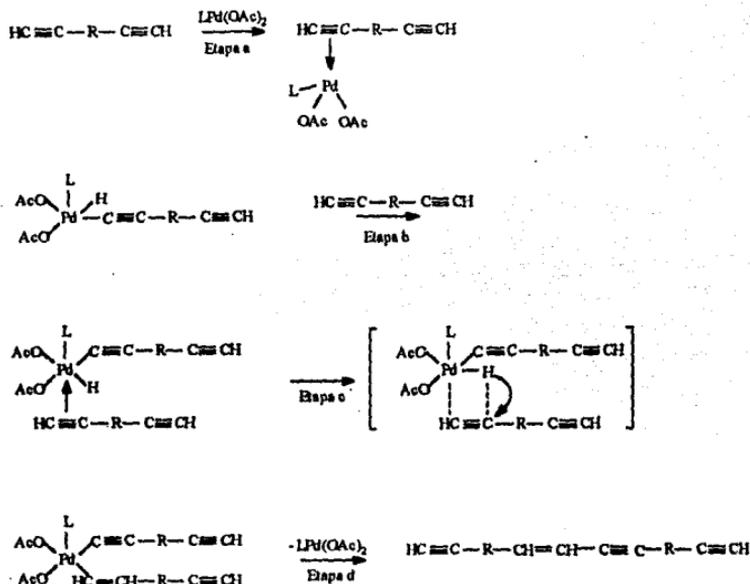
**Figura.4.34 Comparación monómero(a)-polímero(b)
en la región IR (cm⁻¹) 2300-2000.**

Finalmente, tenemos el caso de la polimerización del monómero PDP cuya caracterización por infrarrojo se presenta en las Figuras 4.32, 4.33 y 4.34, notándose de igual forma la variación en la intensidad de la señal del triple enlace terminal y la aparición de la señal para el triple enlace interno.

A partir de un análisis de las diferentes pruebas de caracterización llevadas a cabo para los diferentes polímeros obtenidos y siguiendo con la misma clasificación de tipo de polímero, se puede notar que posiblemente para los polímeros del tipo II se tiene una estructura policonjugada y en el caso de los polímeros del tipo I se tiene una estructura ien-in. Estas posibles estructuras se pueden explicar mediante los siguientes mecanismos de polimerización:

4.3 Mecanismos de polimerización.

Mecanismo de polimerización tipo I.



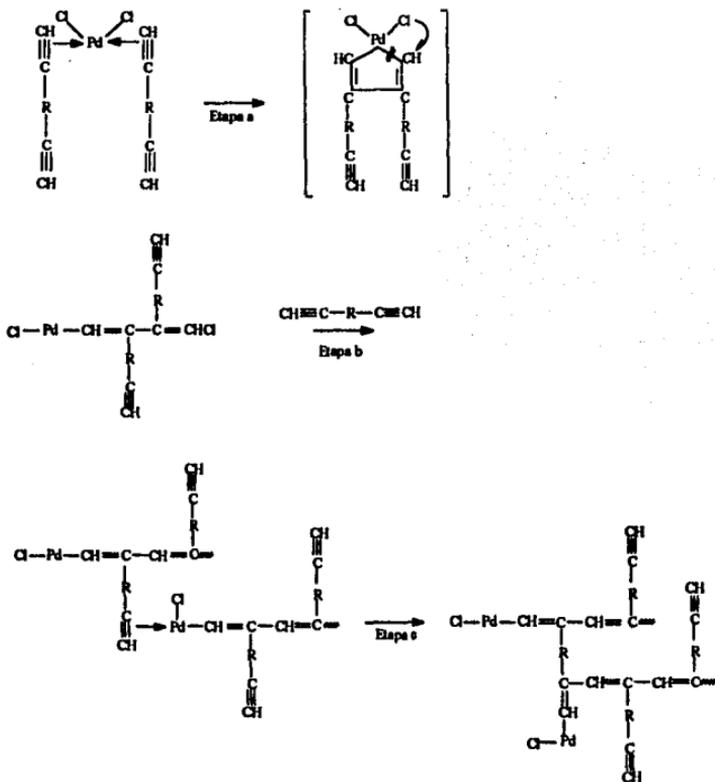
donde :L representa el ligando PPh₃.

La etapa *a* del mecanismo de reacción tipo I corresponde a la inserción de una unidad monomérica al metal de transición para formar el centro activo, en la etapa *b* se tiene el centro activo en donde :L representa el ligando PPh₃ y además se da la inserción de otro monómero a la cadena polimérica, para la etapa *c* se tiene el estado de transición en el que se da lugar a la formación de un dimero y se da la migración de un protón, finalmente en la etapa *d* se tiene la estructura polimérica ien-in. Este polimero es soluble, de estructura lineal y cuyo peso molecular depende del tiempo de polimerización, sin embargo, después de cierto tiempo reticula. Esto es debido a que posiblemente el polimero es sensible con la luz

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Finalmente, se tiene una reacción de tipo de acoplamiento para la obtención de este polímero.

Mecanismo de polimerización tipo II.



Para la etapa a del tipo II de la reacción de polimerización se tiene la inserción de dos unidades monoméricas al metal de transición del catalizador y por tanto se da la

formación del centro activo y también se puede ver el estado de transición de la reacción de polimerización para la formación de un dímero, en la etapa *b* se tiene ya el dímero formado desprendiendo una molécula de HCl y se da el ingreso de otro monómero, para la etapa *c* se da la formación de un trímero y de esta manera prosigue la reacción de polimerización, en la etapa *d* se puede observar que la estructura polimérica obtenida es ramificada y reticulada, ésto se puede deber a que los acetilenos terminales pueden reaccionar con otro centro activo de otra cadena y así darse la reticulación.

Por medio de este mecanismo se obtienen polímeros de estructura policonjugada, insolubles y ramificados. Esta reacción corresponde a un mecanismo por adición.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Al término de este trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1.- Se sintetizaron cinco nuevos monómeros diacetilénicos cuyas estructuras se pudieron comprobar mediante pruebas de caracterización, estos monómeros son :

A.-DPEDAB

B.-DPODAB

C.-DPDDAB

D.-DAB

E.-DPD.

2.- Los monómeros obtenidos se polimerizaron empleando un nuevo sistema de catalizadores teniendo como base al paladio.

3.- Los polímeros obtenidos se analizaron mediante las diferentes pruebas de caracterización para materiales poliméricos, estas pruebas fueron: RMN, IR, UV-visible, y análisis térmico.

4.- Mediante los análisis de las pruebas de caracterización se pudieron explicar algunas de sus propiedades.

5.- En base al sistema de catalizadores empleados para la polimerización se pudieron diferenciar dos tipos de rutas de polimerización:

- cuando se empleó el complejo Pd-Ph₃ se obtuvo una estructura ien-in para el polímero.

- cuando no se empleó el complejo Pd-Ph₃ se obtuvieron polímeros con estructura policonjugada.

6.- Los mejores resultados se obtuvieron cuando se empleó el complejo Pd-Ph₃ ya que se obtuvieron polímeros solubles.

Bibliografía.

- 1.- M. A. Tlenkopatchev, C. Sánchez, J. Navarro, R. Escudero, and T. Ogawa. **"Polymerization of long-chain non conjugated diynes by metathesis catalyst"**. International Symposium on Polymers. Cancún México (1993).
- 2.- R.J. Fessenden y J.S. Fessenden. **Química orgánica**. Grupo Editorial Iberoamérica. México 1985. secciones 5.5, 5.6, 9.1- 9.4 y cap 8.
- 3.- Morrison y Boyd. **Química orgánica**. Segunda edición. Fondo Educativo Interamericano. México 1985. caps 6, 13, 17 y 22.
- 4.- J.M.G. Cowie. **Polymers chemistry & physics of modern materials**. Second edition. Chapman and Hall, New York U.S.A. 1991. caps 1,2,7 y 17.
- 5.- G. Odian. **Principles of polymerization**. Third edition. John Wiley & Sons. New York U.S.A. 1993.
- 6.- A. Rudin. **The elements of polymers science and engineering**. Academic Press U.S.A. 1982.
- 7.- N. M. Bikales. **Characterization of polymers**. John Wiley & Sons New York, U.S.A. 1971. pags. 1-21, 53-90, 125-261.
- 8.- Jan F. Rabek. **Experimental Methods in Polymer Chemistry**. John Wiley & Sons. England 1980. cap 14, 15, 20, 33 y 34.
- 9.- R.M. Silverstein, G. Clayton Bassier, Terence C. Morrill. **Spectrometric identification of organic compounds**. John Wiley & Sons. Fifth edition New York 1991. caps 3, 4-6, 7.
- 10.- Pedro Joseph-Nathan, Eduardo Diaz T. **Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear**. Ed. Limusa-Wiley S.A. México 1970.
- 11.- W.J. Mijs. **New methods for polymer synthesis**. Plenum Press New York 1992. cap 8.

12.- S. Subramanyam, A. Blumstein. " **Conjugated ionic polyacetylenes, A new polymerization method for substituted acetylenes**". Makrol. Chem, Rapid commu, **12**, 13-30. (1991).

13.- A. M. Saxman, R. Liepins and M Aldissi. " **Polyacetylene: its synthesis, doping and estructure**", Prog. Polym. Sci. **11**, 57-89 (1985).

14.- M.G. Chausser, Yu M. Misin, and M.I. Cherkashin. " **Polimerisation og acetylenes. The estructure and Electrophysical properties of Polyvinylenes**". Russian Chemical Reviews, **45** (4), (1976).

15.- Yun-Hi Kim, Kil-Yeong Choi and Sam-Kwon Choi. " **Cyclopolymerization of Dipropargylcarbinol by transition metal catalysts**". Journal of Polymer Science : part C Polymer letters **27**, 443-449 (1989).

16.- Yun-Hi Kim, Yeong-Soon Gal, Un-Young Kim, and San.Kwon Choi. " **Cyclopolymerization of Dipropargylsilanes by Transition-Metal Catalysts**". Macromolecules **21**, 1991-1995 (1988).

17.- H. Okawa, M Sekiya, J Osawa, Tatsuo Wada, A. Yamada, H. Sasabe, and T. Uryu. " **A nonlinear Optical Waveguide of Poly(1,9-decadiene)**". Polymer Journal, **2**, 147-153 (1991).

18.- Kil-Lye Kang, Sung-Hyun Kim, Hyun-Nam Cho, Kil-Yeong Choi, and Sam-Kwon Choi. " **A new class of conjugated ionic polyacetylene. Cyclopolymerization of dihexyldipropargylammonium salts by methatesis catalysts**". Macromolecules **26**, 4539-4543 (1993).

19.- John H. Biel, Frank DiPierro. **Hypotensive Agents. I. Acetylenic Diamines**. Lakeside Laboratories sept 5 1958.