

005738
Rej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
POLILACTAMAIMIDAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(QUIMICA ORGANICA)
P R E S E N T A :
Q. PATRICIA PONCE PEÑA



MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

273493



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	01
CAPÍTULO 1	
1.1 Antecedentes	
1.1a Una nueva reacción en bisimidias naftalénicas: la contracción de a uno de los anillos de imida a lactama	05
1.1b Obtención de Poliésteres	09
1.1c Polilactamaimidas a partir de monómeros lactamaimida	11
1.1d Polilactamaimidas por la contracción de anillo en poliimidias	17
1.2 Objetivos	21
CAPÍTULO 2.	
RUTA SINTÉTICA	
2.1 Esquema 1. Síntesis del monómero IV	21
2.2 Esquema 2. Síntesis del monómero VI	22
2.3 Esquema 3. Síntesis del monómero VIII	23
2.4 Esquema 4. Síntesis del polímero X	24
2.5 Esquema 5. Síntesis de los polímeros XI, XII y XIII	25
2.6 Esquema 6. Síntesis de los polímeros XIV, XV y XV	26
CAPÍTULO 3	
DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
3.1 Obtención del 3-aminobenzoato de metilo.	31
3.2 Síntesis de la N,N'- Bis (3-carbometoxifenil) - 1,4,5,8 - tetracarboxinaftalén - bisimida, II.	31
3.3 Síntesis de la N,N'-Bis(3-carboetoxifenil)-1-amino-4,5,8-tricarboxinaftalén-1,8-lactam- 4,5-imida, III.	32
3.4 Síntesis de la N,N'- Bis (3-carboxifenil)-1-amino- 4,5,8 -tricarboxinaftalén-1,8-	

lactam - 4,5 -imida, IV .	33
3.5 Síntesis de la N,N'- Bis (3 - hidroxifenil) - 1,4,5,8 - tetracarboxinaftalén - bisimida, V .	34
3.6 Síntesis de la N,N'-Bis(3-acetoxifenil)-1-amino- 4,5,8 -tricarboxinaftalén-1,8 - lactam - 4,5 - imida, VI .	35
3.7 Síntesis de la N,N'- Bis (4 - hidroxifenil) - 1,4,5,8 - tetracarboxinaftalén - bisimida, VII .	36
3.8 Síntesis de la N,N'-Bis(4-acetoxifenil)-1-amino- 4,5,8 -tricarboxinaftalén-1,8- lactam- 4,5 - imida, VIII .	37
3.9 Obtención del 2,2- Di (4-acetoxifenil)propano, IX .	38
3.10 Polímero X .	38
3.11 Polímero XI .	40
3.12 Polímero XII .	40
3.13 Polímero XIII .	41
3.14 Polímero XIV .	42
3.15 Polímero XV .	43
3.16 Polímero XVI .	44

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Síntesis de monómeros y polímeros.	46
4.2 Espectros de absorción, emisión y excitación	53
4.3 Espectros de IR, RMN H ¹	56
4.4 Termogramas y propiedades ópticas no lineales.	66

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES.

72

CAPÍTULO 6.

ESPECTROS Y TERMOGRAMAS.

74

APÉNDICES.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Apéndice A. Fundamentos de Fotoquímica	103
A1. Espectroscopía de Emisión y Excitación.	106
A2. Espectroscopía UV y Visible.	110
Apéndice B. Fundamentos de Análisis Térmico	
B1. Termogravimetría (TGA)	115
B2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	117
Apéndice C. Materiales para Óptica no Lineal	119
Apéndice D. Modelaje Molecular .	129
BIBLIOGRAFÍA.	133

AGRADECIMIENTOS

Dra. Lioudmila Fomina, por su apoyo y atención durante la realización de la tesis.

Dr. Serguei Fomine, por su apoyo, comprensión y dedicación. Por sus comentarios y su tiempo.

Dra. Martha Aguilar, por su tiempo y sus comentarios, muchas gracias.

Al I.Q. Carmen Vázquez, I. Q. Miguel Canseco y el Q. Wilber Matus por la asistencia técnica.

Al Jurado asignado, por sus comentarios a este trabajo.

DEDICATORIA

En el espacio vacío, entre tú y mi corazón
hay un ave tratando de volar,
un árbol que quiere extender sus ramas.
Un capullo queriendo convertirse en flor,
alguien, que quiere encontrar su lugar
y su espacio.
Alguien que desea ser y existir,
amar, vivir
y porqué no,
también brillar y ser una de las estrellas
que forman parte de tu vida.

A toda mi familia, por el gran significado que tienen en mi vida. Por ser esa luz que ilumina y motiva mi existencia.

A una persona muy especial que me observa desde el cielo. Mi más profundo respeto y mi más grande amor. Esperando que estés orgulloso de mí.

Con todo mi corazón a Alistin Coulburt A. Por todo su cariño y apoyo. Por los buenos momentos y también por los malos. Por haber permanecido junto a mí y ser siempre mi mayor inspiración.

A mis amigos de todo corazón: Mi querido Guillermo, Minerva, Veronica, César y Monse.

A mis grandes amigas : Susan y Paty G. Por disfrutar, compartir y sufrir cerca de mí, todo lo que signifique esta tesis.

A todos mis amigos del Instituto de Materiales, del Instituto de Ciencias Nucleares y del Instituto de Química.

A todos mis amigos de UNIVERSUM, especialmente a los de la Sala de Química. Por su gran cariño y amistad.

Jaime Lagunez O. Por su influencia en mi vida, lo que me obligo a modificar el rumbo de mi existencia y aprender a ver al mundo desde otra perspectiva.

A todas las personas que han estado presentes en mi vida, mis amigos y los que no lo son, los conocidos y los buenos compañeros.

He querido anexar lo que escribí para mi tesis de licenciatura ; porque no somos más que un reflejo de nuestros pensamientos y nuestras palabras hablan por nuestro corazón.

¡Gracias por estar siempre aquí,
por cuidarme, protegerme y escucharme!
¡Gracias, porque solo has tenido
palabras dulces y amables,
siempre consolándome y haciéndome reír!
Por tener esa confianza y fe en mí.
Porque nunca me has dejado sola,
por verme crecer, por amarme.
Por ser mi fuerza y mi valor
durante todos estos años.
Por ser lo más importante en mi vida.
¡A quien amo y siempre amaré!

ÍNDICE DE SIGLAS

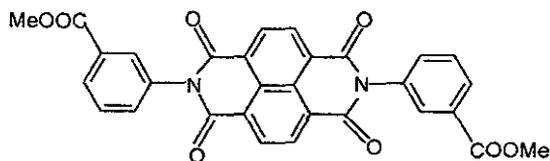
UV	Ultravioleta
RMN- ¹ H	Resonancia magnética nuclear protónica ¹ H
RMN- ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
DMSO	Dimetilsulfóxido
TMS	Trimetilsilano
FT-IR	Infrarrojo (Transformada de Fourier)
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
MM2	Molecular mechanics 2
PM3	Parametric model 3
MOPAC	Molecular orbital package
MIT	Massachusetts Institute of Technology
DABFA	Diacetato de bisfenol A
SHG	Second harmonic generation
THG	Third harmonic generation

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

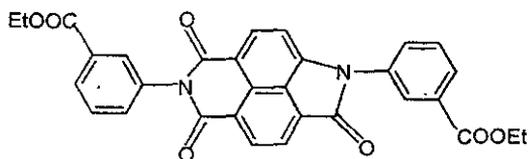
MHz	Megahertz
Mn	Peso molecular promedio en número
P.f.	Punto de fusión
T _g	Temperatura de transición vítrea
T ₁₀	Temperatura a la que se pierde el 10% del peso
T _m	Temperatura de fusión del polímero
λ _{em}	Longitud de onda de emisión
λ _{ex}	Longitud de onda de excitación
λ _{max}	Longitud de onda máxima
χ ⁽³⁾	Susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden
ues	Unidades electrostáticas
fs	Femtosegundos
sim.	Simétrico
asim.	Asimétrico
ppm	Partes por millón
Py	Piridina
AcOH	Ácido acético
Ac ₂ O	Anhidrido acético
Ti(i-PrO) ₄	Tetraisopropóxido de titanio

COMPUESTOS SINTETIZADOS

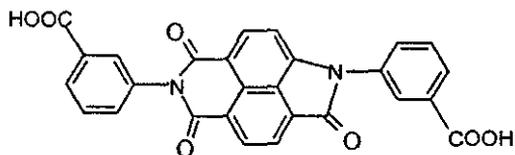
N,N'- Bis (3-carbometoxifenil) - 1,4,5,8 - tetracarboxinaftalén -bisimida, **II**.



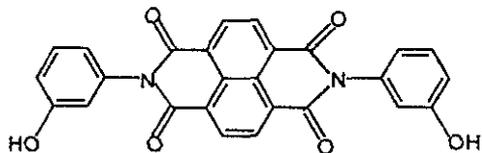
N,N'- Bis(3-carboetoxifenil)-1-amino-4,5,8-tricarboxinaftalén-1,8-lactam-4,5-imida, **III**.



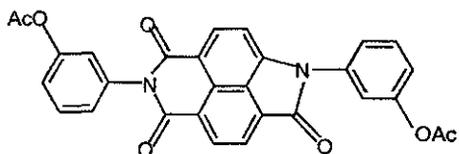
N,N'- Bis (3-carboxifenil)-1-amino-4,5,8 - tricarboxinaftalén-1,8-lactam - 4,5 - imida, **IV**.



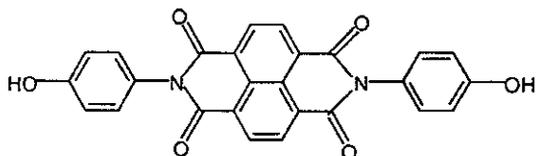
N,N'- Bis (3 - hidroxifenil) - 1,4,5,8 - tetracarboxinaftalén -bisimida, **V**.



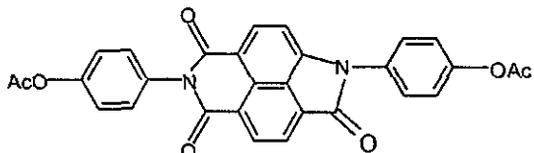
N,N'-Bis(3-acetoxifenil)-1-amino-4,5,8-tricarboxinaftalén-1,8-lactam-4,5-imida, VI.



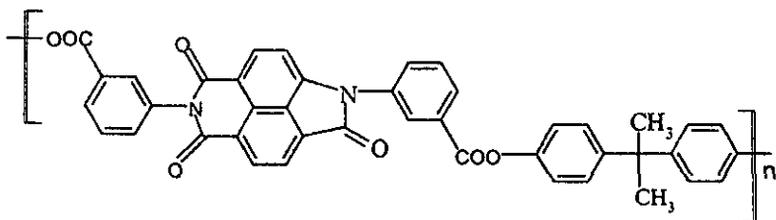
N,N'-Bis(4-hidroxifenil)-1,4,5,8-tetracarboxinaftalén-bisimida, VII.



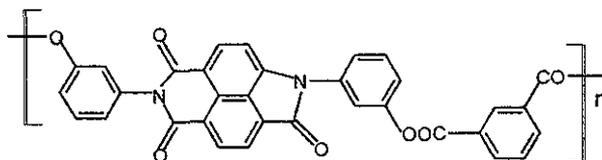
N,N'-Bis(4-acetoxifenil)-1-amino-4,5,8-tricarboxinaftalén-1,8-lactam-4,5-imida, VIII.



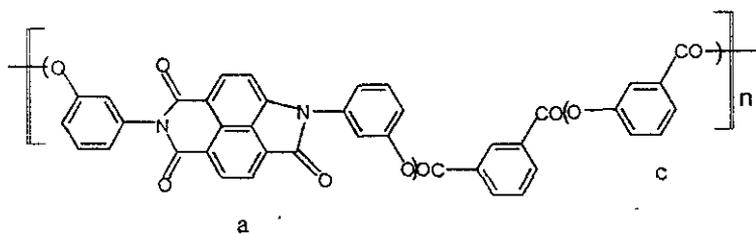
Polímero X.



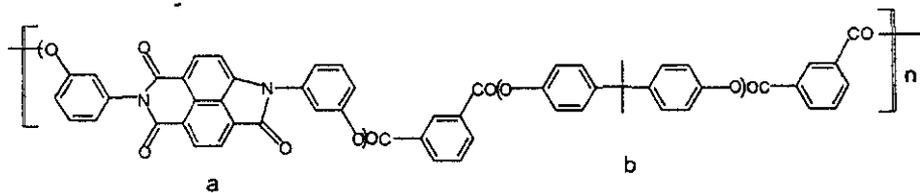
Polímero XI.



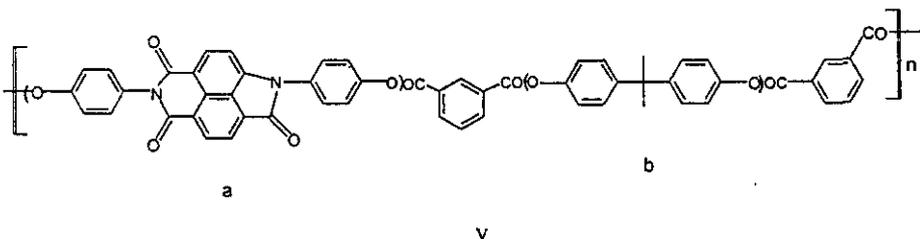
Polímero XII.



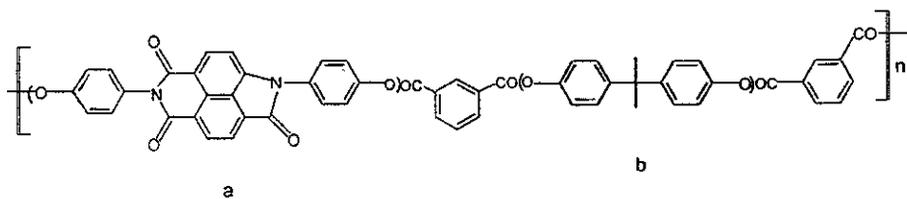
Polímero XIII.



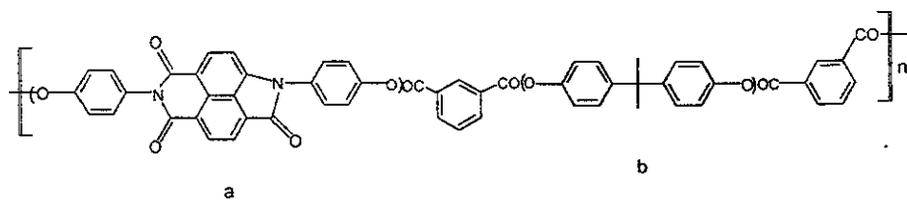
Polímero XIV.



Polimero XV.



Polimero XVI.



RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de polímeros que contienen como parte de su cadena, unidades monoméricas de lactamaimida con sustituyentes aromáticos en los átomos de nitrógeno. En la síntesis de los monómeros se hace uso de una nueva reacción: la contracción de anillo en bisimidaz-naftalénicas para producir lactamaimidas. A partir de éstas se prepararon siete nuevos polímeros por transesterificación a altas temperaturas en fusión, empleando un baño de metal. Estos polímeros tienen sólo unidades aromáticas y presentan muy buena estabilidad térmica ($T_{10} \cong 500$ °C), cuatro de ellos son solubles en cloroformo y muestran pesos moleculares medios, además de una susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden ($\chi^{(3)} \times 10^{-11}$ ues), que es 5 veces mayor que la de las polilactamaimidas que tienen sustituyentes alifáticos y son comparables con aquellos valores que presentan los polidiacetilenos, polianilinas y politiofenos que son empleados en óptica no lineal. Por otra parte, se realiza un estudio de modelado molecular, empleando el modelo químico PM3, de cuyos resultados se deduce que las polilactamaimidas son más solubles con respecto a sus correspondientes poliimidaz debido a que su cadena polimérica es más flexible.

INTRODUCCIÓN

Existe un creciente interés en la síntesis y estudio de las poliimididas aromáticas debido principalmente a que son muy utilizadas en la industria electrónica, para lo cual se requiere que posean buena estabilidad térmica y una adecuada solubilidad en disolventes orgánicos comunes, por lo que las estrategias sintéticas están enfocadas a realizar modificaciones en la estructura de la cadena polimérica con el fin de aumentar la solubilidad de estos polímeros y con ello mejorar su procesabilidad.

Por otra parte, también se sabe que generalmente los anillos de bisimididas de seis miembros con sustituyentes aromáticos, se consideran como químicamente inertes, por lo que se requieren fuertes condiciones de reacción para poder llevar a cabo su hidrólisis. Sin embargo, se ha encontrado que bajo condiciones suaves de reacción, como lo es el utilizar soluciones metanólicas de hidróxidos alcalinos, las bisimididas naftalénicas experimentan la contracción de uno de los anillos de imida a lactama, debido a la pérdida de un grupo carbonilo de la dicarboxiimida.

Se ha observado que solamente un anillo del sistema se convierte a lactama, por lo que una vez formada la lactamaimida, no hay posterior contracción del segundo anillo de imida. Esta reacción es nueva y parece ser general para anillos de bisimididas de seis miembros, ya que en monoimididas, no procede.

Tomando como base a esta reacción, se prepararon lactamaimidas naftalénicas bifuncionales para utilizarlas como monómeros en la preparación de polímeros.

Las polilactamaimidas que han sido sintetizadas hasta el momento por este grupo de investigación, utilizan monómeros naftalén-lactamaimida que tienen sustituyentes de cadena alifática en los átomos de nitrógeno. Estos polímeros presentan buena solubilidad en cloroformo y susceptibilidades ópticas no lineales de tercer orden, en el intervalo de 10^{-10} a 10^{-11} ues, pero sus valores de T_{10} y T_g son bajos.

En este trabajo se presenta la síntesis de siete nuevos polímeros obtenidos por transesterificación a alta temperatura en fusión, a partir de nuevos monómeros naftalén-lactamaimidas que contienen sustituyentes aromáticos. Estos monómeros se

caracterizaron por I.R, RMN ^1H y ^{13}C y E. Masas. En algunos casos, se empleo como comonomero al diacetato de bisfenol A, con el fin de aumentar su solubilidad.

Todas las unidades constitutivas de los polimeros sintetizados son aromaticas y presentan muy buena estabilidad termica, con valores de T_{10} cercanos a los $500\text{ }^\circ\text{C}$. Algunos de ellos son solubles en cloroformo y muestran pesos moleculares (M_n) comprendidos entre 14×10^3 y $28 \times 10^3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Se determino su susceptibilidad optica no lineal de tercer orden, mostrando valores ($\chi^{(3)} \times 10^{-11}$ ues) que son hasta 5 veces mayores que los reportados para polilactamaimidas con sustituyentes de cadena alifatica en los atomos de nitrógeno, ademàs son comparables con aquellos valores que presentan los polidiacetilenos, polianilinas y politiofenos que son conocidos por sus propiedades opticas no lineales de tercer orden.

Las polilactamaimidas son mäs solubles que sus correspondientes poliimidas, lo cual se explica en base a los resultados obtenidos por un estudio de modelado molecular. que muestra que las lactamaimidas poseen una cadena polimérica mäs flexible.

Es importante resaltar que, dado que se utilizó una nueva reacción de reciente publicación en la literatura y se llevó a cabo la síntesis de los polimeros utilizando estos nuevos monómeros naftalén-lactamaimidas, no hay publicaciones de compuestos con estructura similar o comparable que hayan sido reportados.

CAPÍTULO 1

1.1 ANTECEDENTES

1.2 OBJETIVOS

1.1 ANTECEDENTES

1.1a UNA NUEVA REACCIÓN EN BISIMIDAS NAFTALÉNICAS: LA CONTRACCIÓN DE UNO DE LOS ANILLOS DE IMIDA A LACTAMA.

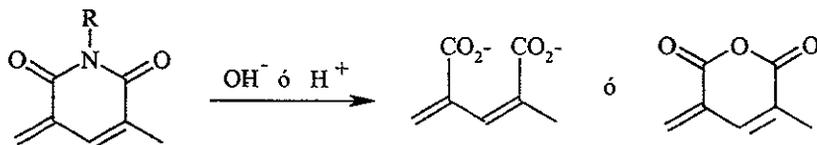
La síntesis de poliimidas ha tenido un gran auge debido principalmente a la aplicación de éstas a escala industrial, aprovechando sus propiedades mecánicas, eléctricas y la estabilidad térmica que poseen (en un intervalo comprendido entre 300 a 600 °C), pero presentan la desventaja de su escasa solubilidad en disolventes orgánicos comunes, lo que limita su procesamiento ¹⁻⁸.

Un caso diferente ocurre con la síntesis de polímeros con grupos lactama como parte de su cadena, la cual ha sido poco explorada, aprovechando en este caso la polimerización, pero por la apertura de anillos de lactama, para obtener las correspondientes poliamidas ⁹⁻¹¹.

La síntesis de polímeros que tengan en su estructura grupos lactama e imida juntos no se han desarrollado hasta el momento. Nuestro grupo de investigación recientemente ha realizado la síntesis de polímeros y monómeros con unidades naftalén-lactamaimida. Éstos, así como los monómeros y polímeros descritos en este trabajo son los primeros informados.

Los monómeros que se sintetizaron poseen el sistema lactamaimida y su síntesis se realizó a partir de las bisimidas (dicarboxiimidas) correspondientes, por contracción de uno de los anillos de imida a lactama. Esta reacción es nueva para anillos de bisimidas, ya que generalmente, los anillos de 6 miembros que contienen dicarboxiimidas con

sustituyentes aromáticos se han considerado como químicamente inertes ¹², ya que se requieren agentes muy fuertes (como ácido sulfúrico a reflujo) para su saponificación ¹³.



Sin embargo, se ha encontrado que bajo condiciones suaves de reacción, empleando hidróxidos de metales alcalinos disueltos en alcohol, las bisimidias naftalénicas sufren la contracción de un anillo de imida para dar lactamaimidas, por la pérdida de un fragmento carbonilo de la dicarboxiimida ¹⁴⁻¹⁵.

Se ha observado que solamente un anillo del sistema se convierte a lactama, por lo que una vez formada la lactamaimida no hay posterior contracción del segundo anillo de imida.

Resulta interesante el hecho de que esta contracción de anillo ocurra más fácilmente con sustituyentes aromáticos que alifáticos, por lo que, cuando se tiene un sustituyente alifático y uno aromático en los nitrógenos de las imidas, se favorece la contracción del anillo que posee el sustituyente aromático ¹⁶. Esta reacción es nueva y parece ser general para anillos de bisimidias de seis miembros, ya que en monoimidias no procede. Evidentemente la segunda unidad de imida resulta esencial para que se lleve a cabo la reacción.

Se ha propuesto un mecanismo (figura 1) en donde la reacción se inicia por la adición de un equivalente de ⁻OH a uno de los grupos carbonilo de la imida; la subsecuente contracción del anillo guía a la formación del anillo de lactama, seguida por

una descarboxilación. El producto descarboxilado es una especie hidroaromática que es oxidada a la lactamaimida. Presumiblemente, la presencia del aire es suficiente para llevar a cabo esta oxidación. El proceso de descarboxilación en este mecanismo, se ve apoyado por la observación de que durante la reacción se genera CO_2 ¹⁶.

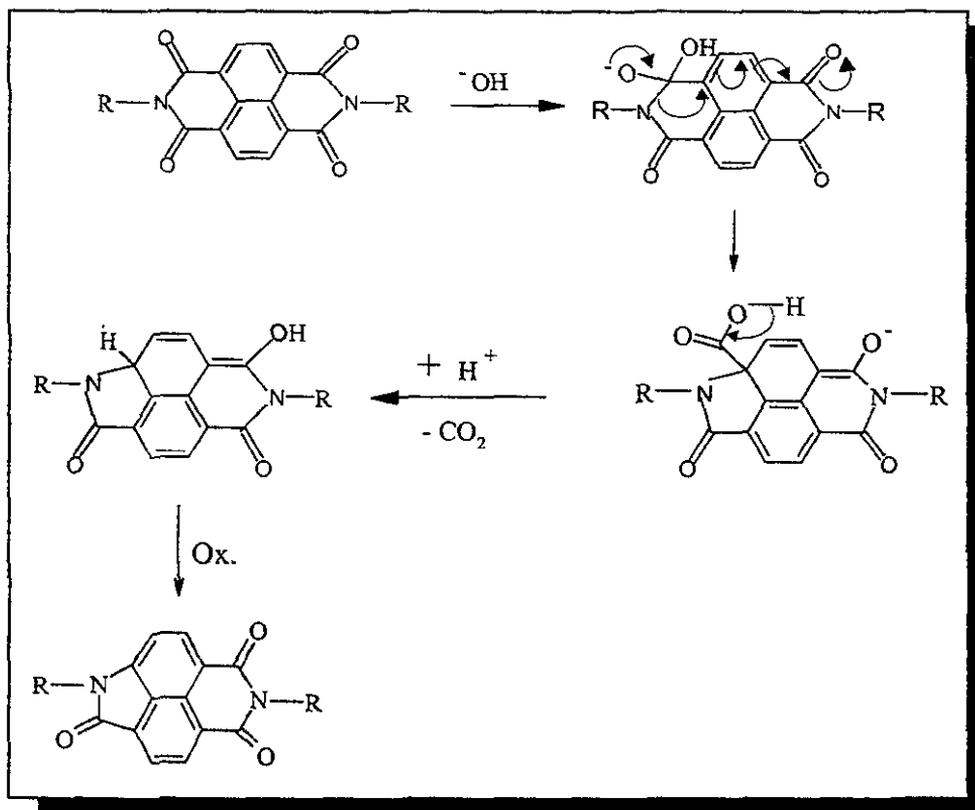


Figura 1. Mecanismo propuesto para la contracción de uno de los anillos de imida a lactama.

En el medio de reacción, las lactamaimidas adicionan en forma reversible $-OH$ cuando se encuentra presente un exceso de hidróxido, formando sales de color rojo o azul (figura 2) ¹⁶, las cuales son aisladas y por un tratamiento posterior en medio ácido, se cierra el anillo para obtener la lactamaimida.

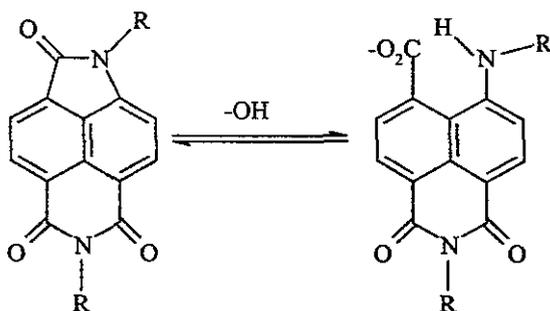


Figura 2. Formación de la sal, por la adición reversible de OH^- al carbonilo del anillo de lactama.

Este sistema resultó muy interesante debido principalmente a que :

1. Se tiene un sistema D- π -A ¹⁷ (lactama-naftil-imida) que puede dar origen a propiedades ópticas no lineales.
2. La presencia de grupos cromóforos dará lugar a la absorción en el visible y debido a la conjugación que posee la estructura aromática, podría presentar luminiscencia ²⁸.
3. Es una molécula no simétrica y aromática, por lo que podría tener grandes valores de T_{10} (mayor estabilidad térmica).

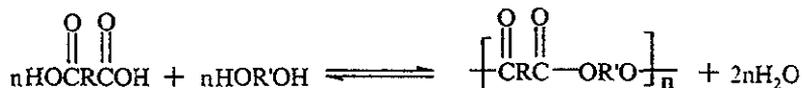
1.1b OBTENCIÓN DE POLIÉSTERES.

Los polímeros que se obtuvieron se sintetizaron por una reacción de condensación entre un diácido y un diacetato para dar lugar a un enlace éster, por una transesterificación. Estos poliésteres son lineales, dado que los monómeros son bifuncionales.

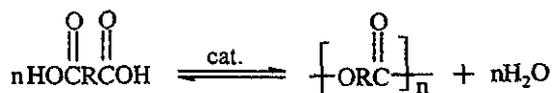
Los poliésteres en general se pueden obtener por cualquier método que pueda aplicarse a un éster ordinario y se consideran las siguientes reacciones:

1. Esterificación directa. Por la reacción de un diácido con un glicol (1a) o su autocondensación (1b).

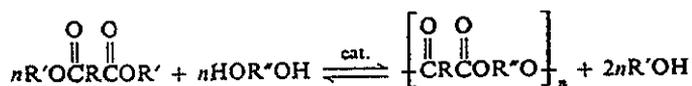
1a.



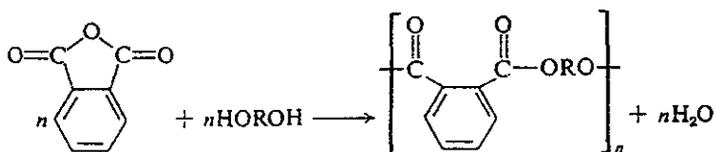
1b.



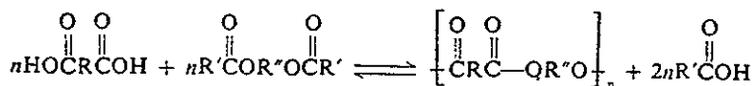
2. Intercambio de éster. Por la reacción de un diéster aromático o alifático con un glicol en presencia de un catalizador que puede ser un donador de protón o una base débil.



3. Esterificación de un anhídrido con un glicol. Esta reacción ha sido casi exclusivamente utilizado para la preparación de poliésteres derivados del anhídrido ftálico.



4. Esterificación de un diácido con un diéster de un glicol o de un bisfenol. En esta reacción los diésteres son generalmente diacetatos, en este caso la reacción se conoce también como de transesterificación o poliesterificación cuando se utiliza en la síntesis de polímeros ¹⁻².



5. Esterificación de un dicloruro de diácido con un glicol o bisfenol. Por ejemplo, la reacción de Schotten-Baumann. Esta reacción es extremadamente rápida y no requiere catalizador, pero la eliminación del ácido es importante para desplazar el equilibrio hacia el producto



En este trabajo se hace uso de la reacción (4) entre un diácido y un diacetato. Las condiciones típicas para esta reacción son: emplear alta temperatura hasta fusión de los monómeros con la presencia de un catalizador básico o metálico ¹⁻².

1.1c POLILACTAMAÍMIDAS A PARTIR DE MONÓMEROS LACTAMAÍMIDA.

Tomando como base la reacción de contracción de anillo en bisimidas (1.1a), se sintetizó inicialmente un sistema modelo. Para lo cual se tomo como materia prima al dianhidrido I (figura 3) que se hizo reaccionar con n-nonilamina empleando como disolvente 1,2-diclorobenceno, para dar la bisimida correspondiente. La reacción de contracción del anillo se llevó a cabo en KOH/MeOH y DMSO como codisolvente, calentando a reflujo durante 24 horas. Después de este tiempo, se obtuvo un compuesto sólido que fue recrystalizado de etanol, el cual mostró solubilidad en cloroformo y un p. f. de 172-176 °C. Fue caracterizado por RMN protónica y de carbono 13.

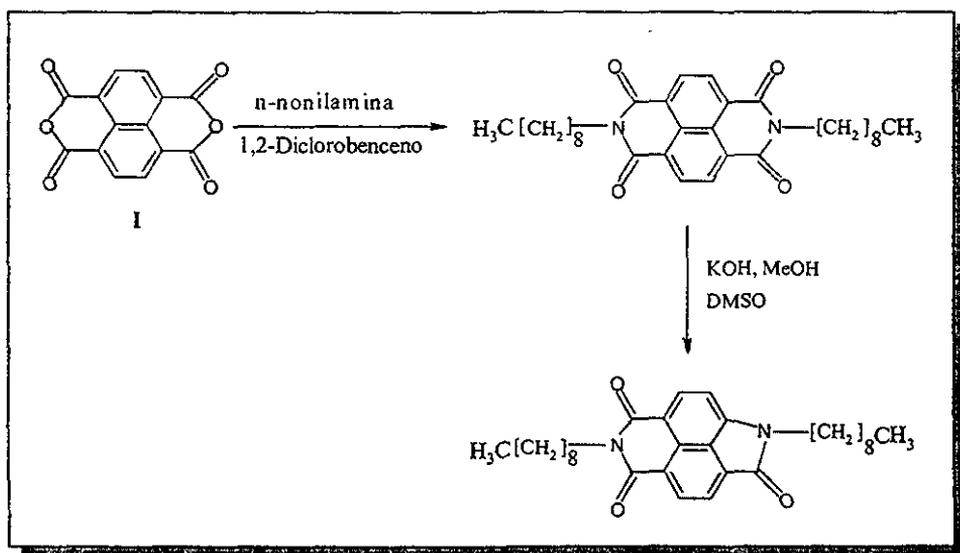


Figura 3. Esquema de síntesis para la obtención de la lactamaimida con sustituyentes alifáticos en los átomos de nitrógeno.

Dado que esta reacción modelo procedió sin dificultad, el primer objetivo fue preparar bisimidias bifuncionales (figura 4), que sirvieran como materia prima para la síntesis de lactamaimidas y que éstas fueran los monómeros a utilizar.

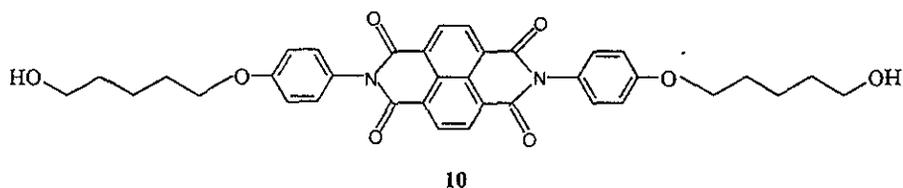
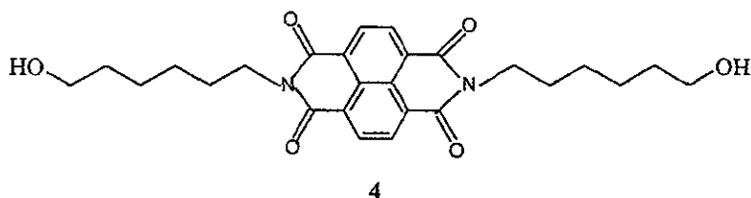


Figura 4. Bisimidias naftalénicas bifuncionales preparadas a partir del dianhidrido comercial I y 6-aminohexanol (4) y 4-(5-hidroxipentiloxi)anilina (10).

Así, se prepara la bisimida 4 que tiene sustituyentes alifáticos en los átomos de nitrógeno al igual que el sistema modelo y se sintetiza además, una bisimida (10) que tiene un anillo aromático unido directamente al átomo de nitrógeno, con el fin de estudiar el efecto de los sustituyentes en las propiedades de los polímeros resultantes.

A partir de estas bisimidias se preparan las lactamaimidas correspondientes (figura 5).

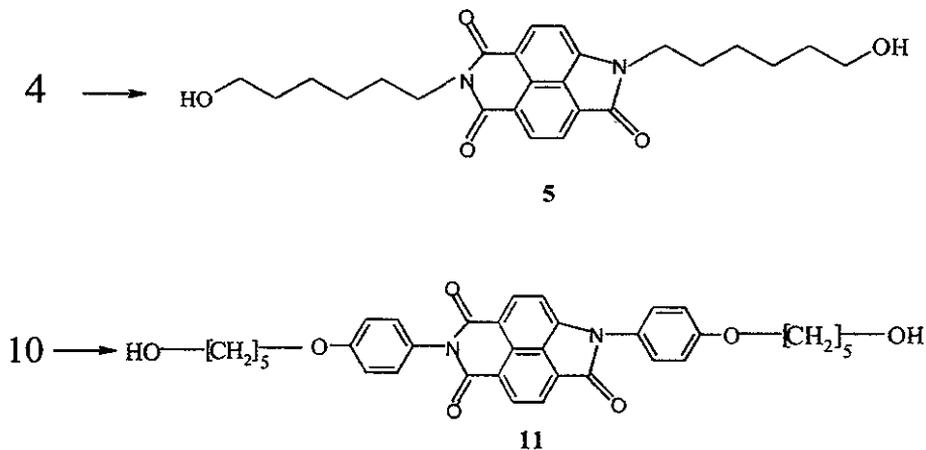


Figura 5. Lactamaimidas preparadas por la reacción de contracción de anillo

Una vez obtenidas las lactamaimidas, es posible comparar sus propiedades con respecto a las bisimidas iniciales. Un primer punto es la significativa disminución en el punto de fusión de las lactamaimidas comparadas con las bisimidas. En el caso de la lactamaimida **5** hay 87 °C de diferencia con respecto a la bisimida **4**; asimismo el compuesto **10** funde arriba de los 300 °C mientras que la lactamaimida **11** tiene un p.f. de 205 °C¹⁸. Esta disminución se debe en parte a la menor simetría de la lactamaimida con respecto a la bisimida.

La solubilidad aumenta en el caso de las lactamaimidas, lo que puede considerarse también como una consecuencia directa de la menor simetría en la estructura de la lactamaimida comparada a la bisimida.

Estos compuestos naftalén-lactamaimida se hacen reaccionar con tereftalato de dimetilo e isoftalato de dimetilo, por una reacción de condensación, que da como resultado la formación de un enlace éster¹⁸, obteniéndose los polimeros **5p** y **11m** respectivamente (Figura 6). Los resultados de sus propiedades se resumen en la tabla 1.

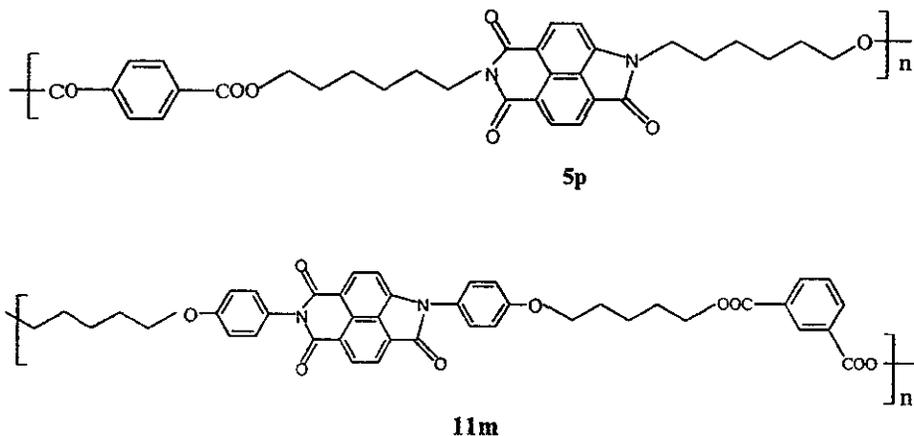


Figura 6. Estructuras de los polímeros 5p y 11m.

Simultáneamente se preparan poliimidas a partir de las bisimidas, con el fin de estudiar el efecto que puede tener esta contracción de anillo en las propiedades de los polímeros. Las bisimidas se hacen reaccionar con tereftalato de dimetilo e isoftalato de dimetilo, obteniéndose los polímeros **4p** y **10m** respectivamente. Sus propiedades se comparan con las polilactamaimidas análogas (tabla 1).

Tabla 1. Valores de T_g , T_m y $\chi^{(3)}$ ^[a] para las poliimidas^[b] y sus polilactamaimidas^[c] análogas.

Polímero	T_g °C	T_m °C	$\chi^{(3)}$ (10 ⁻¹¹ ues)	Solubilidad
4p	30	262	—	No soluble
5p	50	—	4,1	CHCl ₃
10m	25	254	—	No soluble
11m	50	—	8,2	CHCl ₃

[a] susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden, [b] 4p y 10m, [c] 5p y 11m.

De la tabla 1 podemos observar que la incorporación de las unidades lactamaimida dentro de la cadena polimérica cambia drásticamente las propiedades del polímero. La primera de todas es la concerniente a la procesabilidad y cristalinidad de los polímeros. Los que contienen unidades lactamaimida (**5p** y **11m**) son muy solubles en disolventes comunes como clorofomo, son amorfos (no presentan endotermas en DSC) y dan películas transparentes por depositación (casting) y los que contienen bisimidas (**4p** y **10m**) presentan fase cristalina (como se determina de sus endotermas de fusión por DSC), no son solubles y presentan un punto de fusión definido.

La polimerización de los monómeros de lactamaimida da como resultado polímeros con una secuencia de distribuciones al azar cabeza-cabeza, cabeza-cola, cola-cabeza y cola-cola las cuales contribuyen a su solubilidad y naturaleza amorfa.

Es notable que los T_g de los polímeros conteniendo lactamaimidas estén por arriba de 20-30 °C comparadas a sus bisimidas análogas. Este fenómeno puede ser atribuido a la fuerte interacción dipolar entre los fragmentos lactamaimida de la cadena polimérica.

Los valores de $\chi^{(3)}$ para las polilactamaimidas ($\sim 10^{-11}$ ues) son similares a los que presentan los polidiacetilenos, que son conocidos por su aplicación para óptica no lineal^{19,20,40}. Cabe mencionar que estos se encuentran entre los valores más altos reportados para polímeros.

Esta contracción de anillo causa también un cambio en la distribución electrónica de las partes aromáticas presentes en la molécula, lo que se refleja en un significativo efecto batocrómico en la longitud de onda de absorción máxima (un desplazamiento de entre 55 y 70 nm) de los polímeros que tienen estructuras lactamaimida comparada con sus bisimidas respectivas (tabla 2). Este efecto de desplazamiento batocrómico se atribuye a que en la lactamaimida se presenta una transferencia de carga intramolecular del donador lactama al aceptor imida, lo que da origen a un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores.

Tabla 2. Valores de $\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$ y $\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$ para las poliimididas 4p y 10m, y las correspondientes polilactamaimidas 5p y 11m.

Polímero	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$
4p	376	—
5p	435	582
10m	380	—
11m	446	615

De la tabla 2, podemos comparar las longitudes de onda de absorción para las polilactamaimidas. Para 11m, la cual tiene sustituyentes fenilo en los átomos de nitrógeno, se desplaza hacia el rojo en 10 nm comparado con el de la 5p (donde se tienen grupos alifáticos conectados directamente al átomo de nitrógeno). Muy probablemente esto implique que el anillo fenilo participa en la conjugación con el sistema naftalénico desplazando así, la longitud de onda de absorción.

Por otra parte, 5p muestra una fuerte fluorescencia, sugiriendo que no hay un acoplamiento entre los grupos alifáticos (que son flexibles) y el sistema π del cromóforo. Las transiciones electrónicas $n - \pi^*$ y $\pi - \pi^*$ son responsables de esta emisión, lo que se concluye de la comparación con sus espectros de excitación que muestran grandes desplazamientos del tipo Stokes (entre 140 - 150 nm)²¹.

El polímero 11m el cual posee un sustituyente aromático en el átomo de nitrógeno presenta una fluorescencia de menor intensidad, en aproximadamente dos ordenes de magnitud, comparada con la del polímero 5p que tiene un sustituyente alifático. La disminución de la fluorescencia en el polímero 11m puede llevarse a cabo por un mecanismo Loose-Bolt²²⁻²³ debido a un acoplamiento del sistema π del cromóforo con el sistema π de los grupos fenilo, después de la rotación alrededor del enlace N-C_{ar} (carbono

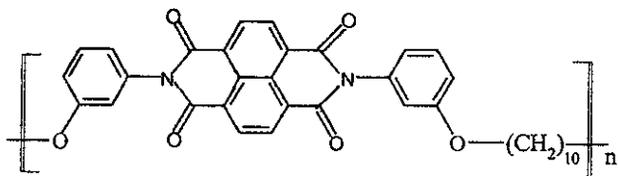
aromático). Los espectros de absorción, emisión y excitación de IIm son desplazados hacia el rojo, lo cual asimismo nos hace suponer que debe haber un acoplamiento entre el cromóforo y los anillos aromáticos.

Finalmente, la contracción del anillo no afecta la termoestabilidad de los polímeros, ya que todos muestran un T_{10} entre 400° y 415 °C⁹.

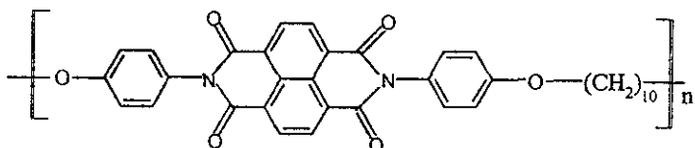
1.1d POLILACTAMAIMIDAS POR LA CONTRACCIÓN DE ANILLO EN POLIIMIDAS.

Otra aproximación a polilactamaimidas que se investigó fue la contracción directa del anillo en poliimidas. Estas poliimidas se prepararon por polimerización de las bisimidas sintetizadas y se llevó a cabo la reacción de contracción de anillo empleando las condiciones ya establecidas²⁴. Sin embargo, para llevar a cabo esta reacción se requiere conocer la solubilidad de la poliimida en el medio DMSO-metanol y la resistencia de la cadena polimérica a la hidrólisis básica, además de considerar que los sustituyentes aromáticos en nitrógenos de imida promueven la contracción del anillo más fácilmente que los alifáticos.

La elección de las estructuras poliméricas estuvo determinada por dichos factores, preparando así las poliimidas Poly-5 y Poly-6 (figura 7) las cuales se hicieron reaccionar bajo las condiciones descritas para la contracción del anillo y se obtienen las polilactamaimidas Poly-5 y Poly-6 (figura 8).

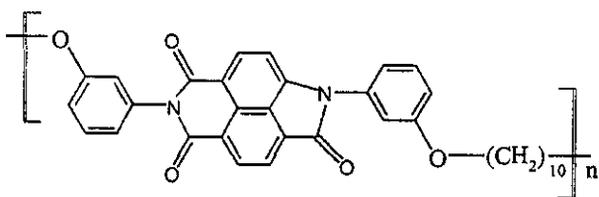


Poly-5

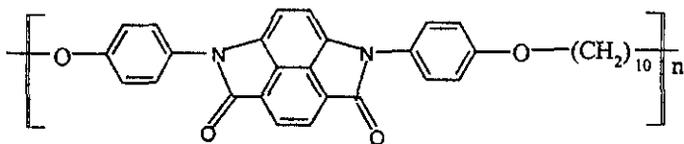


Poly-6

Figura 7. Estructuras de las poliimidas obtenidas a través de la polimerización de las bisimidas que poseen un anillo aromático unido al átomo de nitrógeno y una cadena alifática espaciadora.



i-Poly-5



i-Poly-6

Figura 8. Estructuras de las polilactamaimidas obtenidas después de llevar a cabo la reacción de contracción de anillo en las poliimidas Poly-5 y Poly-6.

La conversión de la parte bisimida fué del 60 al 100% (tabla 3) dependiendo de la flexibilidad de la cadena polimérica. En relación con lo anterior se observa que la conversión de imida es mayor cuando el anillo aromático se encuentra sustituido en posición *para*. El rendimiento de las unidades lactamaimida se encuentra entre el 60 y 80% (este porcentaje es con respecto a la conversión de bisimida, la cual se toma como el 100%), debido a que durante la etapa de cierre del anillo, los polímeros son insolubles, lo que disminuye el rendimiento de la lactamaimida.

Tabla 3. Rendimientos en porcentaje (de la conversión de imida y obtención de la lactama) para los polímeros i-Poly-5 y i-Poly-6, después de la reacción de contracción de anillo.

Polímero	Conversión de imida %	Rendimiento de lactama %
i-Poly-5	60	60
i-Poly-6	100	80

Tabla 4. Comparación de los valores obtenidos de Tg, T₁₀, λ_{máx} y λ_{em} de las poliimididas (Poly-5, Poly-6) y sus correspondientes polilactamaimidas (i-Poly-5, i-Poly-6).

Polímero	Tg °C	T ₁₀ °C	λ _{máx} (nm)	λ _{em} (nm)
Poly-5	175	425	379	543
Poly-6	205	430	379	534
i-Poly-5	115	425	436	602
i-Poly-6	135	430	433	605

Las longitudes de onda de emisión y absorción en las polilactamaimidas (tabla 4) están desplazadas entre 20-50 nm hacia el rojo, comparadas con aquellas obtenidas para las poliimidas correspondientes, debido a la transferencia de carga intramolecular, lo que se observa visualmente ya que, las poliimidas son ligeramente coloridas y las polilactamaimidas son rojas.

Los valores de T_{10} varían poco (sólo 5 °C), lo que nos hace concluir que la termoestabilidad de la unidad lactamaimida es muy cercana a la de la bisimida. Estas polilactamaimidas con sustituyentes aromáticos y cadenas alifáticas como espaciadores, presentan buena solubilidad en cloroformo y aceptables susceptibilidades ópticas no lineales en el intervalo de 10^{-10} a 10^{-11} ues, y sus valores de Tg son mayores que en el caso de las polilactamaimidas con sustituyentes alifáticos (5p)¹⁷.

Con base en los resultados anteriores, el objetivo de nuestro trabajo fue desarrollar la síntesis de monómeros que cuenten en su estructura con grupos naftalén-lactamaimidas con sustituyentes y cadenas totalmente aromáticas a partir de las naftalén-bisimidas correspondientes, con el fin de obtener polímeros con estabilidades térmicas (T_{10}) y Tg's mayores que las obtenidas hasta el momento para polilactamaimidas.

La importancia de la síntesis de este tipo de polímeros radica en el probable empleo de sus propiedades para óptica no lineal, dado que se tiene una estructura electrónica altamente conjugada y de transferencia de carga intramolecular, por lo que pueden presentar asimismo propiedades luminiscentes.

Debido a su forma asimétrica, dados los grupos lactama e imida, se espera que estos polímeros presenten buena solubilidad en disolventes como cloroformo, lo cual permitirá la preparación de películas necesarias para su aplicación en óptica, además de poseer una gran estabilidad térmica debido al incremento de grupos aromáticos en la cadena polimérica.

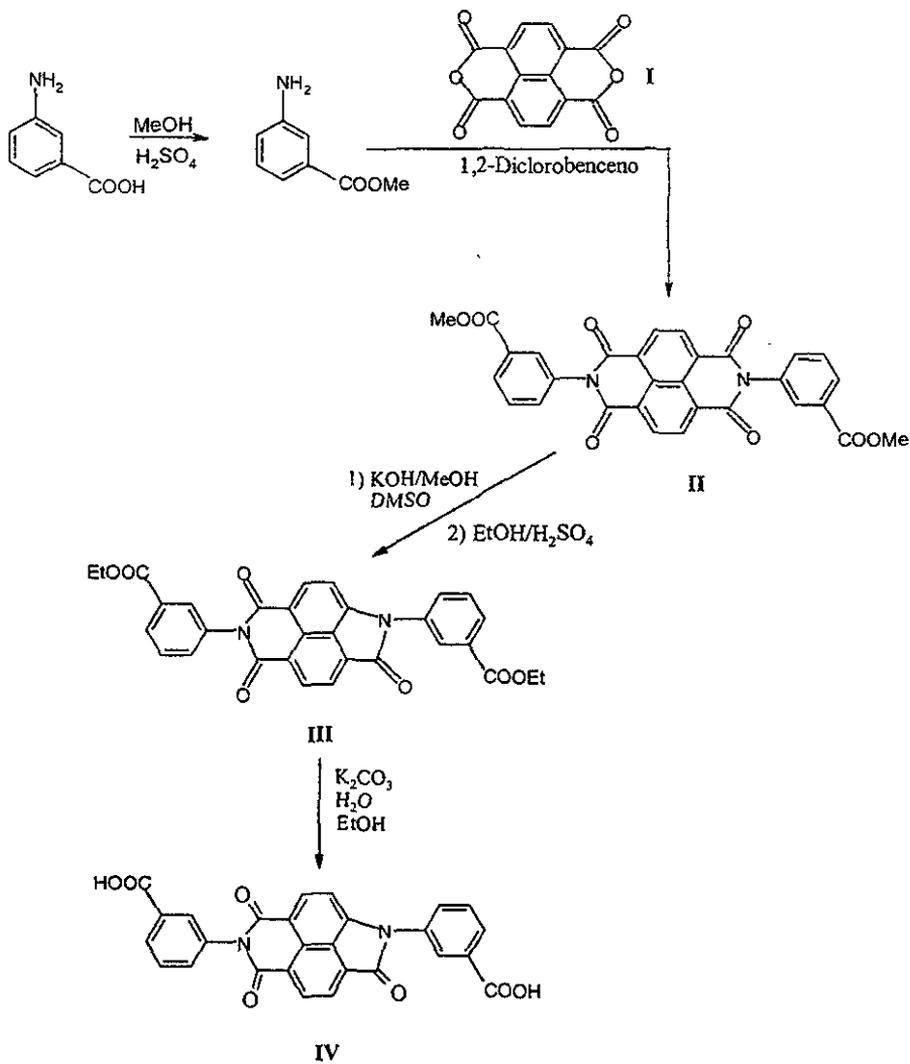
1.2 OBJETIVOS

- * Sintetizar lactamaimidas naftalénicas bifuncionales con sustituyentes aromáticos en los átomos de nitrógeno, que constituirán los monómeros a utilizar.
- * Sintetizar polímeros que tengan como parte de su cadena principal, estructuras de lactamaimida, con sustituyentes aromáticos.
- * Caracterizar los monómeros y polímeros por técnicas espectroscópicas : IR y RMN (^1H y ^{13}C).
- * Determinar y evaluar las propiedades térmicas de los polímeros sintetizados.
- * Determinar y evaluar la susceptibilidad óptica no lineal de los polímeros que resulten ser solubles.
- * Empleando modelaje molecular, interpretar el incremento en la solubilidad que presentan las lactamaimidas comparadas con sus bisimidas correspondientes.

CAPÍTULO 2

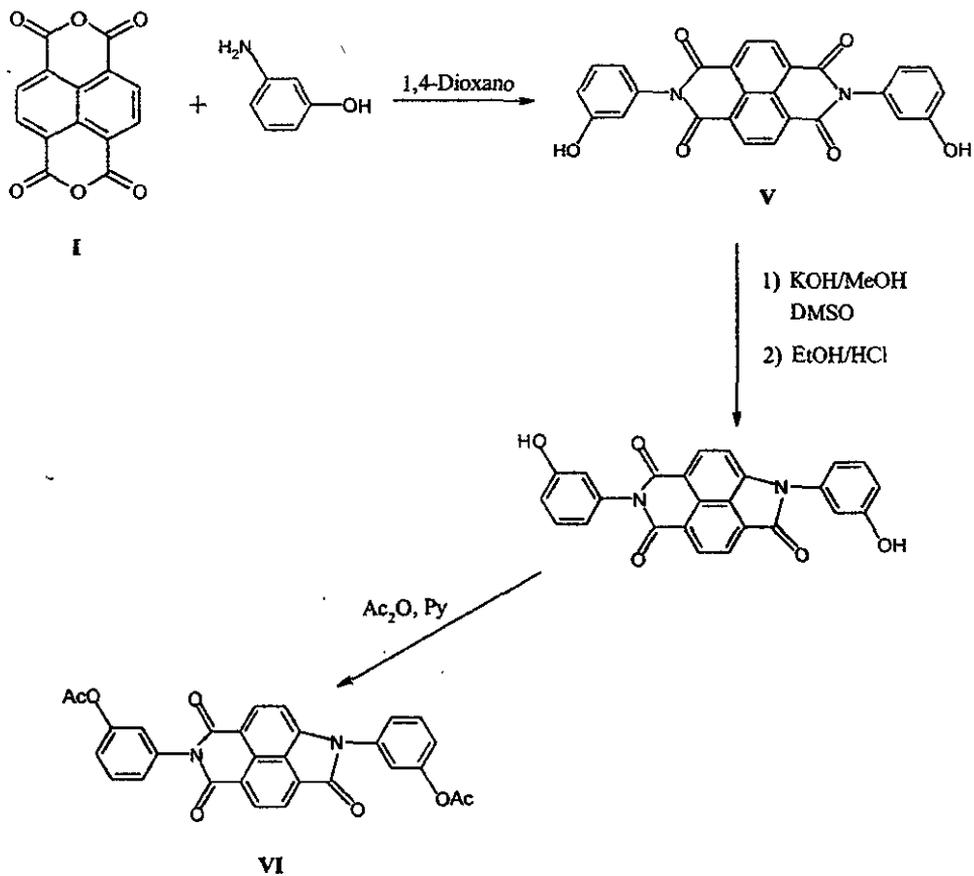
RUTA SINTÉTICA

ESQUEMA 1
SÍNTESIS DEL MONÓMERO IV



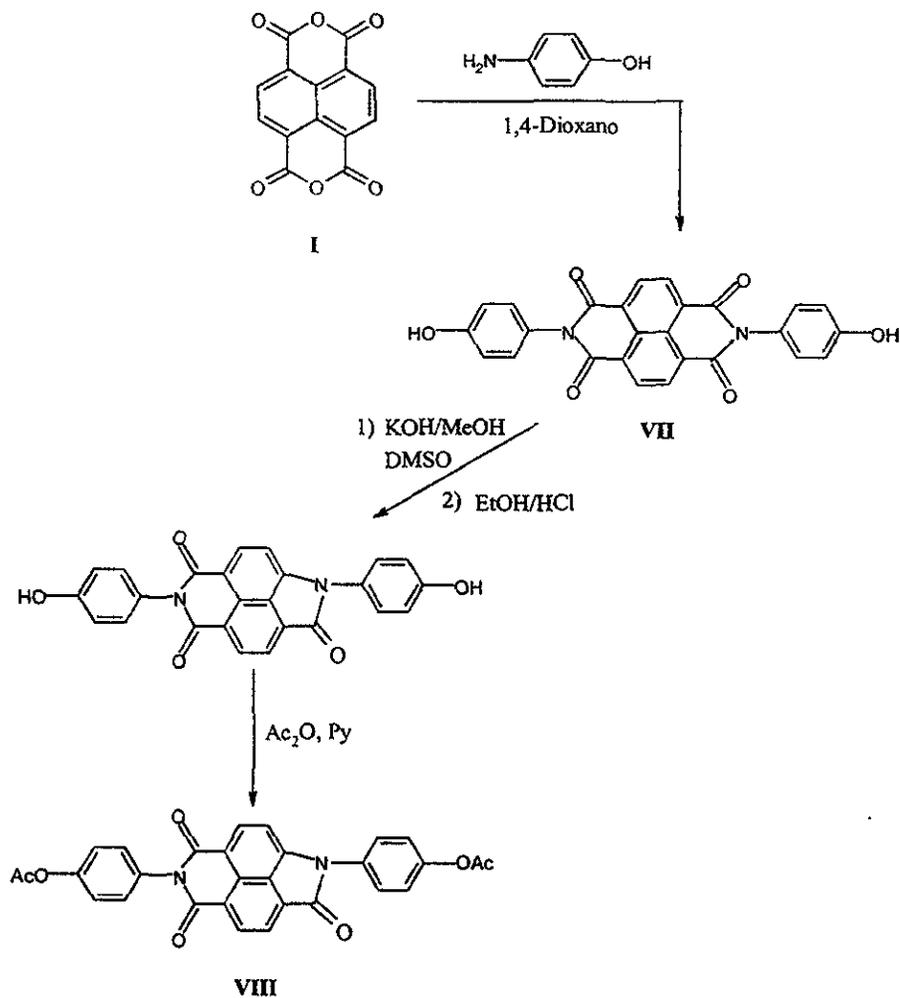
ESQUEMA 2

SÍNTESIS DEL MONÓMERO VI



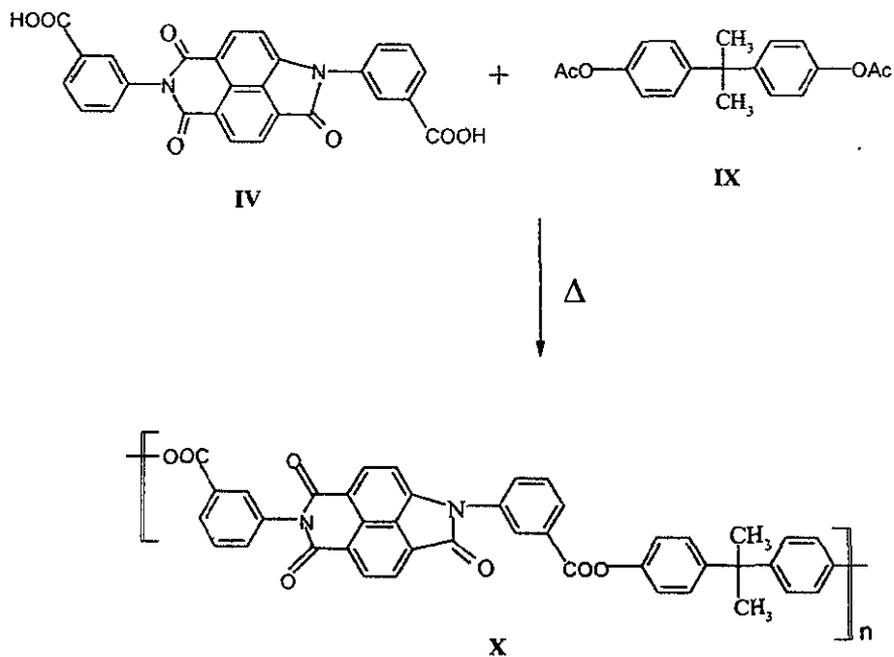
ESQUEMA 3

SÍNTESIS DEL MONÓMERO VIII



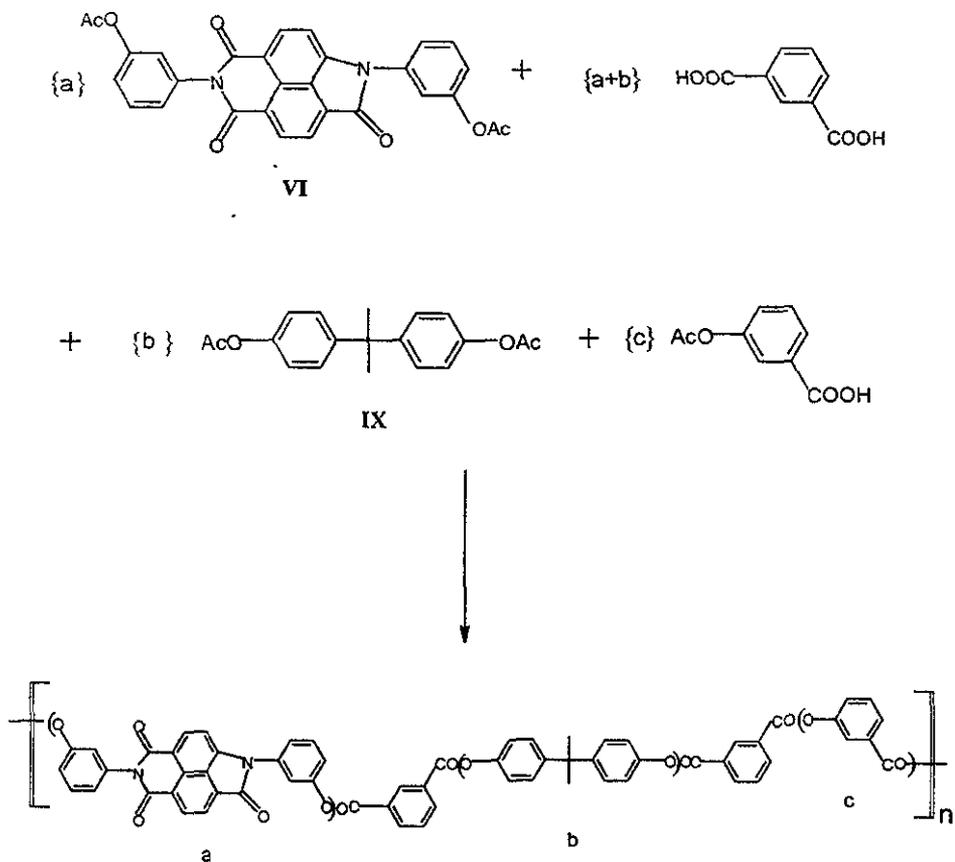
ESQUEMA 4

SÍNTESIS DEL POLÍMERO X



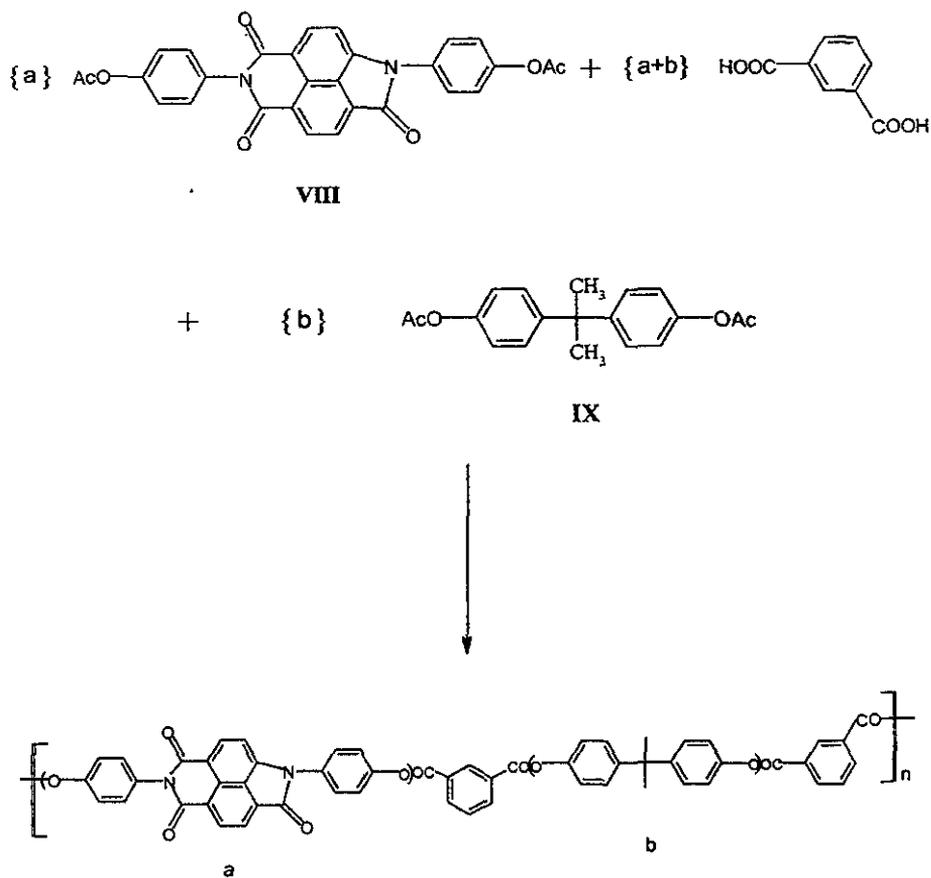
ESQUEMA 5

SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS XI, XII y XIII



ESQUEMA 6

SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS XIV, XV y XVI



CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materias Primas.

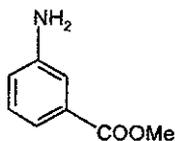
Los reactivos (dianhidrido, bisfenol A, etc.) y disolventes (grado reactivo) se utilizaron tal como se recibieron.

La aleación de Wood, esta constituida por 50% Bi, 25% Pb, 12.5 % Sn y 12.5 % Cd, la cual tiene un p. f. de 70 °C.

Caracterización y determinación de propiedades.

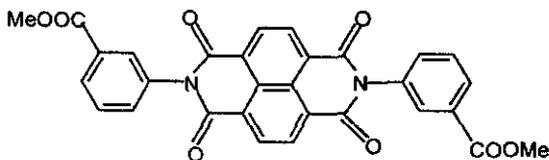
- ☉ Los pesos moleculares (M_n) de los polímeros se determinaron por espectroscopía de RMN- ^1H de los grupos terminales.
- ☉ Los puntos de fusión se midieron en un equipo Fisher-Johns.
- ☉ Los DSC y TGA se obtuvieron a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo corriente de nitrógeno, con un aparato DuPont 2100.
- ☉ Los espectros FT-IR se realizaron en un espectrómetro Nicolet 510p.
- ☉ Los espectros de uv/visible se obtuvieron usando un espectrómetro UV-260 depositando películas finas de la muestra, en una celda de cuarzo.
- ☉ Los espectros de RMN-(^1H y ^{13}C) se obtuvieron en un espectrómetro Varian a 300 y 75.5 MHz respectivamente, utilizando como disolventes DMSO- d_6 o CDCl_3 y TMS como estándar interno.
- ☉ Los espectros de emisión y excitación se midieron con un fluorímetro Perkin-Elmer 630-105 usando películas finas depositadas en una celda de cuarzo.
- ☉ Las susceptibilidades ópticas se midieron en MIT (Prof. Rao), utilizando un láser Nd:YAG, con una luz de 532 nm, en películas preparadas por deposición (casting).
- ☉ Se utilizó la versión 3.5.1 del paquete Cs Chem 3D Pro, para el modelaje molecular, el cual contiene los siguientes programas: MM2, MOPAC, PM3 y el algoritmo TS.

3.1 3-aminobenzoato de metilo.



En un matraz bola de 250 ml se agregan 10.024 g (73 mmol) de ácido 3-aminobenzoico y 100 ml de metanol. Manteniendo la agitación, se adicionan lentamente 20 ml de H₂SO₄. La adición es exotérmica. Al terminar, se tiene una solución transparente color canela, que se calienta a reflujo durante 4 horas, después de lo cual se deja enfriar y se vierte en 250 ml de agua. Se neutraliza con bicarbonato de sodio hasta pH neutro y se guarda en el refrigerador durante la noche. Al día siguiente se filtra el precipitado y se seca al vacío. Es un sólido amarillo claro, el cual se recristaliza de una mezcla de 200 ml de hexano y 50 ml de acetato de etilo. Se obtienen agujas blancas, con p.f. 46 °C (reportado 39 °C²⁵). Rendimiento: 70 % (7.648 g).

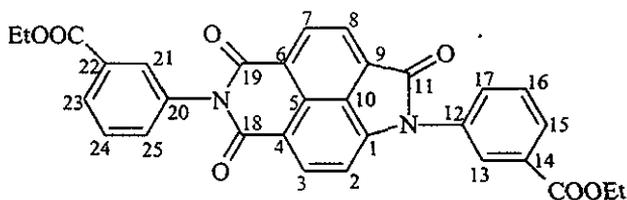
3.2 N,N'-Bis(3-carbometoxifenil)-1,4,5,8-tetracarboxinaftalén-bisimida, II.



En un matraz bola de 250 ml se agregan 2.817 g (10 mmol) del dianhidrido-1,4,5,8-tetracarboxinaftalénico (I), 6.71 g (44.5 mmol) de 3-aminobenzoato de metilo y 100 ml de 1,2-diclorobenceno y se calienta a reflujo durante 19 horas, después de lo cual

se guarda en el refrigerador durante 3 horas. El precipitado formado se filtra y lava con 150 ml de hexano caliente, para posteriormente ponerse en agitación en una solución de 10 ml de HCl conc. y 50 ml de agua, por 40 minutos. El precipitado se filtra y lava con agua hasta tener pH neutro. Se seca al vacío. Se obtiene un sólido amarillo **II**, que funde arriba de 300 °C. Rendimiento: 94.36% (5.28 g). IR. (*KBr*, cm^{-1}). 3078 (C-H arom.), 2957 (C-H alifático), 1711 y 1678 (C=O imida), 1732 (C= O éster), 1579 (C= C arom.), 1250 (C- N), 1196 (C - O éster).

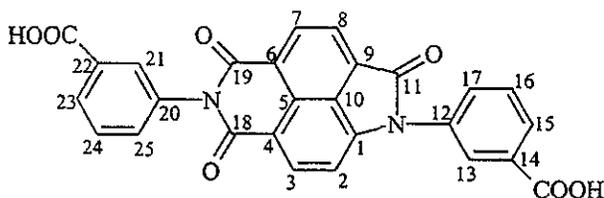
3.3 *N,N'*-Bis(3-carboetoxifenil)-1-amino- 4,5,8- tricarboxinaftalén -1,8-lactam- 4,5-imida, III.



En un matraz bola de 100 ml se agregan 1.0 g (1.78 mmol) de **II**, 12 ml de DMSO y una solución de 2.76 g de KOH (49.3 mmol) en 15 ml de metanol, se agitan y mantienen en reflujo por 24 horas. Durante este tiempo se observa un cambio de coloración de amarillo a cereza y finalmente morada. Después de este tiempo, se enfría y se vierte en una solución de 100 ml de HCl y 300 ml de agua. Se coloca en el refrigerador y después de 2 horas se filtra el sólido obtenido. Éste se coloca en una mezcla de 30 ml de etanol y 10 ml de H₂SO₄ concentrado, calentando a reflujo por 3 horas. La reacción se digiere en agua y el sólido formado se filtra, se lava a pH neutro y se recrystaliza de n-butanol. Se obtiene un sólido color naranja **III**, con p.f. 211-213 °C. Rendimiento: 58% (0.583 g). IR. (*KBr*, cm^{-1}). 3088 (C-H arom.), 2984 (C-H alifático), 1712 y 1780 (C=O imida y éster),

1660 y 1690 (C=O lactama), 1454 (-CH₂ y -CH₃ asim.), 1228 (C-O éster). RMN ¹H (CDCl₃; 300 MHz) δ (ppm). 8.72 (d, 1H, J=7.4 Hz, H⁷), 8.48 (d, 1H, J=7.4 Hz, H³), 8.35 (d, 1H, J=7.4 Hz, H⁸), 8.26-8.01 (m, 4H, H¹³, H¹⁴, H²¹, H²³), 7.82-7.49 (m, 4H, H¹⁶, H¹⁷, H²⁴, H²⁵), 7.21 (d, 1H, J=7.4 Hz, H²), 4.47-4.35 (m, 4H, OCH₂), 1.43 (t, 3H, J=7.2 Hz, CH₃ imida), 1.39 (t, 3H, J=7.2 Hz, CH₃ lactama). RMN ¹³C (CDCl₃; 75 MHz)δ (ppm). 166.3 (C¹¹), 165.7 (C¹⁸), 165.5 (C¹⁹), 163.4 y 163.3 (2 CO éster), 144.2 (C¹), 135.6 (C¹²), 135.0 (C³), 132.3 (C⁷), 126.0 (C⁸), 132.4 (C¹⁴), 132.0 (C²²), 134.3 (C²⁰), 133.2, 130.2, 130.0, 129.4, 129.3, 126.6, (C⁵, C¹³, C¹⁵, C¹⁶, C¹⁷, C²¹, C²³, C²⁴, C²⁵), 126.4, 125.3, 124.3 (C⁹, C⁶, C⁴), 117.1 (C¹⁰), 107.2 (C²), 61.6 y 61.2 (2 OCH₂), 14.3 (CH₃).

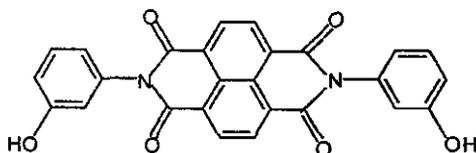
3.4 *N,N'*- Bis(3-carboxifenil) -1- amino - 4,5,8 -tricarboxinaftalén -1,8-lactam -4,5 - imida, IV.



En un matraz bola de 100 ml se agregan 459 mg (0.86 mmol) de **III** y 10 ml de etanol. Se disuelven previamente 337 mg de bicarbonato de sodio en 10 ml de agua y se adicionan al matraz. Se calienta a reflujo y 2 horas después se adiciona una solución de 166 mg de NaOH en 3 ml de agua, dejando 6 horas más el calentamiento. Se deja enfriar y se vierte en 200 ml de una solución de HCl. Se filtra el precipitado rojo que se forma, lavando con 50 ml de agua helada. Se seca al vacío y el sólido se coloca en un matraz bola de 100 ml, se adicionan 20 ml de AcOH y 1 ml de HCl, calentando a reflujo durante 2 horas. Se enfría y vierte en 150 ml de agua fría, guardándose en el refrigerador durante la noche. Al día siguiente se filtra y lava con 100 ml de agua fría. El producto obtenido es

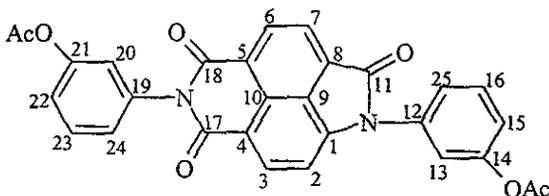
un sólido rojo IV, que funde arriba de los 300 °C y es soluble en DMSO. Rendimiento: 86.88 % (0.357 g). RMN ¹H (DMSO-*d*₆; 300 MHz) δ (ppm). 13.2 (s, 2H, COOH), 8.56 (s, 1H, H⁷), 8.38 (s, 1H, H³), 8.20 (s, 1H, H⁸), 8.10-7.90 (m, 4H, H¹³, H¹⁵, H²¹, H²³), 7.80-7.60 (m, 4H, H¹⁶, H¹⁷, H²⁴, H²⁵), 7.31 (s, 1H, H²). RMN ¹³C (DMSO-*d*₆; 75 MHz) δ (ppm). 166.7, 166.5, 166.0, 162.9 (C¹¹, C¹⁸, C¹⁹, 2 COOH), 143.5 (C¹), 136.5 (C¹²), 134.2, 131.4, 125.7 (C³, C⁷, C⁸), 133.8, 130.4, 130.0, 129.1, 128.6, 126.6 (C⁵, C¹³, C¹⁵, C¹⁶, C¹⁷, C²¹, C²³, C²⁴, C²⁵), 132.2, 128.9 (C¹⁴, C²²), 126.2, 124.6, 123.5 (C⁹, C⁶, C⁴), 116.8 (C¹⁰), 107.3 (C²). P.M. calc. Para C₂₇O₇N₂H₁₄, 478. Encontrado, M_t 478.

3.5 N,N'-Bis(3-hidroxifenil) - 1,4,5,8 - tetracarboxinaftalén-bisimida, V.



En un matraz bola de 100 ml se adicionan 2.05 g (7.64 mmol) del dianhidrido I, 3.52 g (32.25 mmol) de 3-aminofenol y 40 ml de p-dioxano como disolvente. Se calienta a reflujo durante 24 horas. Se deja enfriar y el producto se precipita adicionando la solución en 300 ml de una solución acuosa de HCl. Se filtra y lava varias veces con agua. Se seca al vacío y se obtiene finalmente un sólido verde amarillo V, que funde arriba de 300 °C. Rendimiento: 82.73 % (2.78 g). IR (KBr, *cm*⁻¹). 3426 (OH), 3076 (C-H arom.), 1713 y 1658 (C=O imida), 1606 y 1583 (C=C arom.), 1255 (C-N), 1190 (C-O éster). RMN ¹H (DMSO-*d*₆; 300 MHz) δ (ppm). 9.70 (s, 2H, OH), 8.70 (s, 4H, H⁶), 7.33 (t, 2H, H³, J=8.4 Hz), 6.95-6.80 (m, 6H, H², H⁶, H⁴). RMN ¹³C (DMSO-*d*₆; 75 MHz) δ (ppm). 162.8 (C⁷), 158.0 (C¹), 136.2 (C⁵), 130.4 (C⁹), 129.9 (C³), 126.4, 126.3 (C⁸, C¹⁰), 119.5 (C⁴), 116.1, 115.8 (C⁶, C²).

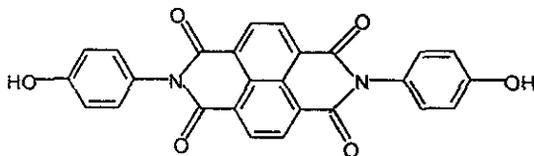
3.6 *N,N'*-Bis(3-acetoxifenil) -1- amino- 4,5,8 - tricarboxinaftalén-1,8 - lactam - 4,5 - imida, VI.



En un matraz bola de 100 ml se agregan 2.78 g (6.17 mmol) de V, 40 ml de DMSO y una solución de 9.6 g de KOH (171 mmol) en 50 ml de metanol, se agitan y mantienen en reflujo por 24 horas. Durante este tiempo se observa un cambio de coloración de un amarillo a una solución morada. Después de este tiempo, se enfría y se vierte en una solución de 100 ml de HCl y 300 ml de agua. Se coloca en el refrigerador y después de 2 horas se filtra el sólido rojo formado, lavando con 250 ml de agua y secando el compuesto al vacío. Éste se coloca en una mezcla de 100 ml de etanol y 15 ml de HCl concentrado, calentando a reflujo por 3 horas. El exceso de disolvente se elimina en un rotavapor. La reacción se vierte en agua y el sólido precipitado se filtra, se lava a pH neutro y se seca al vacío. El sólido seco se calienta a reflujo en 15 ml de Ac_2O y 15 ml de piridina por 4 horas. El producto se precipita en una solución acuosa de HCl, después se filtra y lava con agua hasta pH neutro, secando el sólido al vacío. El compuesto se separa por cromatografía en columna, eluyendo con cloroformo. Se obtienen hojuelas anaranjadas del compuesto VI, con p.f. 258-260 °C. Rendimiento: 37.7 % (1.18 g). IR (KBr , cm^{-1}). 3080 (C-H arom.), 1767 (C=O éster), 1713 y 1684 (C=O imida), 1660 (C=O lactama), 1597 (C=C arom.), 1238 y 1205 (C-O éster). RMN ^1H (CDCl_3 ; 300 MHz) δ (ppm). 8.70 (d, 1H, $J=7.5$ Hz, H^7), 8.46 (d, 1H, $J=7.5$ Hz, H^3), 8.32 (d, 1H, $J=7.5$ Hz, H^8),

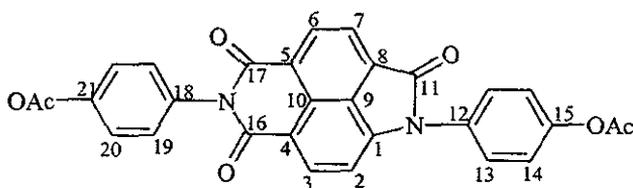
7.64-7.47 (m, 3H, H²², H²³, H²⁴), 7.40 (t, 1H, J=1.8 Hz, H²⁰), 7.30-7.15 (m, 5H, H², H¹³, H¹⁵, H¹⁶, H²⁵), 2.35 (s, 3H, CH₃, imida), 2.30 (s, 3H, CH₃, lactama). RMN ¹³C (CDCl₃; 75 MHz) δ (ppm). 169.1, 168.7 (2 CO acetilo), 166.1, 163.2 (C¹⁷, C¹⁸, C¹¹), 151.4, 151.3 (C²¹, C¹⁴), 144.1 (C¹²), 136.2 (C¹⁹), 134.9, 132.2, 126.2 (C³, C⁷, C⁸), 130.5, 129.8 (C²⁴, C²³), 129.4 (C⁵), 126.4, 125.2, 124.3 (C⁹, C⁶, C⁴), 122.7, 122.4, 122.0, 121.3, 119.0 (C²², C²⁰, C¹³, C¹⁵, C¹⁶, C²⁵), 117.1 (C¹⁰), 107.4 (C²), 21.17 (CH₃ acetilo). P.M. calc. para C₂₉O₇N₂H₁₈, 506. Encontrado, M⁺ 506.

3.7 N,N'-Bis(4-hidroxifenil)-1,4,5,8-tetracarboxinaftalén-bisimida, VII.



En un matraz bola de 100 ml se adicionan 2.04 g (7.6 mmol) del dianhidrido I y 4.2 g (38.48 mmol) del 4-aminofenol y 40 ml de p-dioxano como disolvente. Se calienta a reflujo durante 24 horas. Se deja enfriar. Se obtiene un sólido amarillo después de precipitar la solución en 300 ml de una solución acuosa de HCl, con la cual se agita durante 20 min. Se filtra y lava varias veces con agua. Se seca al vacío y se obtiene finalmente un sólido gris-café VII, que funde arriba de 300 °C. Rendimiento: 79.6 % (2.74 g). IR (KBr, cm⁻¹). 3277 (OH), 1716 y 1668 (C=O imida), 1601 (C=C arom.), 1251 (C-N). RMN ¹H (DMSO-d₆; 300 MHz) δ (ppm). 9.70 (s, 2H, OH), 8.65 (s, 4H, H³). 7.25 (d, 4H J=8.7 Hz, H²). RMN ¹³C (DMSO-d₆; 75 MHz) δ (ppm). 163.8 (C⁵). 157.9 (C¹), 131.5 (C⁷, C⁴), 129.4 (C³), 127.2, 126.7 (C⁸, C⁶), 115.9 (C²).

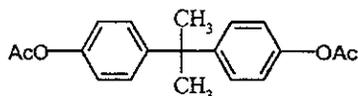
3.8 *N,N'*- Bis(4-acetoxifenil) -1-amino- 4,5,8 - tricarboxinaftalén -1,8-lactam- 4,5 - imida, VIII.



En un matraz bola de 100 ml se agregan 2.05 g (4.55 mmol) de VII, 35 ml de DMSO y una solución de 9.0 g de KOH (160 mmol) en 45 ml de metanol, se agitan y mantienen en reflujo por 24 horas. Durante este tiempo se observa un cambio de coloración en la solución, de grisáceo a morado. Transcurrido el tiempo, se enfría y se vierte en una solución de 100 ml de HCl y 300 ml de agua. Se coloca en el refrigerador y después de 2 horas se filtra el sólido rojo obtenido, lavando con 250 ml de agua y secando el compuesto al vacío. Éste se coloca en una mezcla de 150 ml de etanol y 20 ml de HCl concentrado, calentando a reflujo por 5 horas. El exceso de disolvente se elimina a rotavapor. La reacción se digiere en agua y el sólido formado se filtra, se lava a pH neutro y se seca al vacío. El sólido seco se calienta a reflujo en 15 ml de Ac₂O y 15 ml de piridina, por 4 horas. El producto se precipita en una solución acuosa de HCl, después se filtra y se lava con agua hasta pH neutro, secando el sólido al vacío. El compuesto se separa por cromatografía en columna, eluyendo con cloroformo. Se obtiene un sólido naranja VIII, con p.f. 302-303 °C. Rendimiento: 31.3 % (0.718 g). IR (KBr, cm⁻¹). 3080 (C-H arom.), 2930 (C-H alifático), 1751 (C=O éster), 1709 y 1676 (C=O imida), 1662 (C=O lactama), 1510 (C=C arom.), 1226 (C-O éster). RMN ¹H (DMSO-d₆; 300 MHz) δ (ppm). 8.59 (d, 1H, J=7.5 Hz, H⁷), 8.41 (d, 1H, J=7.5 Hz, H⁸), 8.37 (d, 1H, J=7.5 Hz, H³), 7.71 (d, 2H, J=9.0 Hz, H¹⁹), 7.46-7.39 (t, 4H, J= 8.4 Hz, H²⁰, H¹³), 7.35-7.25 (m, 3H, H¹⁴, H²), 2.32 (s, 6H, CH₃). RMN ¹³C (DMSO-d₆; 75 MHz) δ (ppm). 169.3, 176.4 (2 CO

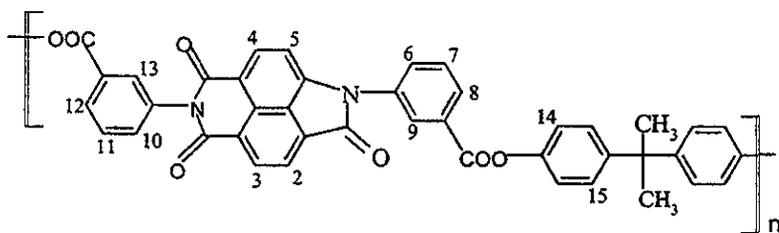
acetilo), 163.3, 163.2 (C¹¹, C¹⁶, C¹⁷), 150.4, 150.0 (C¹⁵, C²¹), 144.1 (C¹²), 133.8 (C¹⁸), 134.6, 131.8, 126.0 (C⁷, C⁸, C³), 129.2 (C⁵), 130.9, 127.4, 122.3, 122.4 (C¹³, C¹⁴, C¹⁹, C²⁰), 126.5, 124.9, 122.8 (C⁴, C⁶, C⁹), 117.0 (C¹⁰), 107.6 (C²), 21.1 (2 CH₃ acetilo). P.M. calc. para C₂₉O₇N₂H₁₈, 506. Encontrado, M⁺ 506.

3.9 2,2- Di (4-acetoxifenil)propano, IX.



En un matraz bola de 100 ml se agregan 5.126 g de bisfenol A (2,2- Di (4-acetoxifenil)propano) 15 ml de piridina y 15 ml de Ac₂O. Se calienta a reflujo durante 3 horas. Se deja enfriar y se obtiene un sólido amarillo claro **IX**. Este sólido se recristaliza de etanol. Son cristales blancos, con p. f. 75 °C (reportado 75 °C²⁶). Rendimiento: 82.06 % (5.749 g).

3.10 Polímero X

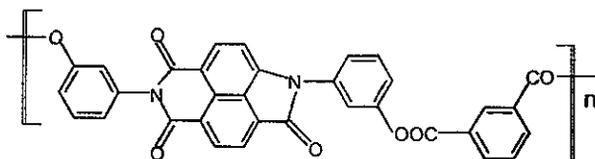


En un tubo de ensayo se adicionan 322 mg (0.67 mmol) del monómero IV, 213 mg (0.67 mmol) de IX y 1 mg de Ti(i-PrO)₄, que se mezclan manualmente. El tubo, que está

conectado a una corriente de nitrógeno, se coloca en un baño de afección de metal de Wood, que se encuentra aproximadamente a 250 °C. Se continúa calentando y alrededor de los 340-345 °C se desprende un vapor de olor picante, que muestra pH ácido en papel indicador y se identifica como AcOH por su olor característico. Cuando se alcanzan los 350-360 °C la mezcla empieza a fundir, formando un sólido negro, muy viscoso. El diacetato se ha volatilizado y queda adherido a las paredes superiores del tubo, por lo que se adiciona un exceso del 25% (50 mg) de éste. Se deja reaccionar durante 35 minutos más, después de lo cual se saca del baño de metal y se deja enfriar. Posteriormente, se conecta al vacío de la bomba y se vuelve a calentar en el baño que mantiene una temperatura de 350-360°C. Después de 20 minutos se quita el vacío, el tubo se deja enfriar y se lava con 15 ml de acetona. Se adicionan 20 ml de cloroformo y se deja en reposo hasta el día siguiente. La solución obtenida se filtra y se concentra hasta aproximadamente 1/3 de su volumen original. Al líquido resultante se le adiciona muy lentamente una solución de 50 ml de metanol y 3 gotas de HCl (para precipitar), dejando en agitación durante 30 minutos. Finalmente el sólido se filtra y se lava con metanol, secando al vacío. Rendimiento: 0.106 g (67 %). El polímero es un sólido amarillo X, soluble en CHCl₃. IR (KBr, cm⁻¹). 3072 (C-H arom.), 2968 (C-H alifático), 1738 (C=O éster), 1716 y 1686 (C=O imida), 1660 (C=O lactama), 1591 (C=C arom.), 1385 y 1363 (CH₃ sim.), 1207 (C-O éster). RMN ¹H (CDCl₃; 300 MHz) δ (ppm). 8.70 (d, 1H, J= 7.5 Hz, H⁴), 8.5 (d, 1H, J=7.5 Hz, H³), 8.4 (s, 1H, H⁵), 8.3 (m, 4H, H⁸, H⁹, H¹², H¹³), 7.7 (m, 4H, H⁶, H⁷, H¹⁰, H¹¹), 7.3 (m, 2H, H¹⁵, H²), 7.2 (m, 1H. H¹⁴), 1.3 (s, 3H, CH₃). RMN ¹³C (CDCl₃; 75 MHz) δ (ppm). 166.2, 164.2, 164.1, 163.3 (C¹¹, C¹⁸, C¹⁹, 2CO éster), 148.6, 148.3, 148.0 (C²⁸, C³¹), 144.1 (C¹), 135.8 (C¹²), 135.0 (C²⁰), 134.5 (C¹⁶), 134.1 (C³), 132.3 (C¹³), 131.5 (C⁷), 131.1 (C¹⁵), 130.7, 130.5, 130.2 (C²², C¹⁴, C¹⁷), 129.8 (C⁸), 129.8, 129.4 (C²⁴), 128.0 (C²⁵), 127.9, 127.0 (C⁹, C⁶, C⁴), 126.3, 126.0 (C³⁰, C³²), 125.3 (C²¹), 124.3 (C²³), 120.9 (C²⁹, C³³), 177.1 (C⁵), 114.7 (C¹⁰), 107.2 (C²), 30.95 (2 CH₃), 21.13 (C cuat.).

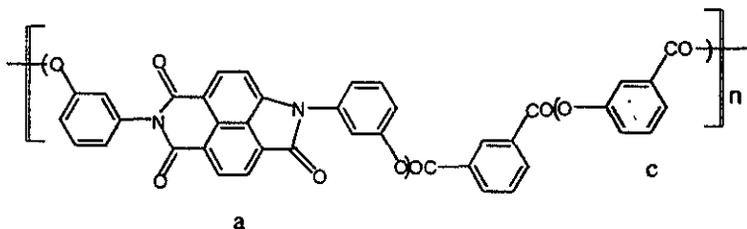
El método descrito anteriormente, se utilizó en la preparación de todos los polímeros.

3.11 Polímero XI.



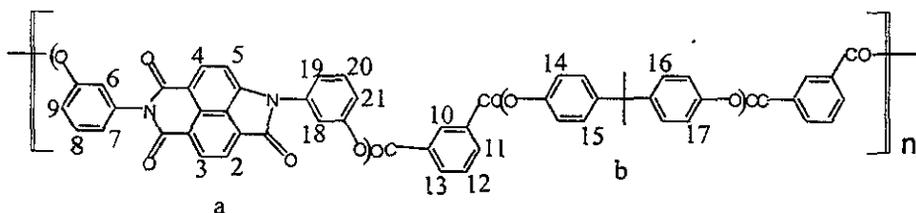
En el tubo de ensayo se mezclan 252 mg (0.49 mmol) del monómero VI, 82 mg (0.49 mmol) del ácido isoftálico y aproximadamente 1 mg de $Ti(i-PrO)_4$ como catalizador. Se calienta a 300 °C y se le hace pasar una corriente de nitrógeno durante 10 minutos. Se conecta a la bomba de vacío y se aumenta el calentamiento a 350 °C manteniendo por 15 minutos más. Se deja enfriar. El sólido granular (color café marrón) obtenido XI, no es soluble. Rendimiento: 0.218 g (61%). IR (*KBr*, cm^{-1}). 3078 (C-H arom.), 1714 y 1684 (C=O imida), 1657 (C=O lactama), 1599 (C=C arom.), 1203 (C-O éster).

3.12 Polímero XII.



En un tubo de ensayo se colocan 250 mg (0.49 mmol) del monómero VI, 90 mg (0.49 mmol) del ácido m-acetoxibenzoico, 82 mg (0.49 mmol) del ácido isoftálico y 1 mg de $Ti(i-PrO)_4$. Se calienta a 250 °C, se conecta a una corriente de nitrógeno durante 10 minutos. Se conecta a la bomba de vacío y se aumenta el calentamiento a 350 °C por 20 minutos. Se deja enfriar. El sólido obtenido XII es un sólido granular, de aspecto vidrioso color café oscuro, soluble en una mezcla cloroformo/fenol (50:50). Rendimiento: 0.220 g (88%). IR (KBr , cm^{-1}). 3072 (C-H arom.), 1740 y 1682 (C=O imida), 1655 (C=O lactama), 1595 (C=C arom.), 1205 (C-O éster).

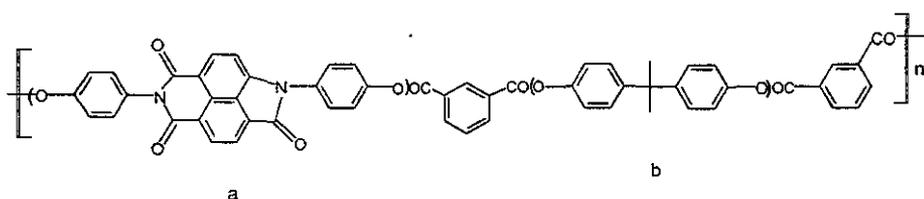
3.13 Polímero XIII



En un tubo de ensayo se adicionan 250 mg (0.49 mmol) del monómero VI, 154 mg (0.49 mmol) de IX, 164 mg (0.98 mmol) del ácido isoftálico y 1 mg de $Ti(i-PrO)_4$. Se calienta a 300 °C haciendo pasar una corriente de nitrógeno durante 10 minutos. Se conecta a la bomba de vacío y se aumenta el calentamiento hasta los 360 °C, manteniendo por 20 minutos. Se deja enfriar y se le adicionan 20 ml de cloroformo, dejando en reposo hasta el día siguiente. Se concentra la solución y se precipita de metanol. El sólido se lava con un poco de metanol y se seca al vacío. Es un polvo amarillo XIII, soluble en $CHCl_3$. Rendimiento: 0.169 g (67%). IR (KBr , cm^{-1}). 3097 y 3052 (C-H arom.), 2970 (C-H alifático), 1740 y 1684 (C=O imida), 1663 (C=O lactama), 1604 (C=C arom.), 1207 (C-O éster). RMN 1H ($CDCl_3$; 300 MHz) δ (ppm). 9.002 (s, 1H,

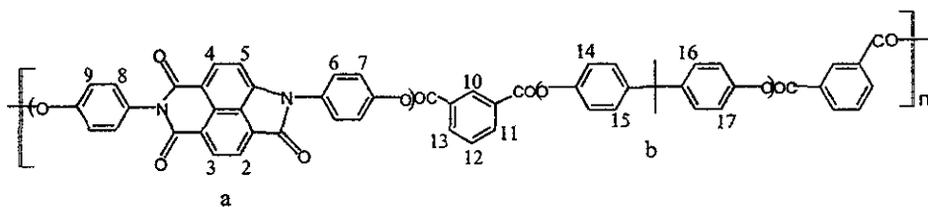
H¹⁰), 8.85 (s, 1H, H³), 8.62 (s, 1H, H⁴), 8.44 (d, 2H, J= 7.5 Hz, H¹¹, H¹³), 8.3 (s, 1H, H⁵), 7.65-7.57 (m, 4H, H⁷, H⁸, H⁹, H¹²), 7.32-7.28 (m, 7H, H⁶, H¹⁵, H¹⁶, H¹⁸, H¹⁹, H²⁰, H²¹), 7.18 (d, 2H, J= 9.0 Hz), H¹⁴, H²), 1.73 (s, 6H, 2 CH₃). RMN ¹³C (CDCl₃; 75 MHz) δ (ppm). 166.0, 164.2, 163.0 (C¹¹, C¹⁷, C¹⁸, CO éster), 151.2 (C¹⁴, C²¹), 148.6 (C³⁵), 148.16 (C³²), 143.9 (C¹, C¹²), 136.3 (C²⁸, C²⁶), 134.8 (C³, C¹⁹), 132.18 (C²⁹, C³¹), 131.7 (C⁷), 130.5 (C²³), 130.3 (C¹⁶), 129.9 (C⁵), 129.0 (C³⁰, C²⁷), 127.9 (C⁹), 127.7 (C⁸), 126.5 (C³⁴), 125.8 (C⁶), 124.1 (C⁴), 122.9 (C²⁰), 122.4 (C²²), 121.9 (C³³), 120.9 (C²⁴), 118.9 (C²⁵), 117.0 (C¹⁰), 107.5 (C²), 30.9 (CH₃), 21.13 (C cuat.).

3.14 Polímero XIV.



En un tubo de ensayo se colocan 250 mg (0.49 mmol) del monómero VIII, 155 mg (0.49 mmol) de IX, 163 mg (0.98 mmol) del ácido isoftálico y 1 mg de Ti(i-PrO)₄. Se calienta a 300 °C ; se hace pasar a una corriente de nitrógeno durante 15 minutos. Se conecta a la bomba de vacío y se aumenta el calentamiento a 400 °C por 20 minutos. Se deja enfriar. El sólido granular obtenido (color café rojizo) XIV, no es soluble. Rendimiento: 0.198 g (79 %). IR (KBr, cm⁻¹). 3078 (C-H arom.), 2968 (C-H alifático), 1740 (C=O éster), 1713 y 1678 (C=O imida), 1658 (C=O lactama), 1604 (C=C arom.), 1199 (C-O éster).

3.16 Polímero XVI.



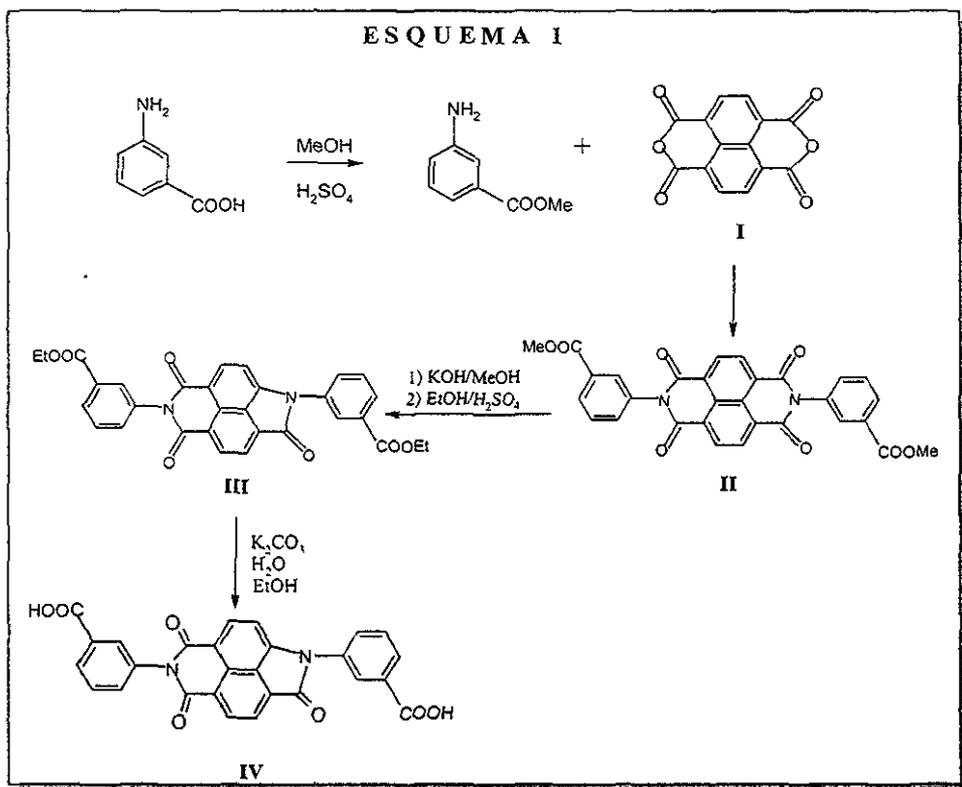
En un tubo de ensayo se agregan 250 mg (0.49 mmol) del monómero VIII, 462 mg (1.48 mmol) de IX, 327 mg (1.96 mmol) del ácido isoftálico y 1 mg de $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$. Se calienta a 330 °C haciendo pasar una corriente de nitrógeno durante 40 minutos. Se conecta a la bomba de vacío y se aumenta el calentamiento hasta los 360 °C manteniendo por 30 minutos. Se deja enfriar y se le adicionan 20 ml de cloroformo, dejando en reposo hasta el día siguiente. Se concentra la solución y se precipita de metanol. El sólido se lava con un poco de metanol y se seca al vacío. Es un polvo fino de color amarillónaranja XVI, soluble en CHCl_3 . Rendimiento: 0.154 g (61%). IR (KBr , cm^{-1}). 3082 (C-H arom.), 2968 (C-H alifático), 1741 y 1684 (C=O), 1604 (C=C arom.), 1199 (C-O éster). RMN ^1H (CDCl_3 ; 300 MHz) δ (ppm). 9.01 (s, 1H, H^{10}), 8.72 (m, 1H, H^4), 8.45 (m, 4H, H^5 , H^3 , H^{11} , H^{13}), 7.7 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz, H^{12} , H^8), 7.502 (m, 2H, H^6 , H^9), 7.35-7.32 (m, 2H, H^2 , H^7), 7.27 (d, 2H, $J = 5.1$ Hz, H^{15} , H^{16}), 7.19-7.16 (m, 2H, H^{14} , H^{17}), 1.74 (s, 6H, 2 CH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 75 MHz) δ (ppm). 164.3 (C^{11} , C^{13} , C^{12} , CO éster), 148.6 (C^{17} , C^{21}), 148.2 (C^{28} , C^{27} , C^{18} , C^1), 134.9 (C^{31} , C^{25} , C^{14} , C^6), 131.7 (C^{24} , C^{22} , C^7), 130.3 (C^{15}), 129.0 (C^{26} , C^{23} , C^9), 128.0 (C^{16}), 126.8 (C^{30} , C^4 , C^3), 123.1 (C^5), 122.5 (C^{19} , C^{20}), 121.0 (C^{29} , C^8 , C^{10}), 107.6 (C^2), 31.4 (CH_3).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SÍNTESIS DE MONÓMEROS Y POLÍMEROS

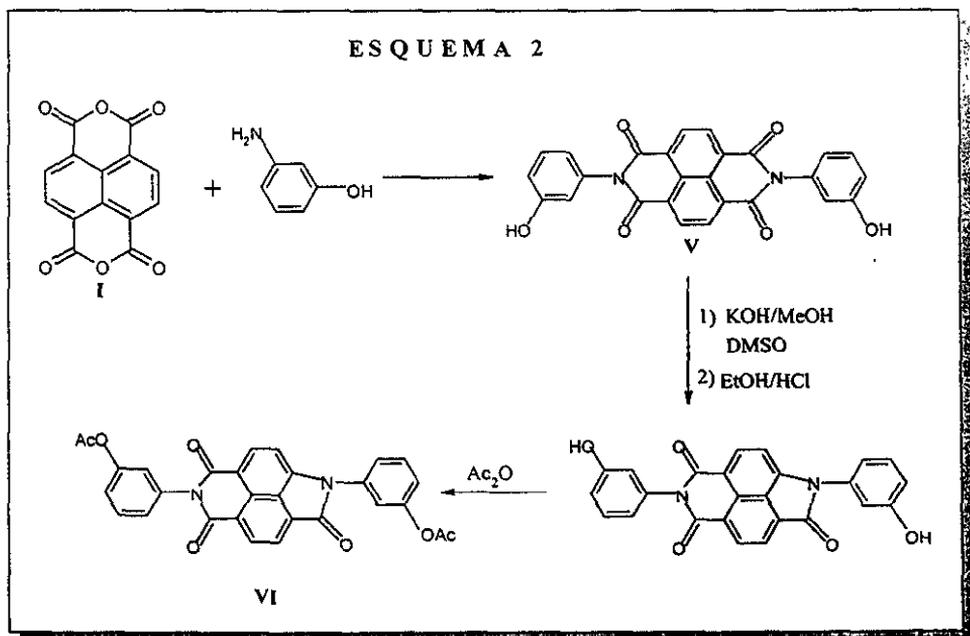
En la síntesis de los monómeros se hace uso de la reacción de contracción de anillo en bisimidas, la cual es una ruta hacia lactamimididas naftalénicas. La ruta sintética del monómero IV se muestra en el esquema 1.



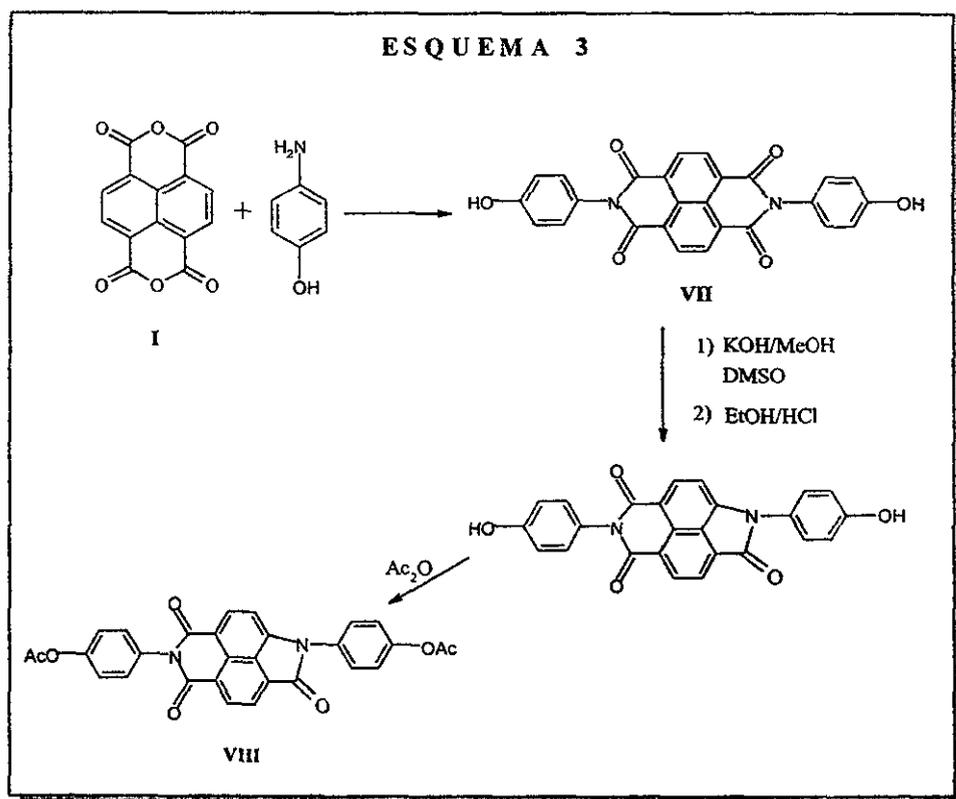
La materia prima es el ácido -3-aminobenzoico, el cual se esterificó en presencia de metanol y H₂SO₄, éste se hizo reaccionar con el dianhidrido I a alta temperatura (170 °C), debido principalmente a la baja reactividad del grupo amino en el aminoéster, empleando 1,2-diclorobenceno como disolvente por un tiempo de 24 horas, lo cual

proporcione la bisimida **II**, con un rendimiento del 94.36%. La contracción de anillo se llevó a cabo en una solución metanólica de KOH y DMSO como co-disolvente, calentando a reflujo durante 5 horas, seguido por el cierre del anillo en un medio de etanol y H₂SO₄. El monómero se obtiene por la hidrólisis básica del éster dietílico **III**, lo que dió como resultado el diácido.

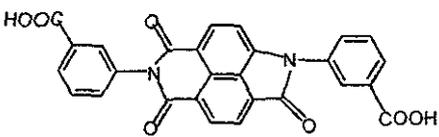
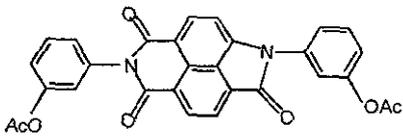
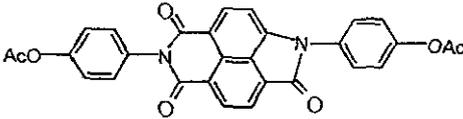
La ruta para la síntesis del monómero **VI** se muestra en el esquema 2. Éste es generado a partir del dianhidrido **I** y el *m*-aminofenol calentando a reflujo, utilizando *p*-Dioxano como disolvente. La bisimida resultante se convirtió a la lactamaimida bajo las condiciones descritas para el monómero **IV**, en este caso se empleó HCl tal como lo describe la literatura ¹³. Esta lactamaimida no fué aislada y caracterizada, debido a las extremas dificultades en su purificación y separación de los materiales de partida, por lo que el producto crudo se acetilo empleando Ac₂O y el monómero se purifico por cromatografía en columna.



La ruta de síntesis del monómero VIII se muestra en el esquema 3. Una vez obtenido el monómero VI, se preparó bajo la misma secuencia el monómero con el sustituyente en la posición *para*, empleando como material de partida en este caso, el *p*-aminofenol.



En el siguiente cuadro se resumen los rendimientos obtenidos para los monómeros sintetizados, así como sus puntos de fusión.

	Rendimientos	P. f.
	IV	58 % > 300 °C
	VI	37 % 260 °C
	VIII	38 % 303 °C

Los polímeros se sintetizan por una reacción' de transesterificación a altas temperaturas para dar la formación de enlaces éster. Es una reacción de condensación entre un diácido y un diéster, en nuestros monómeros dos de ellos poseen el grupo éster y se hicieron reaccionar con ácidos y en el caso del primer monómero que es un diácido se hizo reaccionar con un diacetato.

La síntesis del polímero X se muestra en el esquema 4. Se preparó a partir del monómero IV y el diacetato de bisfenol A por transesterificación a alta temperatura en fusión, empleando un baño de metal (aleación de Wood) para alcanzar la temperatura deseada, que fluctúa entre los 300° y 400 °C (el monómero tiene un p. f. arriba de los 300 °C y se requiere que pase al estado líquido para que se lleve a cabo la reacción de policondensación). Se obtuvo un polímero soluble en cloroformo, como se muestra en la Tabla 5. Todos los polímeros se sintetizarón empleando este método.

ESQUEMA 4

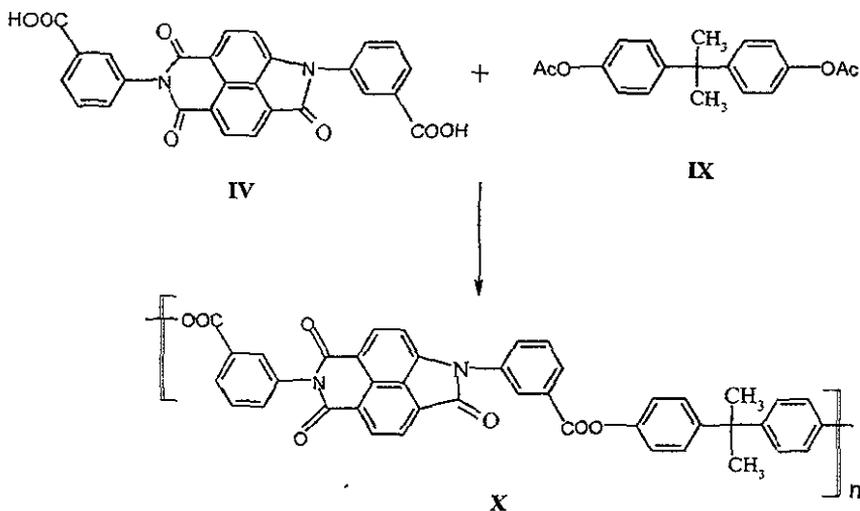


Tabla 5. Resultados de la policondensación. Proporciones molares de las unidades constitutivas del polímero X y se muestra el medio en que es soluble.

Polímero	Monómero IV (mmol)	DABEA (mmol)	Solubilidad (disolvente)
X	1	1	CHCl ₃

Del monómero VI, se obtuvieron 3 polímeros. El polímero XI se prepara por reacción del monómero y el ácido isoftálico, pero no presenta solubilidad en disolventes como cloroformo, debido a su estructura totalmente aromática, por lo que se emplea el ácido *m*-acetoxibenzoico como co-monómero, lo cual aumentará el número de enlaces sencillos y hará que la cadena polimérica sea más flexible y el polímero más soluble. Esto

se explica debido a que entre más flexible sea una molécula podrá adoptar un mayor número de conformaciones, lo que le permite ser más soluble que un sistema rígido. Esto se observa en el polímero **XII**, que presenta solubilidad en un medio CHCl_3 : fenol en una proporción 50 : 50. Para mejorar la propiedad buscada, se cambia el co-monómero por el diacetato de bisfenol A, el cual tiene mayor número de enlaces sencillos y enlaces sp^3 por unidad, obteniéndose el polímero **XIII** (Tabla 6), el cual tiene muy buena solubilidad en cloroformo.

Tabla 6. Resultados de la policondensación del monómero VI. Proporciones molares de sus unidades constitutivas.

Polímero	Monómero VI (mmol)	Ácido isoftálico (mmol)	Ácido m-aceto- benzoico (mmol)	DABFA (mmol)	Solubilidad (disolvente)
XI	1	1	—	—	No soluble
XII	1	1	1	—	CHCl_3 /Fenol
XIII	1	2	—	1	CHCl_3

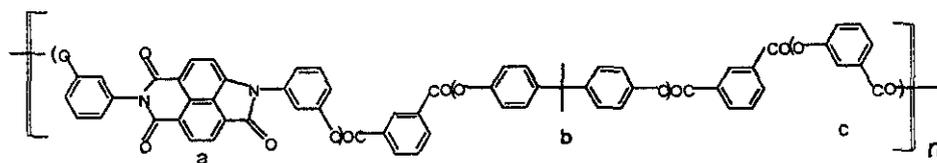


Figura 9. Estructura base de los polímeros derivados del monómero VI. La unidad no indicada corresponde al ácido isoftálico ; a) unidad lactamaimida, b) unidad de bisfenol A, c) unidad proveniente del ácido *m*-acetoxibenzoico.

Del monómero **VIII** se obtienen 3 polímeros. Dado que la proporción final 1 : 2 : 1 en el polímero **XIII** dio un producto con buena solubilidad, se utilizó esta misma

proporción para preparar el polímero XIV, pero éste no resultó soluble. Por lo cual se aumentó la proporción del diacetato de bisfenol A y del ácido isoftálico, con lo que se consigue un aumento en la solubilidad de los productos, como puede observarse en los polímeros XV y XVI (tabla 7). Este incremento en la solubilidad se debe principalmente al correspondiente aumento de enlaces sencillos, como una consecuencia del incremento de fragmentos más pequeños como parte de la cadena. La secuencia de distribuciones al azar cabeza-cabeza, cabeza-cola, cola-cabeza y cola-cola también contribuyen a su solubilidad y naturaleza amorfa.

El primer polímero no resulta soluble probablemente debido a una mayor simetría en la cadena como resultado de la sustitución en *para* del anillo aromático unido a nitrógeno^{14,24}, en comparación con la sustitución *meta* de los polímeros derivados del monómero VI.

Tabla 7. Proporciones molares de las unidades constitutivas de los polímeros derivados del monómero VIII.

Polímero	Monómero VIII (mmol)	Acido Isoftálico (mmol)	DABFA (mmol)	Solubilidad (disolvente)
XIV	1	2	1	No soluble
XV	1	3	2	CHCl ₃
XVI	1	4	3	CHCl ₃

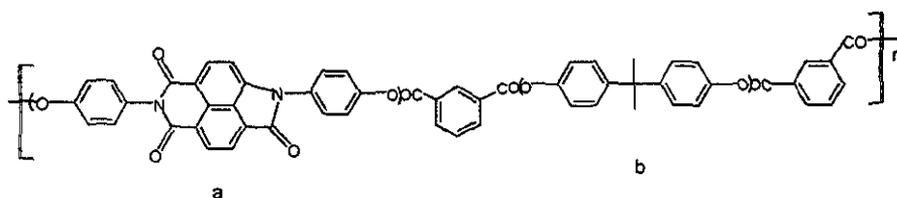


Figura 10. Estructura base de los polímeros derivados del monómero VIII. La unidad no indicada corresponde al ácido isoftálico ; a) unidad lactamaimida, b) unidad de bisfenol A.

4.2 ESPECTROS DE ABSORCIÓN, EMISIÓN Y EXCITACIÓN.

Se obtuvieron sus espectros de emisión y absorción cuando resultaron solubles en cloroformo, y como se observa (tabla 8) los valores no fluctúan demasiado. El primer valor corresponde al polímero X derivado del monómero IV, el polímero XIII es derivado del monómero VI y los últimos se derivan del monómero VIII. La diferencia entre los monómeros VI y VIII es la posición de sustitución del anillo aromático unido a nitrógeno de la lactamaimida y el monómero IV tiene la misma sustitución que el monómero VI (posición *meta*). Dado que los valores para todos los polímeros son muy similares nos hace suponer en principio, que la posición de los sustituyentes en el anillo aromático unido a nitrógeno no tienen mucha influencia sobre el desplazamiento de las bandas de absorción y emisión.

Así, los polímeros derivados del monómero sustituido en la posición *para* (XV y XVI) presentan una banda de absorción máxima entre 438-439 nm, mientras que el sustituido en la posición *meta* produce un polímero cuya absorción máxima está localizada a 430-432 nm. Asimismo el polímero X derivado de un monómero sustituido en *meta* presenta absorción en 436 nm, por lo que, la localización de los picos de $\lambda_{\text{máx}}$ son ligeramente afectados por los sustituyentes en los anillos bencénicos.

Tabla 8. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) y λ_{em} (nm) para las polilactamaimidas aromáticas X (derivado del monómero IV), XIII (derivado del monómero VI), XV y XVI (derivadas del monómero VIII).

Polímero	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)
X	436	400	601
XIII	432	400	575
XV	438	400	602
XVI	439	400	605

Todos los polímeros muestran absorciones desplazadas hacia el rojo en la región del visible, lo que explica el que todos presenten colores que van del naranja al rojo. Esto a su vez es atribuible a la transferencia de carga intramolecular de la unidad lactamaimida (del donador lactama al aceptor imida). Las transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ son las responsables de las absorciones hacia esta región del visible y los valores son muy parecidos a los obtenidos en las polilactamaimidas sintetizadas con anterioridad ¹⁴. La figura 10 muestra una comparación de los espectros de absorción para el monómero y polímero. La absorción en ambos casos es muy similar, con lo que se concluye que, la unidad lactamaimida es responsable de las transiciones electrónicas que dan origen a tal absorción.

Otra similitud importante es la banda de 400 nm en los espectros de excitación de todos los polímeros y la presencia de unas débiles bandas de emisión con grandes coeficientes de Stokes ²¹ característicos de lactamaimida ¹³ en el intervalo de 580 a 600 nm. Estos grandes coeficientes de Stokes son atribuibles al sistema de transferencia de carga intramolecular que se tiene.

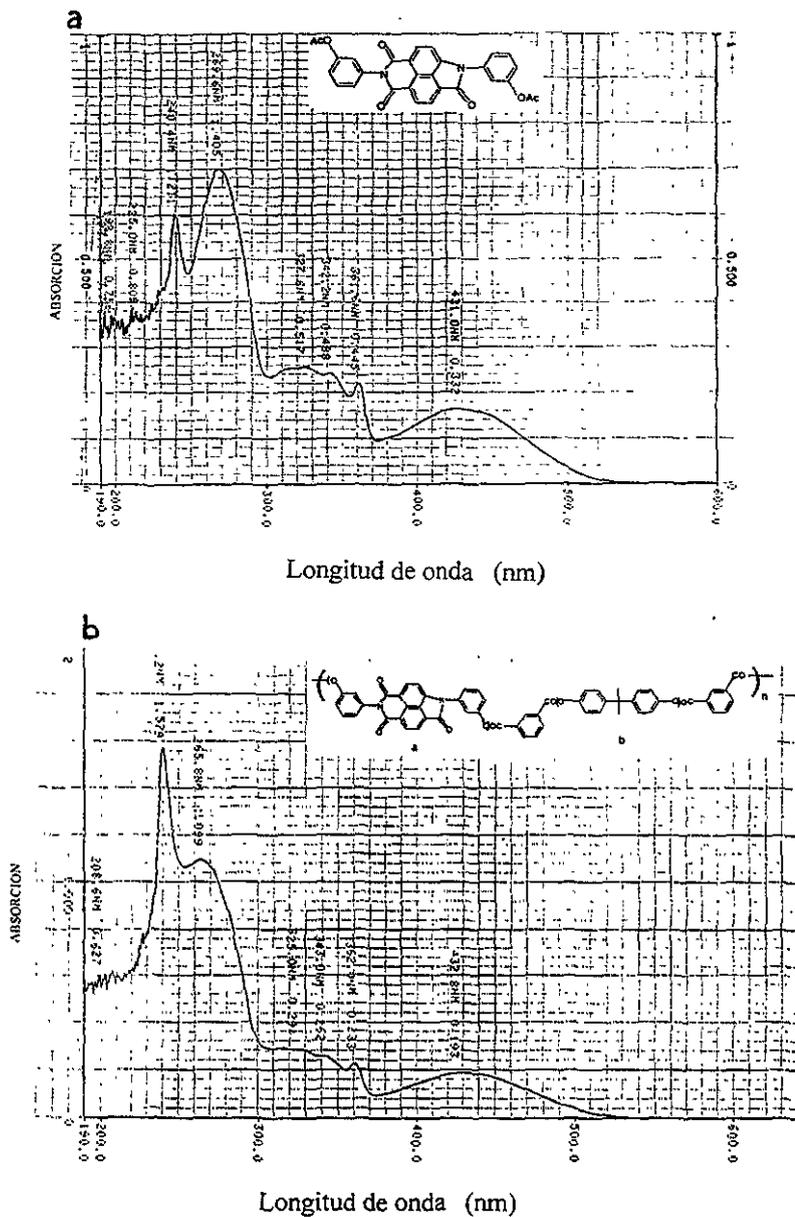


Figura 11. Comparación de los espectros de absorción para: a) monómero VI y b) su polímero XIII.

En comparación, las polilactamaimidas conectadas a sustituyentes alifáticos muestran una muy fuerte emisión¹⁴, lo cual no se observa en los polímeros sintetizados en este trabajo. Se ha encontrado que la fuerte disminución en la fluorescencia por el mecanismo Loose-Bolt²²⁻²³ se da en lactamaimidas con sustituyentes aromáticos en los átomos de nitrógeno¹³, lo cual puede explicar la baja intensidad en la fluorescencia de los polímeros sintetizados.

4.3 ESPECTROS DE IR, RMN-H¹

Se obtienen los espectros de I.R. de todos los compuestos y polímeros sintetizados. A continuación se comparan las principales señales de las bisimidas con respecto al dianhidrido de partida, y las de lactamaimidas comparadas a sus bisimidas precursoras.

En la tabla 9, se comparan las bandas para el dianhidrido I y la bisimida II. Podemos encontrar que para la bisimida, la señal de 1780-1790 cm⁻¹ característica de C=O de anhídrido desaparece y aparecen señales a 1711 y 1678 cm⁻¹ que corresponden a C=O de imida, una señal a 1732 cm⁻¹ (C=O de éster). además de una señal a 2957 cm⁻¹ de C-H alifático. La figura 12 muestra una parte del espectro de I.R. de los espectros.

Tabla 9. Comparación de señales características del dianhidrido (materia prima) y la bisimida II.

Dianhidrido		Bisimida II	
Señales	λ (cm ⁻¹)	Señales	λ (cm ⁻¹)
C-H arom.	3078	C-H arom.	3078
C=O anh.	1760-1790	C=O imida	1711 y 1678
		C=O éster	1732
		C-H al.	2957

arom.= aromático ; anh.= anhídrido ; al. = alifático

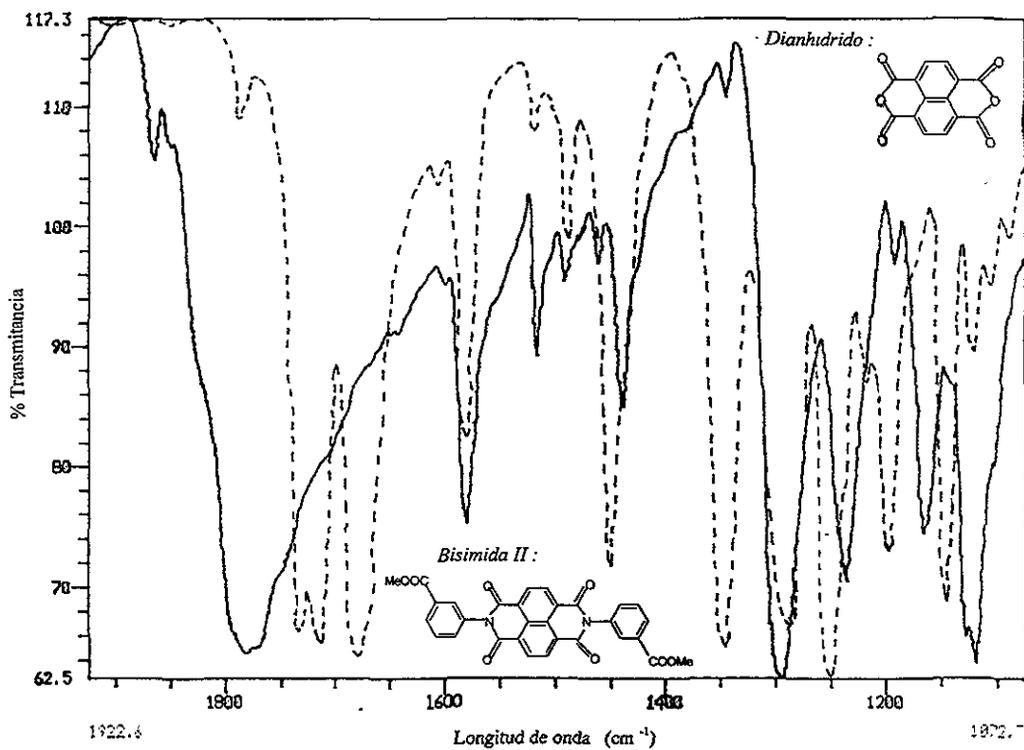


Figura 12. Espectros de I.R. del dianhidrido I (línea continua) y la bisimida II (línea discontinua).

Para la bisimida V, se tiene un caso similar, donde la señal de C=O del anhídrido desaparece y las señales de C=O se desplazan hacia 1713 y 1658 cm⁻¹ para C=O de imida (tabla 10). En este caso se presenta además una señal ancha en 3426 cm⁻¹ que corresponde al OH. La figura 13 muestra la superposición de los espectros.

Tabla 10. Comparación de las señales de I.R. para la materia prima (dianhidrido) y el producto de reacción (bisimida V).

Dianhidrido		Bisimida (V)	
Señales	λ (cm ⁻¹)	Señales	λ (cm ⁻¹)
C-H arom.	3078	C-H arom.	3076
C=O anh.	1760-1790	C=O imida	1713 y 1658
		OH	3426

arom.= aromático ; anh.= anhídrido

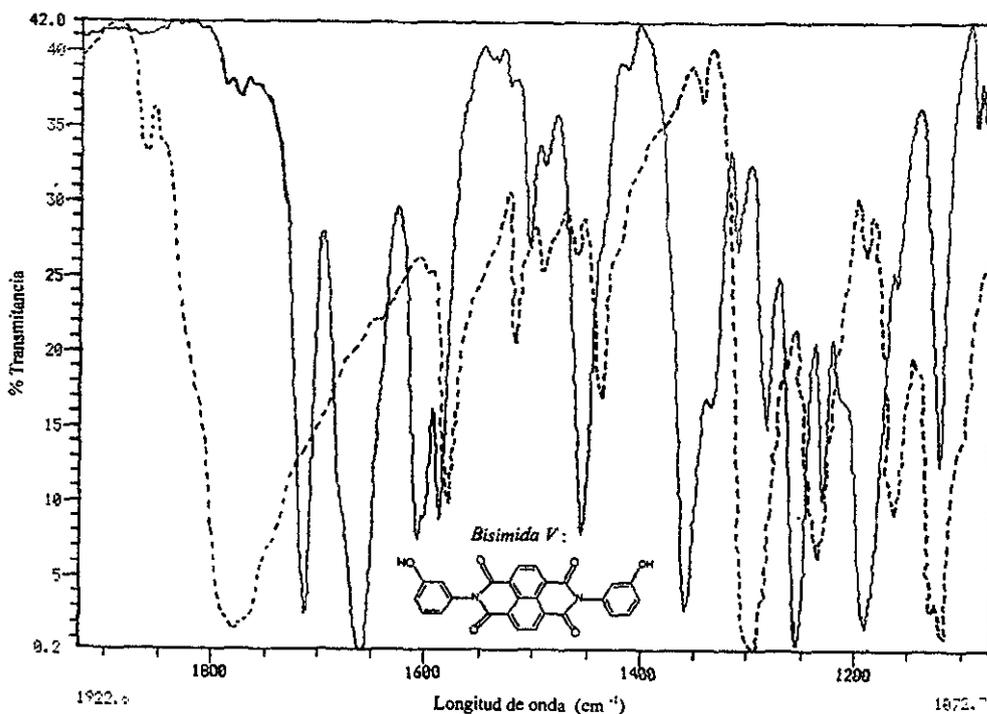


Figura 13. Espectros de I.R. del dianhidrido I (línea discontinua) y la bisimida V (línea continua).

Lo anterior es aplicable a la bisimida VII, por lo que no se hace necesario mostrarla. Su espectro de I.R. correspondiente se encuentra en el capítulo 6.

Cuando se forma la lactamaimida a partir de la bisimida, ocurre una contracción del anillo. En el caso de la lactamaimida derivada de la bisimida II, hay además un cambio de grupo final metilo por un etilo, lo cual debe observarse en su espectro de I.R. (tabla 11). Así, podemos encontrar que además de las señales de C=O imida en ambos casos, la bisimida presenta un C=O a 1732 cm^{-1} correspondiente a éster y en la lactamaimida aparecen señales a $1660\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ que pueden ser atribuidas al C=O de una lactama. La figura 14 muestra una parte de estos espectros.

Tabla 11. Comparación de las señales de I.R. características para la lactamaimida (III) obtenida después de la reacción de contracción de anillo en la bisimida (II).

Bisimida (II)		Lactamaimida (III)	
Señales	$\lambda\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Señales	$\lambda\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
C-H arom.	3078	C-H arom.	3088
C-H al.	2957	C-H al.	2984
C=O imida	1711, 1678	C=O imida	1712 - 1780
C=O éster	1732	C=O lactama	1660 - 1690

arom.= aromático ; al. = alifático

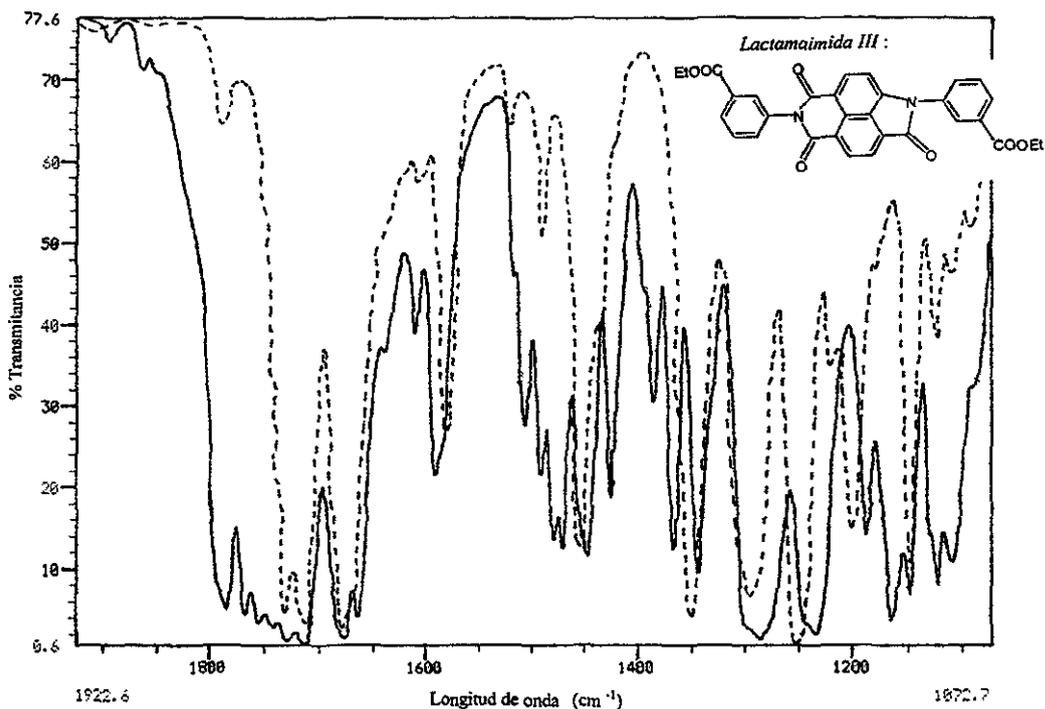


Figura 14. Espectros de I.R. de la bisimida II (línea discontinua) y la lactamaimida III (línea continua).

Para la lactamaimida derivada de la bisimida V, además del cambio en la estructura de imida a lactama, hay la formación de un enlace éster y la desaparición del grupo OH. De los valores de la tabla 12, se encuentra que la señal de OH efectivamente desapareció y aparece una señal a 2910 cm⁻¹ de C-H alifático que debe corresponder a la presencia del CH₃ del éster, además de una señal a 17167 y 1660 cm⁻¹ atribuidas a C=O éster y C=O lactama para la lactamaimida. La figura 15 muestra una parte de los espectros de la bisimida y la lactamaimida.

Tabla 12. Comparación de las señales de I.R. características para la lactamaimida (IV) obtenida después de la reacción de contracción de anillo en la bisimida (V).

Bisimida (V)		Lactamaimida (IV)	
Señales	λ (cm^{-1})	Señales	λ (cm^{-1})
C-H arom.	3076	C-H arom.	3080
OH	3426	C-H al.	2910
		C=O éster	1767
C=O imida	1713 y 1658	C=O imida	1713, 1684
		C=O lactama	1660

arom. = aromático ; al. = alifático

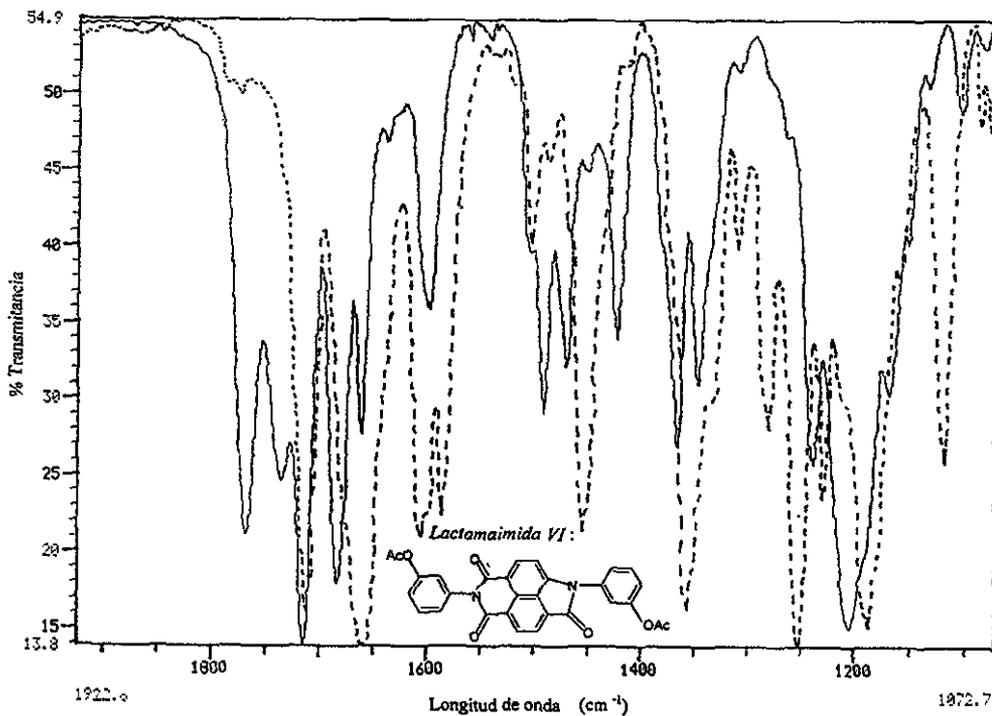


Figura 15. Espectros de I.R. del dianhidrido I (línea continua) y la bisimida II (línea discontinua).

Como la comparación de señales para la lactamaimida VIII es similar al caso de la lactamaimida VI, por lo que sólo se muestra su tabla respectiva.

Tabla 13. Comparación de las señales de I.R. características para la lactamaimida (VIII) obtenida después de la reacción de contracción de anillo de la bisimida (VII).

Bisimida (VII)		Lactamaimida (VIII)	
Señales	λ (cm ⁻¹)	Señales	λ (cm ⁻¹)
C-H arom.	3100	C-H arom.	3080
OH	3277	C-H al.	2930
		C=O éster	1751
C=O imida	1716, 1668	C=O imida	1709, 1676
		C=O lactama	1662

arom.= aromático ; al. = alifático

En el caso de los polímeros se conservan las señales características de la unidad lactamaimida mencionadas en las tablas anteriores, y dado que en la reacción de policondensación se forma un enlace tipo éster, aparece una señal entre 1190 y 1210 cm⁻¹ que corresponde a C-O (éster).

Se obtuvieron los espectros de RMN ¹H para los polímeros que fueron solubles : X, XIII, XV y XVI. La figura 16 muestra el espectro de RMN ¹H del polímero X. Como se tiene un sistema totalmente aromático, la mayoría de las señales aparecen a campo bajo entre 7 y 9 ppm. En este caso se tienen CH₃ del fragmento del bisfenol A, los cuales son fácilmente asignables, ya que aparecen a 1.8 ppm. Los protones aromáticos 3, 4 y 5 de la unidad naftalénica son los que se encuentran desplazados a campos más bajos, por lo que son identificables, pero en el caso de 2, este se ve enmascarado por los intensos picos de la fracción del bisfenol A, que aparecen por la misma región, en 7.2 ppm.

Los protones que pertenecen al sustituyente aromático unido a nitrógeno aparecen a : 8.3 ppm para los protones orto al carbonilo del éster (H⁸, H⁹, H¹² y H¹³) y a 7.8 ppm para los otros pares (H⁶, H⁷, H¹⁰ y H¹¹).

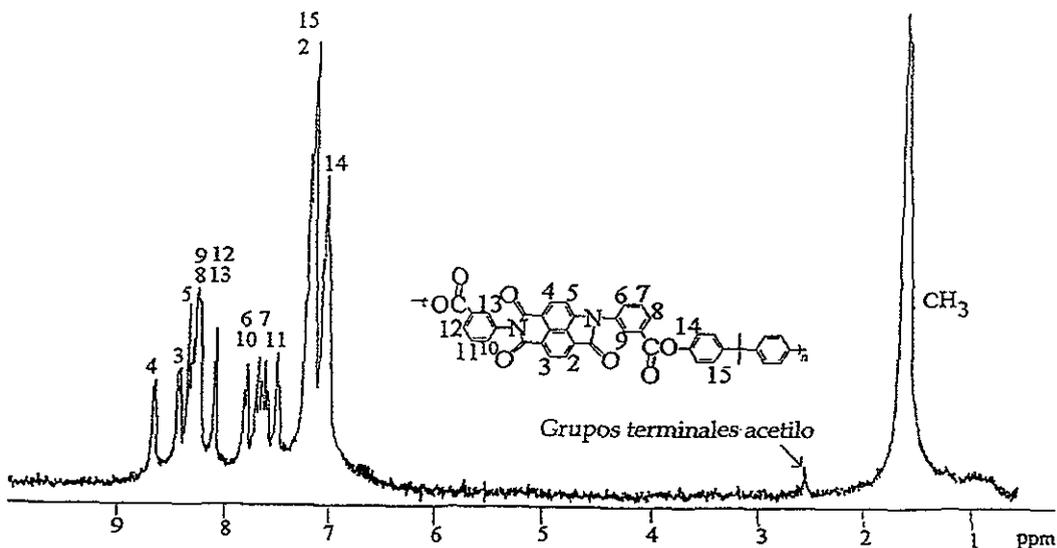


Figura 16. Espectro de RMN ^1H del polímero X.

Se muestran a continuación las asignaciones para los protones: RMN ^1H (CDCl_3 ; 300 MHz) δ (ppm). 8.70 (d, 1H, $J=7.5$ Hz, H^4), 8.5 (d, 1H, $J=7.5$ Hz, H^3), 8.4 (s, 1H, H^5), 8.3 (m, 4H, H^8 , H^9 , H^{12} , H^{13}), 7.7 (m, 4H, H^6 , H^7 , H^{10} , H^{11}), 7.3 (m, 2H, H^{15} , H^2), 7.2 (m, 1H, H^{14}), 1.3 (s, 3H, CH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 75 MHz) δ (ppm). 166.2, 164.2, 164.1, 163.3 (C^{11} , C^{18} , C^{19} , 2CO éster), 148.6, 148.3, 148.0 (C^{28} , C^{31}), 144.1 (C^1), 135.8 (C^{12}), 135.0 (C^{20}), 134.5 (C^{16}), 134.1 (C^3), 132.3 (C^{13}), 131.5 (C^7), 131.1 (C^{15}), 130.7, 130.5, 130.2 (C^{22} , C^{14} , C^{17}), 129.8 (C^8), 129.8, 129.4 (C^{24}), 128.0 (C^{25}), 127.9, 127.0 (C^9 , C^6 , C^4), 126.3, 126.0 (C^{30} , C^{32}), 125.3 (C^{21}), 124.3 (C^{23}), 120.9 (C^{29} , C^{33}), 177.1 (C^5), 114.7 (C^{10}), 107.2 (C^2), 30.95 (2 CH_3), 21.13 (C cuat.).

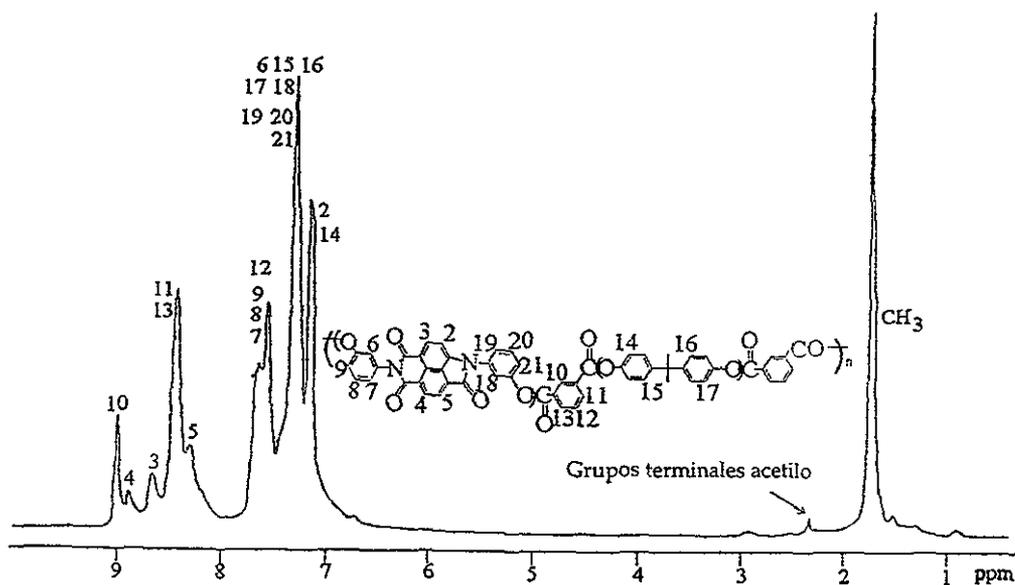


Figura 17. Espectro de RMN ¹H del polímero XIII.

A continuación se muestran las asignaciones de las señales para los diferentes protones: RMN ¹H (CDCl₃; 300 MHz) δ (ppm). 9.002 (s, 1H, H¹⁰), 8.85 (s, 1H, H³), 8.62 (s, 1H, H⁴), 8.44 (d, 2H, J= 7.5 Hz, H¹¹, H¹³), 8.3 (s, 1H, H⁵), 7.65-7.57 (m, 4H, H⁷, H⁸, H⁹, H¹²), 7.32-7.28 (m, 7H, H⁶, H¹⁵, H¹⁶, H¹⁸, H¹⁹, H²⁰, H²¹), 7.18 (d, 2H, J= 9.0 Hz), H¹⁴, H², 1.73 (s, 6H, 2 CH₃).

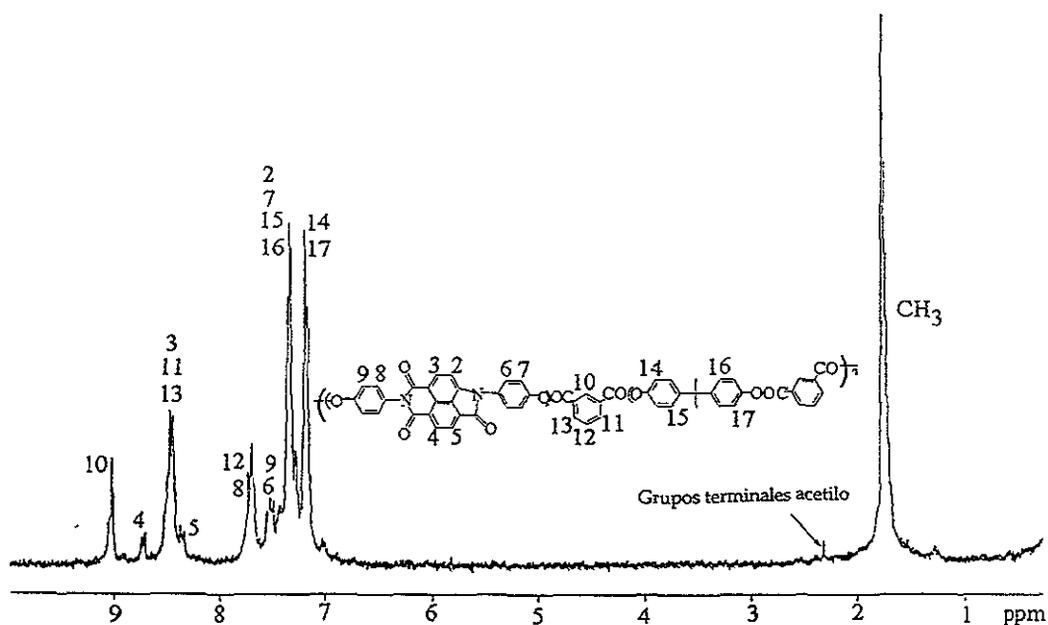


Figura 18. Espectro de RMN ^1H del polímero XV.

A continuación se muestran las asignaciones de las señales para los diferentes protones: RMN ^1H (CDCl_3 ; 300 MHz) δ (ppm). 9.01 (s, 1H, H^{10}), 8.72 (m, 1H, H^4), 8.45 (m, 4H, H^5 , H^3 , H^{11} , H^{13}), 7.7 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz, H^{12} , H^8), 7.502 (m, 2H, H^6 , H^9), 7.35-7.32 (m, 2H, H^2 , H^7), 7.27 (d, 2H, $J = 5.1$ Hz, H^{15} , H^{16}), 7.19-7.16 (m, 2H, H^{14} , H^{17}), 1.74 (s, 6H, 2 CH_3).

Las figuras 17 y 18 muestran los espectros asignados de los polímeros XIII y XV. Al igual que en el polímero X, las señales de los protones de lactamaimida (H^3 , H^4 y H^5) son identificados en el espectro, mientras H^2 esta enmascarado por los intensos picos del fragmento de bisfenol A.

Todos los espectros presentan señales débiles en la región de 2.30-2.20 ppm debido a los grupos terminales acetilo. Por lo tanto, el análisis de grupos finales de RMN 1H es usado para determinar el peso molecular promedio en número (Mn) de los polímeros que son solubles en cloroformo. Los resultados están enlistados en la Tabla 14.

Tabla 14. Pesos moleculares (Mn) de los polímeros que presentaron solubilidad en cloroformo. El Mn se calcula por análisis de los grupos terminales de sus espectros de RMN 1H .

Polímero	Mn $\times 10^3$
X	14
XIII	22
XV	20
XVI	28

4.4 TERMOGRAMAS Y PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES.

Las mediciones experimentales de las propiedades térmicas de los polímeros se realizaron en el Laboratorio de Análisis Térmico del I.I.M. de la UNAM. Se obtuvieron sus termogramas (TGA y DSC) de los cuales presentamos los resultados en la tabla 15.

Tabla 15. Valores de T_g y T₁₀ para los polímeros sintetizados.

Polímero	T _g °C	T ₁₀ °C
X	340	510
XI	270	500
XII	305	470
XIII	320	465
XIV	—	450
XV	310	475
XVI	310	475

De los datos arriba mencionados, se observa que todos los polímeros presentan muy buena estabilidad térmica debido principalmente a que tienen estructuras totalmente aromáticas. Los termogramas DSC muestran que la mayoría de ellos son amorfos, ya que no presentan un intervalo de punto de fusión definido. En general se tienen valores de T_g en un intervalo de 270° a 340°C. Estos altos valores de T_g son probablemente debido a las fuertes interacciones intermoleculares entre las partes lactamaimida, lo que se refleja en una estructura más rígida. Esto aumenta la energía empleada para pasar de un estado vítreo a un estado elastómero y por lo tanto el valor de T_g es mayor. Como puede verse, el polímero X presenta el valor más alto de T_g y la más alta proporción de fragmentos lactamaimida por unidad polimérica al mismo tiempo, lo que muestra la alta resistencia térmica de la unidad lactamaimida.

En el caso del polímero XI, aunque se tiene también gran proporción de fragmentos lactamaimida, es de notar la disminución en el valor de T_g, lo cual puede deberse a una disminución de las interacciones intermoleculares como resultado de la orientación de las moléculas. Al aumentar la relación molar de los co-monómeros se tiene un sistema más flexible que permite la asociación e incrementa gradualmente los valores de T_g para los polímeros derivados de este monómero lactamaimida.

Con respecto a los polímeros derivados del monómero VIII, no se observan cambios en sus valores de Tg dado que sólo hay un cambio en proporciones molares de las unidades constitutivas pero no hay un cambio estructural que pueda afectar el valor de la Tg.

Igualmente las polilactamaimidas que contienen hexametileno espaciados exhiben Tg arriba de 200 °C, debido a que mantienen una gran proporción de estructuras aromáticas como parte de su cadena. Todos estos polímeros son amorfos según el DSC, lo que esta en concordancia con la baja simetría que presenta el fragmento lactamaimida²⁴.

En general, la termoestabilidad de los polímeros (T_{10}) se incrementó conforme aumenta la proporción de los fragmentos lactamaimida en la cadena polimérica, probando así, la alta termoestabilidad de la parte lactamaimida (es comparable con la observada para poliimidas⁵⁴). La única excepción es el polímero XIV que tiene la más baja termoestabilidad entre los polímeros. Sin embargo, esto se explica debido a que la mezcla de reacción solidifica durante la polimerización evitando la completa policondensación, lo que disminuye la estabilidad térmica.

En general las lactamaimidas totalmente aromáticas aumentan su termoestabilidad en aproximadamente 40 °C comparadas a las polilactamaimidas reportadas que contienen fragmentos alifáticos.

Las mediciones experimentales de la susceptibilidad óptica no lineal (tabla 16) fue determinada en MIT por el profesor Rao, con un láser a 532 nm. La longitud de onda se elige de manera que no corresponda a la λ de absorción de los polímeros. Estos valores de susceptibilidad nos hacen proponer, que nuestros polímeros son buenos candidatos como materiales para óptica no lineal, ya que son comparables con los valores para polidiacetileno, polianilinas y politiofenos que son conocidos como materiales utilizados en óptica no lineal¹⁵⁻¹⁶.

Tabla 16. Valores de $\chi^{(3)}$ [a] para los polímeros sintetizados [b].

Polímero	$\chi^{(3)} \times 10^{-11}$ ues
X	9,1
XIII	4
XV	3,8
XVI	4,3

[a] susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden. [b] X (derivado del monómero IV), XIII (derivado del monómero VI), XV y XVI (derivados del monómero VIII).

Estas polilactamaimidas totalmente aromáticas muestran una susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden de hasta 9.1×10^{-11} ues, las cuales son aproximadamente 5 veces mayores que las obtenidas para polilactamaimidas con sustituyentes alifáticos en la cadena polimérica^{18,24}. Este fenómeno es probablemente debido a una mayor conjugación efectiva a lo largo de las lactamaimidas que tienen sustituyentes aromáticos.

Por resultados previamente obtenidos^{18,24}, se espera que todas las polilactamaimidas exhiban una mejor solubilidad comparadas con las respectivas poliimididas debido a su cadena polimérica más flexible. pero también se debe considerar que en este trabajo las polilactamaimidas poseen un mayor número de componentes aromáticos en la cadena. Así, se lleva a cabo un estudio de la geometría y estructura electrónica de las unidades de lactamaimida e imida, empleando modelado molecular, en particular el método PM3.

De los resultados obtenidos, se encuentra que en general son dos los factores que contribuyen a la mejor flexibilidad de las polilactamaimidas comparadas a las poliimididas de cadena similar : la primera es que la barrera rotacional del enlace $C_{ar}-N$ en la lactama (1.1 kcal/mol), es reducida comparada a la respectiva barrera en imida (6.8 kcal/mol), lo cual se sigue de los cálculos obtenidos usando PM3 (modelo químico empleado en la N-fenil-1- amino -8- carboxinaftalén - lactama y la N- fenil -1,8- dicarboxinaftalén-imida, respectivamente, Figura 19). Estos valores nos indican que se requiere menor energía para

que el enlace sencillo N-C_{ar} pueda girar en la lactama que en la imida, esto hace que la molécula presente una cadena más móvil y por lo tanto más flexible.

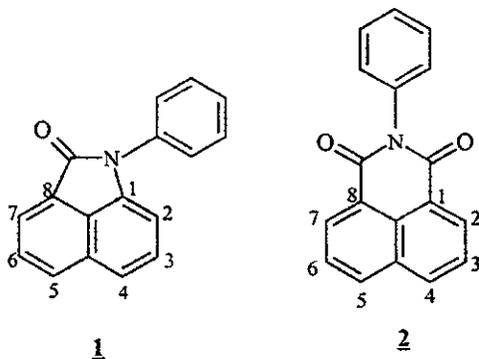


Figura 19. Estructuras de los modelos empleados : 1) N-fenil-1-amino-8-carboxinaftalén-lactama y 2) N-fenil-1,8-dicarboxinaftalén-imida.

El segundo esta relacionado con la geometría de la parte lactamaimida. En este caso se emplea una estructura que posee ambas entidades, la imida y la lactama. La geometría de la N,N-Bis (fenil)-1- amino-4,5,8- tricarboxinaftalén-1,8-lactama-4,5-imida (figura 20) fue optimizada usando el modelo químico PM3. Se encontró que la bisimida es completamente lineal con un ángulo entre los enlaces C_{ar}-N de 180 °, mientras este ángulo en lactamaimida es de 153 °, introduciendo una flexibilidad adicional en la cadena polimérica.

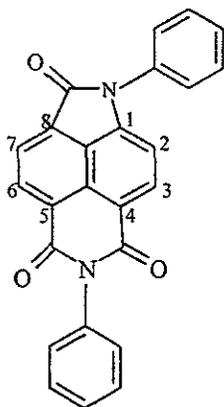


Figura 20. Estructura de N,N-Bis (fenil)-1- amino-4,5,8- tetracarboxinaftalén-1,8- lactama-4,5-imida.

Las barreras rotacionales en imida y lactama son calculadas como la diferencia entre el calor de formación del estado de transición y la estructura con geometría optimizada con el paquete MOPAC, usando el potencial PM3. La geometría del estado de transición se encuentra empleando el algoritmo TS.

Las simulaciones de dinámica molecular de los oligómeros poliimida y polilactamaimida conteniendo 8 unidades de repetición, se llevan a cabo después de la optimización de la geometría con el método MM2 (campo de fuerza). De los resultados se obtiene un gráfico (figura 21) que muestra la distancia entre los átomos terminales de los oligómeros calculados para la fase gas a 373 °C contra el tiempo. De la forma observada podemos decir que para la lactamaimida la distancia entre los átomos en menor conforme disminuye la temperatura, por lo que puede deducirse que éste oligómero tiende a formar más rápidamente una conformación enrollada que la bisimida debido a que tiene una cadena más flexible.

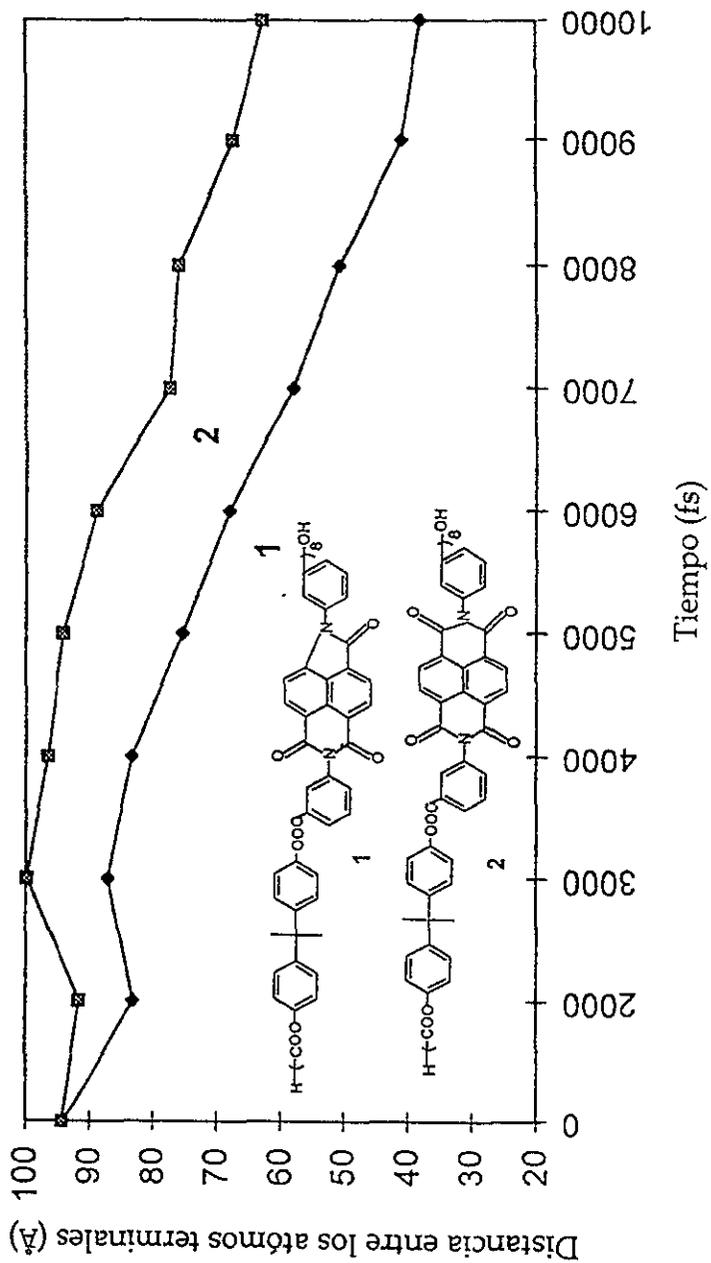


Figura 21. Gráfico de Distancia entre los átomos terminales contra el tiempo, para los oligómeros 1 y 2.

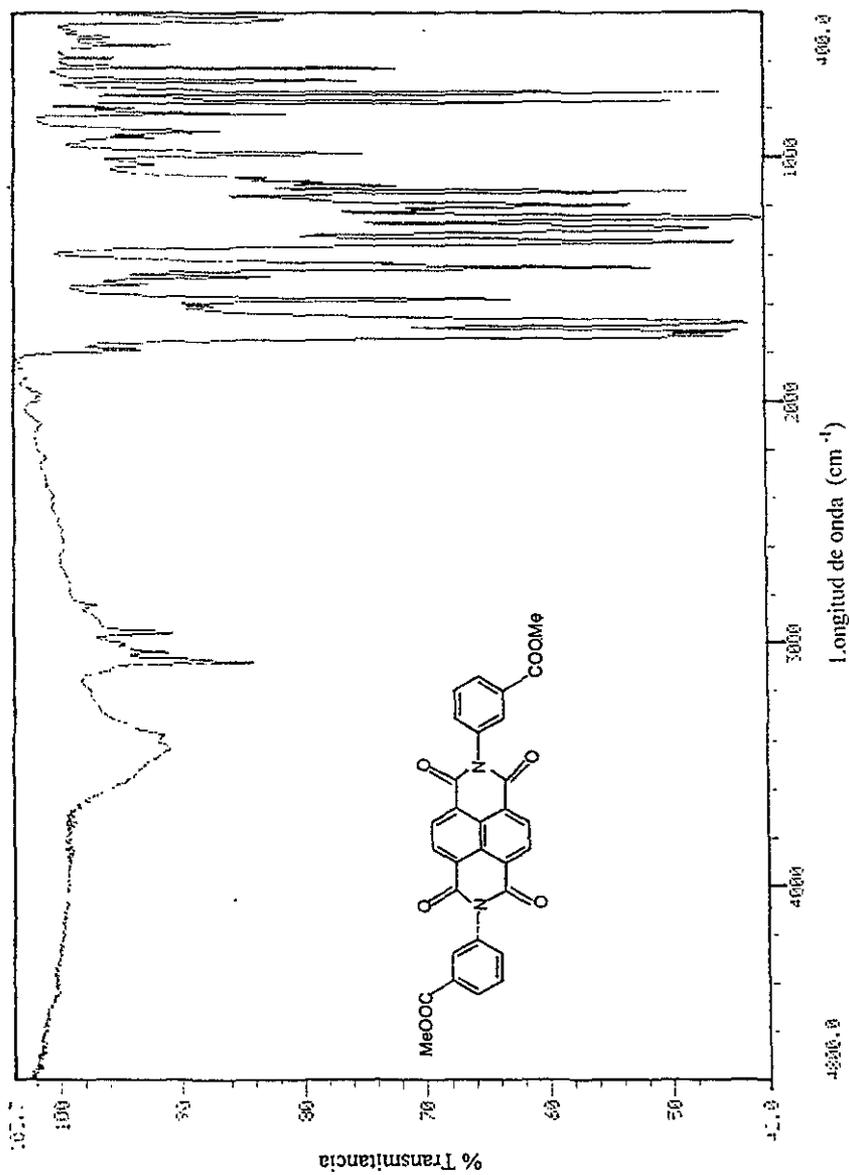
CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

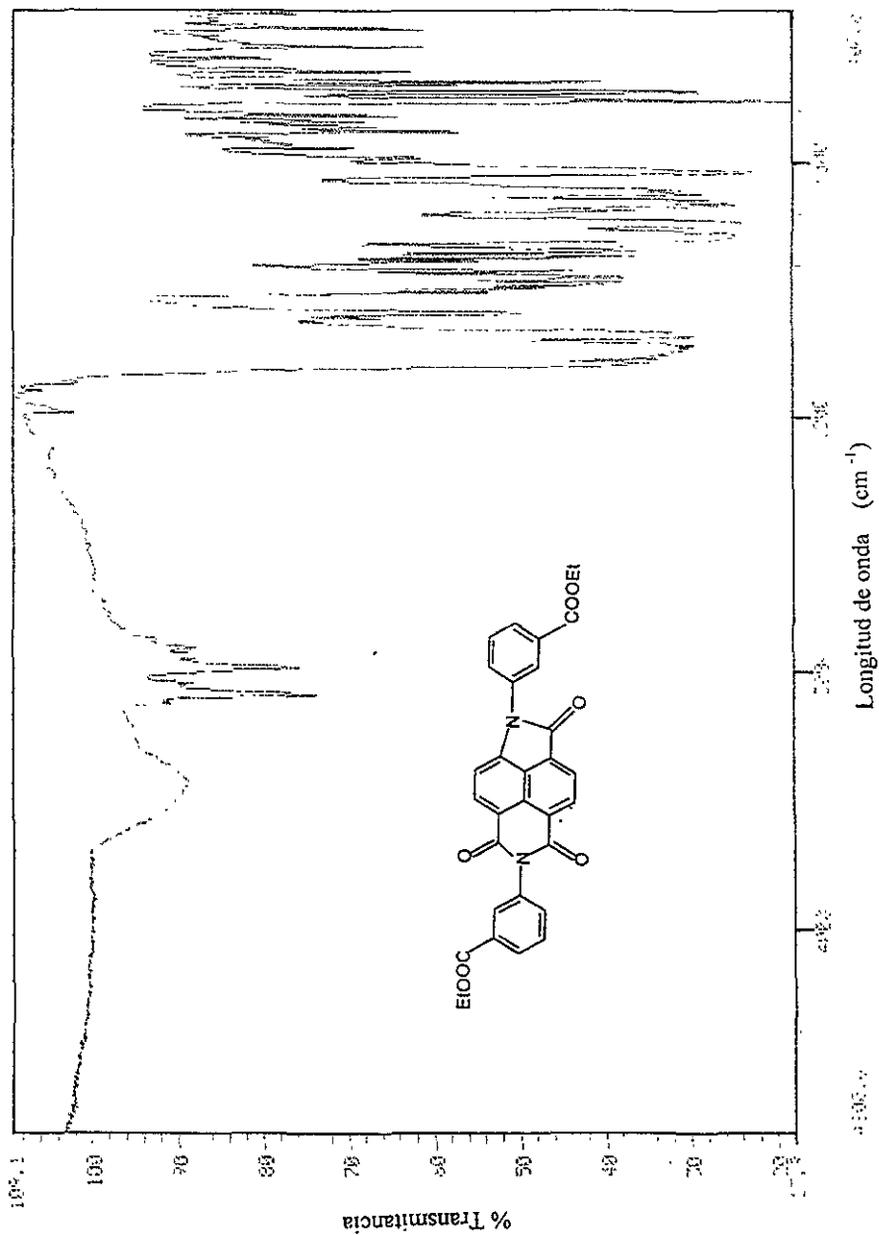
- ◆ Se sintetizaron tres nuevos monómeros de tipo naftalén-lactamaimidas.
- ◆ Se obtuvieron siete nuevos poliésteres que contienen lactamaimidas con unidades aromáticas.
- ◆ Se utilizó como un co-monómero más flexible al diacetato de bisfenol A, para aumentar la solubilidad de los polímeros.
- ◆ Las polilactamaimidas sintetizadas muestran una mayor solubilidad comparada con las poliimidas, lo cual es consecuencia de su menor simetría y cadena polimérica más flexible.
- ◆ El modelaje molecular muestra que las barreras rotacionales del enlace $C_{ar}-N$ son menores en el caso de las polilactamaimidas con respecto a las poliimidas, lo que permite concluir que se tiene una cadena más flexible.
- ◆ Algunos de los polímeros son solubles en cloroformo, muestran pesos moleculares medios, exhiben buena estabilidad térmica y presentan valores de T_{10} alrededor de 500 °C, lo cual se debe a su naturaleza aromática.
- ◆ Las polilactamaimidas aromáticas no presentan grandes valores de fotoemisión. los cuales fueron característicos de polilactamaimidas con grupos alifáticos en los átomos de nitrógeno. Esto probablemente debido a una disminución tipo Loose-Bolt.
- ◆ Presentan valores de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden hasta de 9.1×10^{-11} ues, las cuales son 5 veces más grandes que las presentadas en polilactamaimidas con sustituyentes alifáticos y son comparables con aquellas de polidiacetilenos, polianilinas y politiofenos que son conocidos por sus propiedades ópticas no lineales.

CAPÍTULO 6

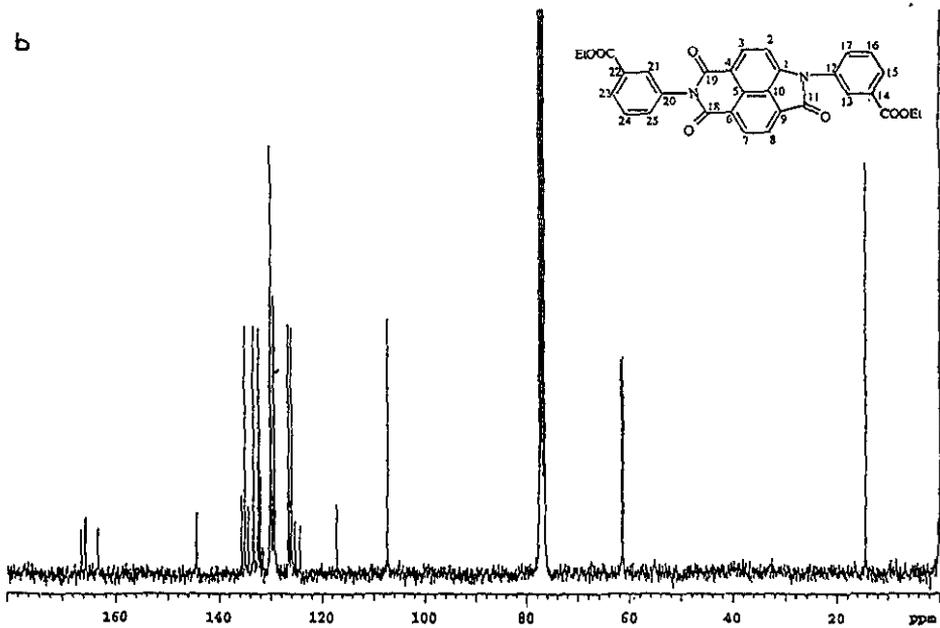
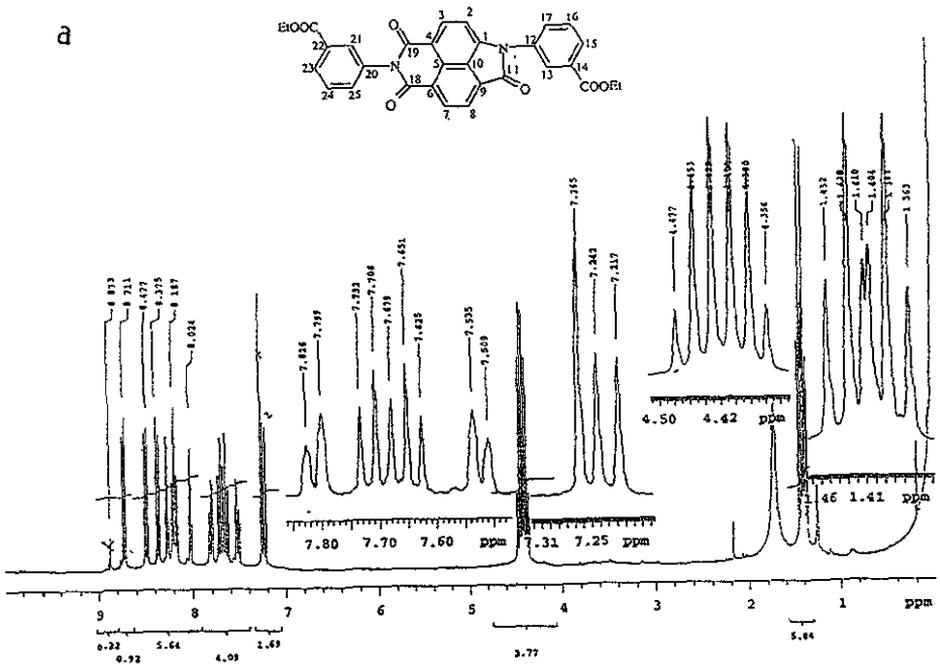
ESPECTROS Y TERMOGRAMAS



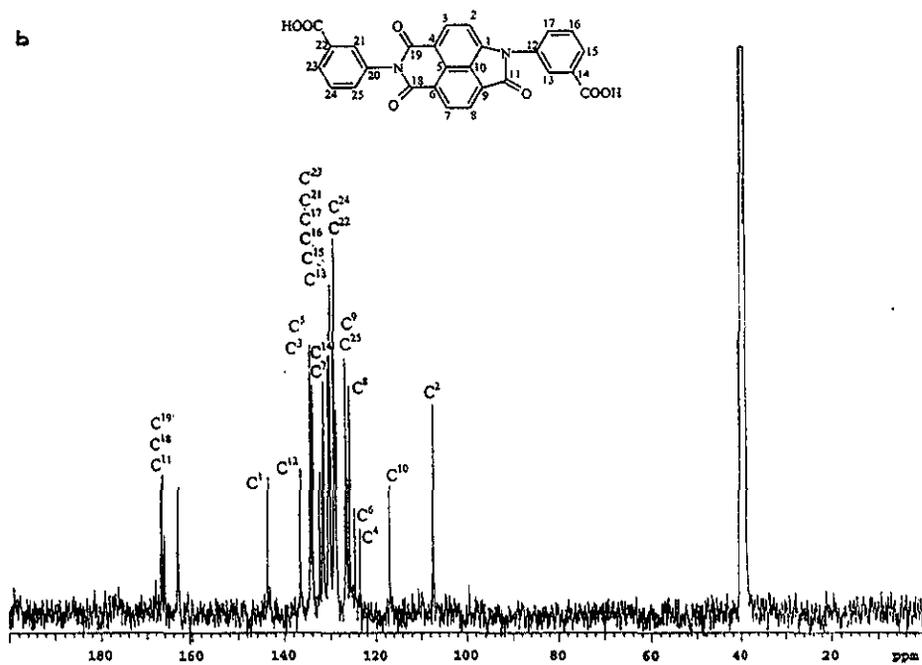
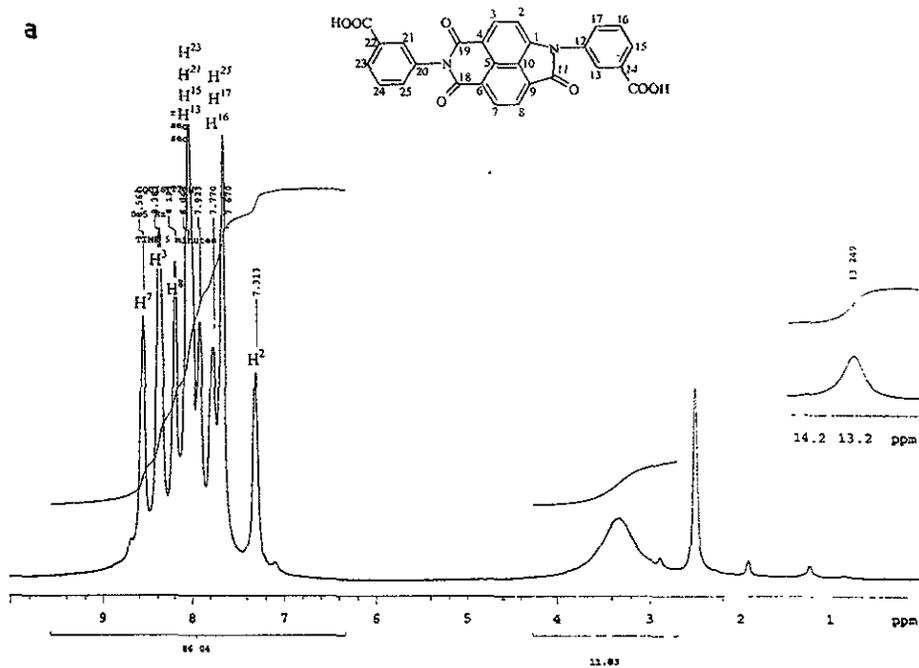
Espectro de I.R. de la *N,N'*- Bis (3-carbometoxifenil) - 1,4,5,8 - tetracarboxinaftalén - bisimida, II.



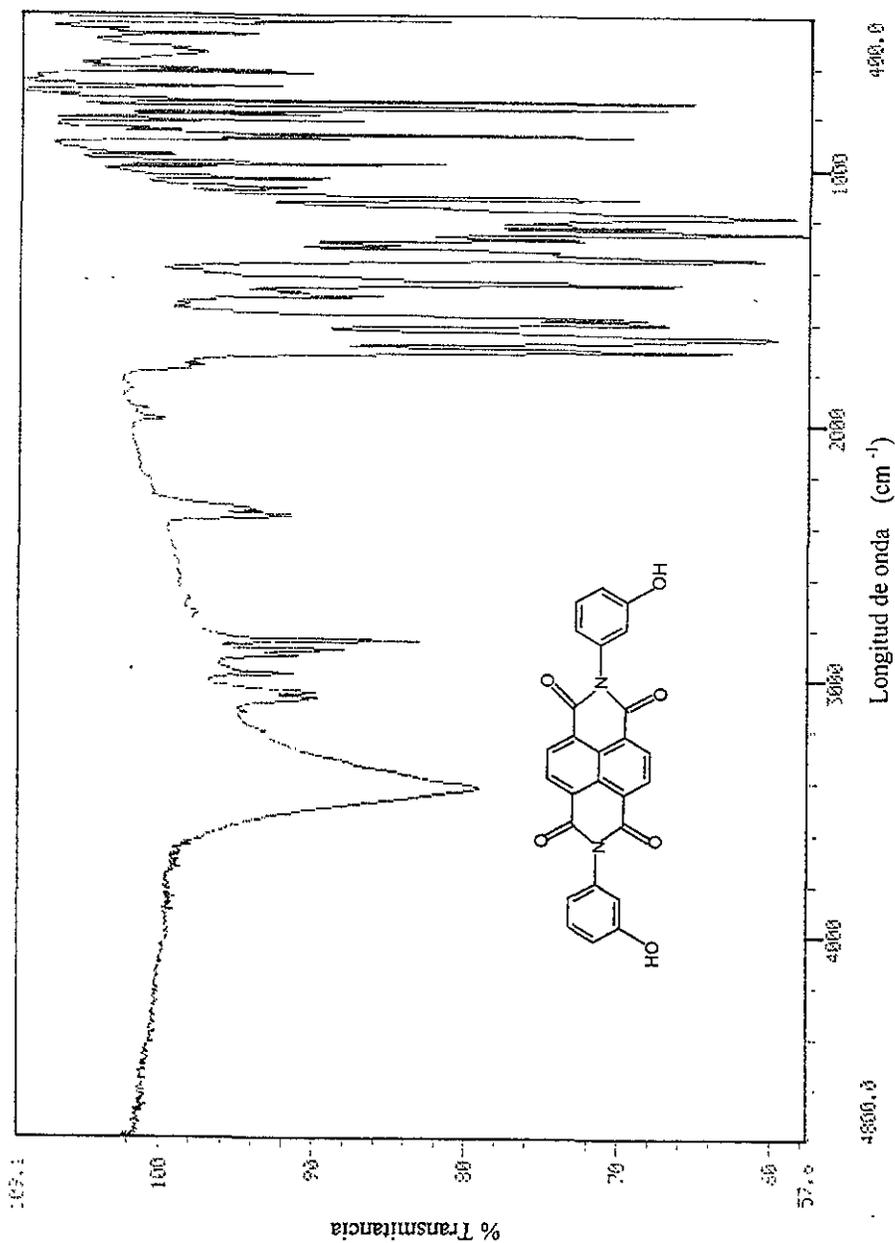
Espectro de I.R. de la N, N'- Bis (3 - carboetoxifenil) -1- amino - 4, 5, 8 - tricarboxinaftalén - 1,8-lactam- 4,5-imida, **III**.



Espectros de RMN a) ^1H y b) ^{13}C de la N,N'-Bis(3-carboxyfenil) -1- amino-4, 5, 8 - tricarboxinaftalén - 1,8-lactam- 4,5-imida, **III**.

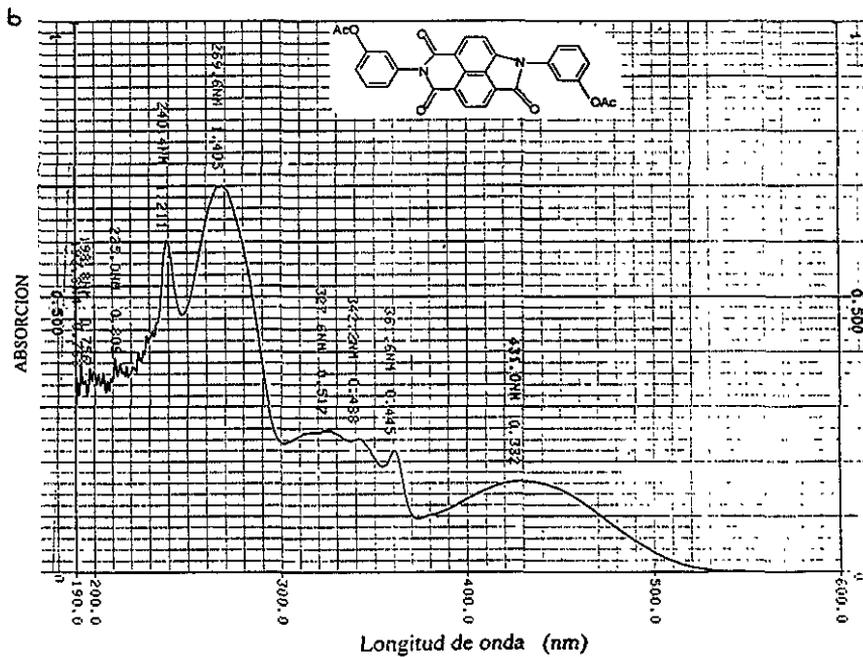
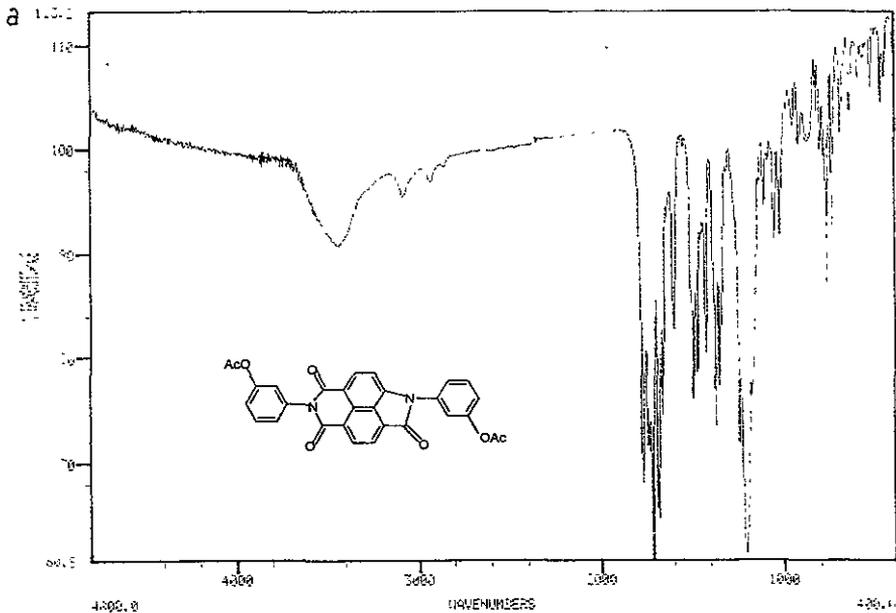


Espectros de RMN a) ¹H y b) ¹³C de la N,N'- Bis (3-carboxifenil)-1-amino- 4,5,8 - tricarboxinaftalén-1,8-lactam - 4,5 - imida, IV.

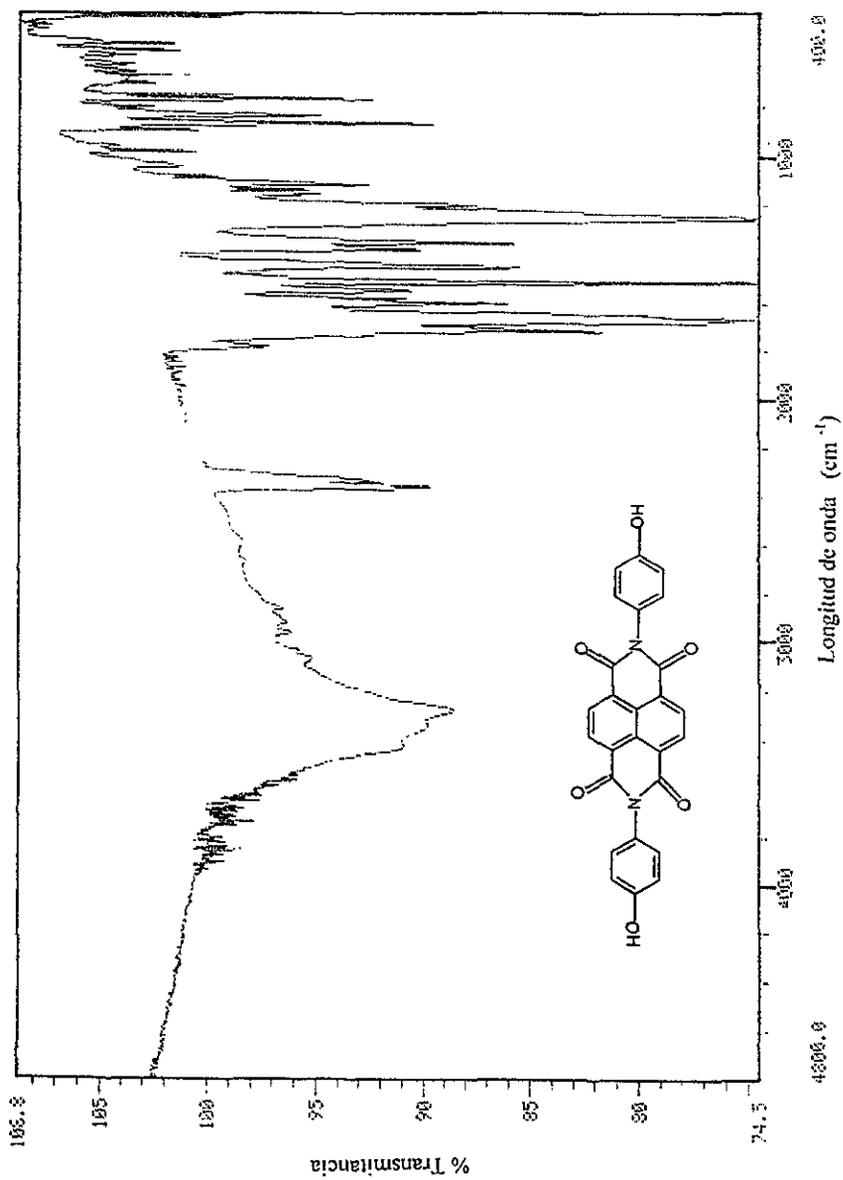


Espectro de I.R. de la N,N'- Bis (3 - hidroxifenil) - 1,4,5,8 - tetracarboxinaftalén - bisimida, V.

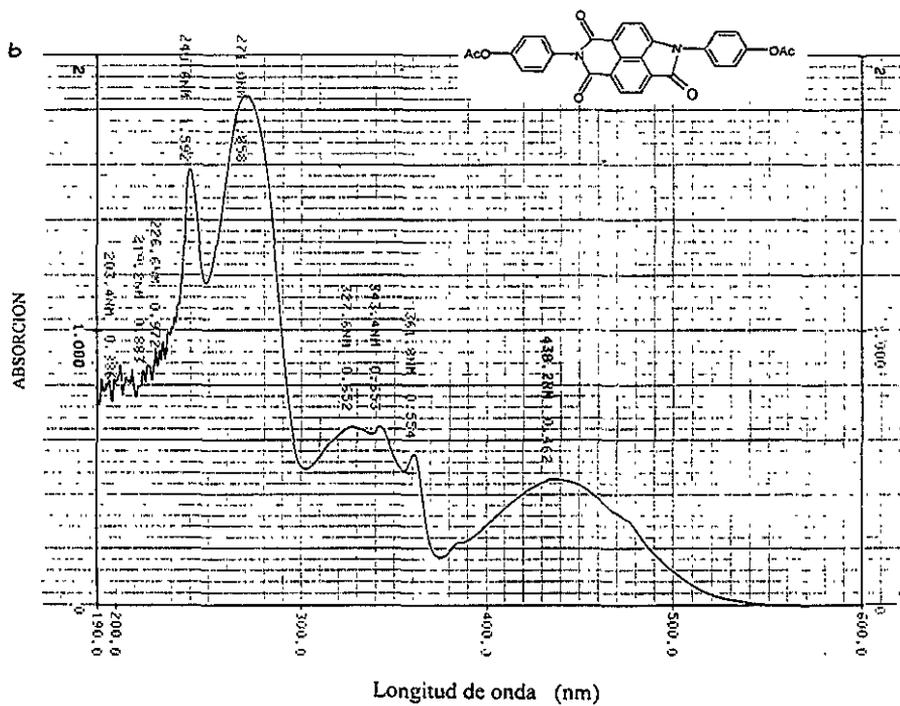
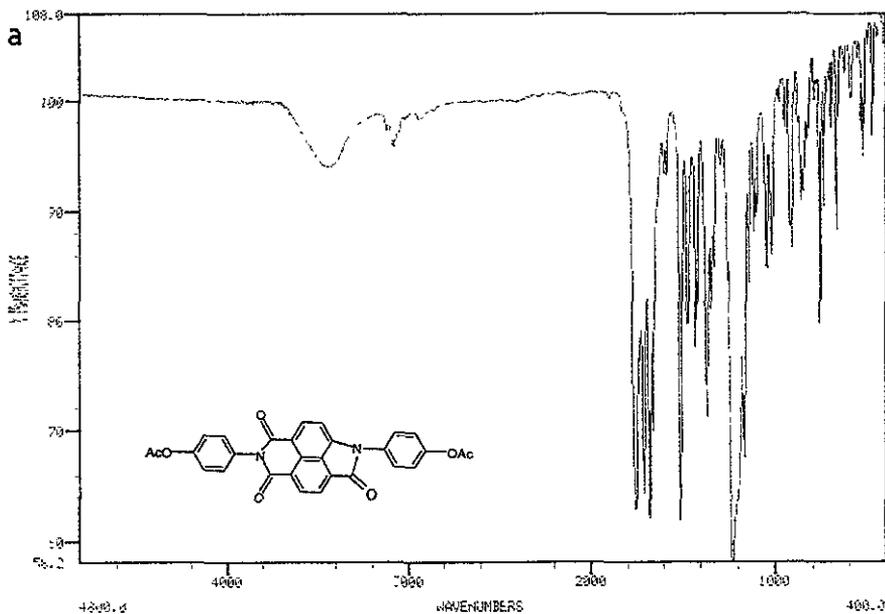
ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA



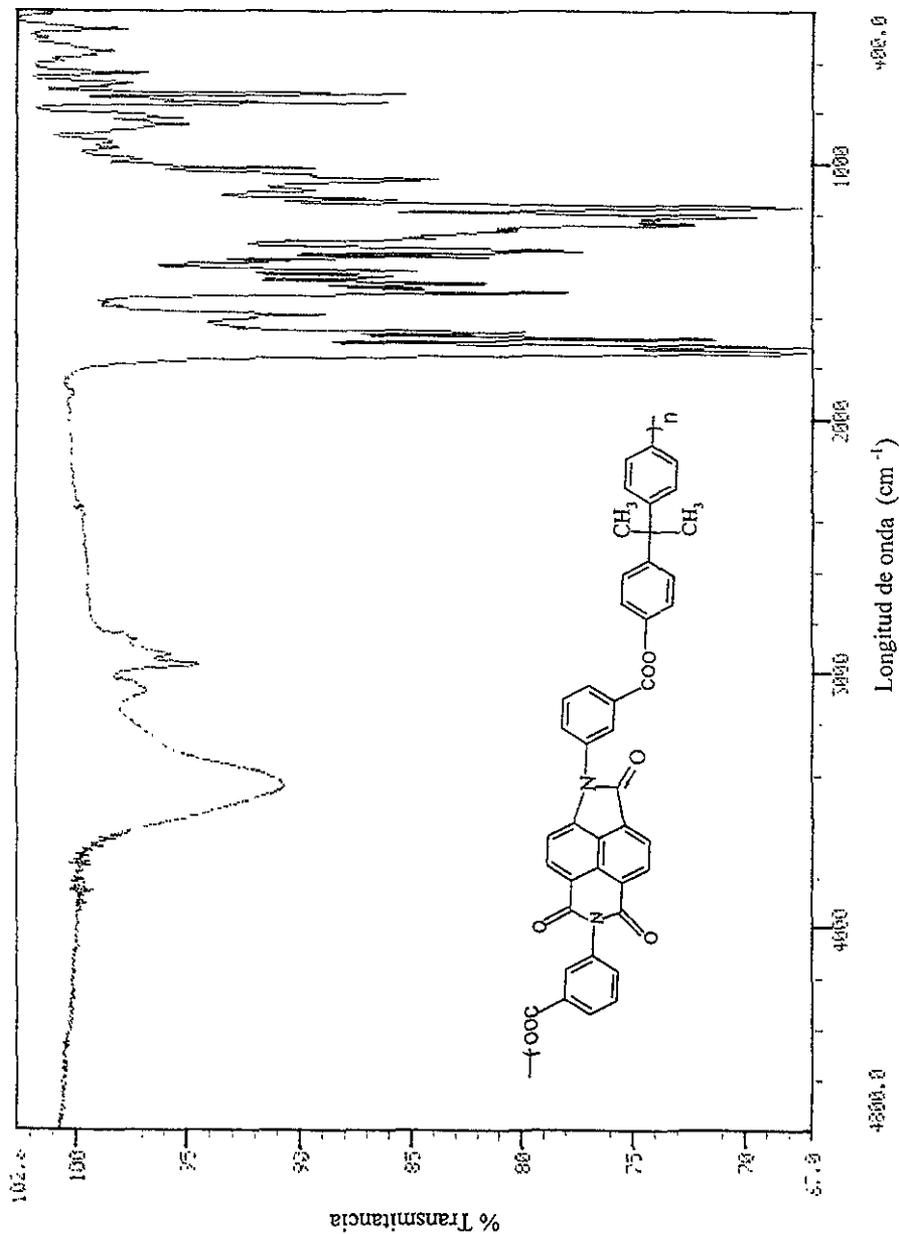
Espectros de a) I.R. y b) Absorción de la N,N'-Bis(3-acetoxifenil)-1-amino-4,5,8-tricarboxinaftalén-1,8-lactam-4,5-imida. VI.



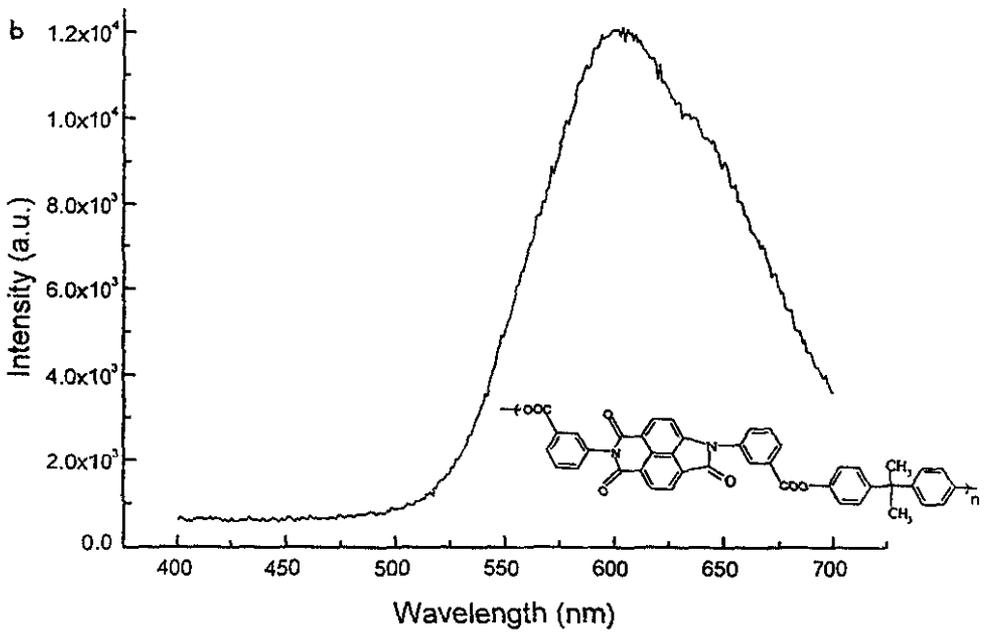
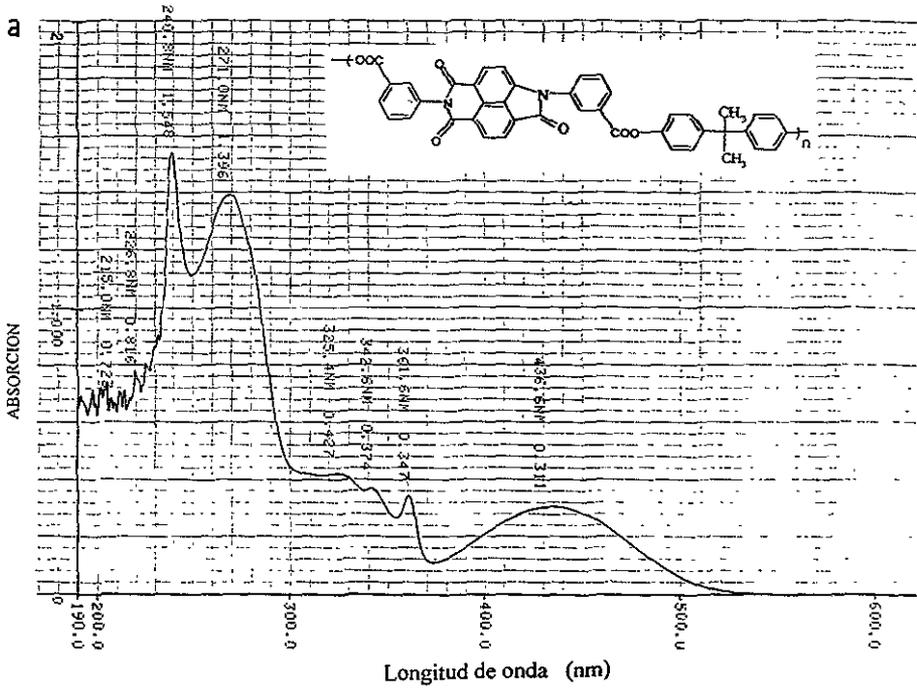
Espectro de I.R. de la *N,N'*- Bis (4 - hidroxifenil) - 1,4,5,8 - tetracarboxinaftalén - bisimida, VII. 82



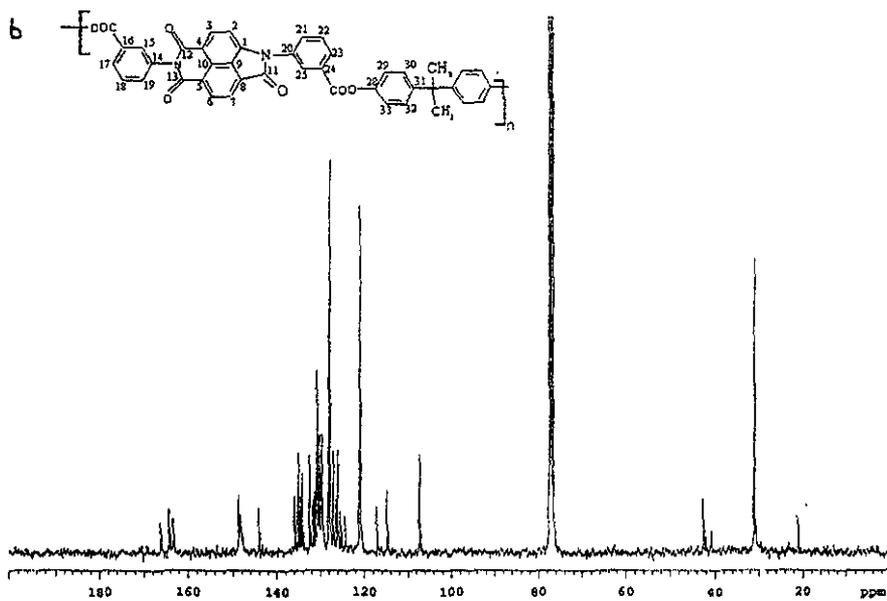
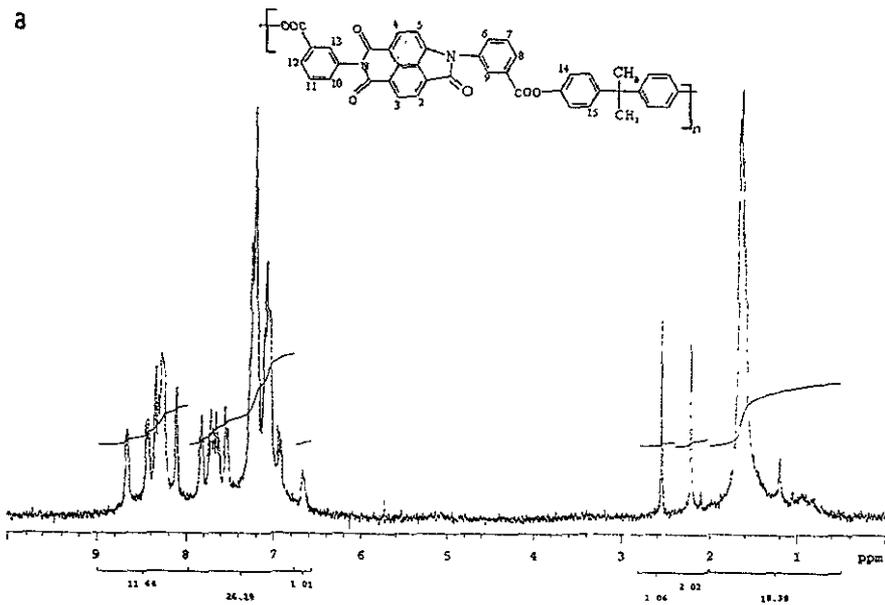
Espectros de a) I.R. y b) Absorción de la N,N'-Bis(4-acetoxifenil)-1-amino-4,5,8-tricarboxinaftalén-1,8-lactam-4,5-imida, VIII.



Espectro de I.R. del Polímero X.

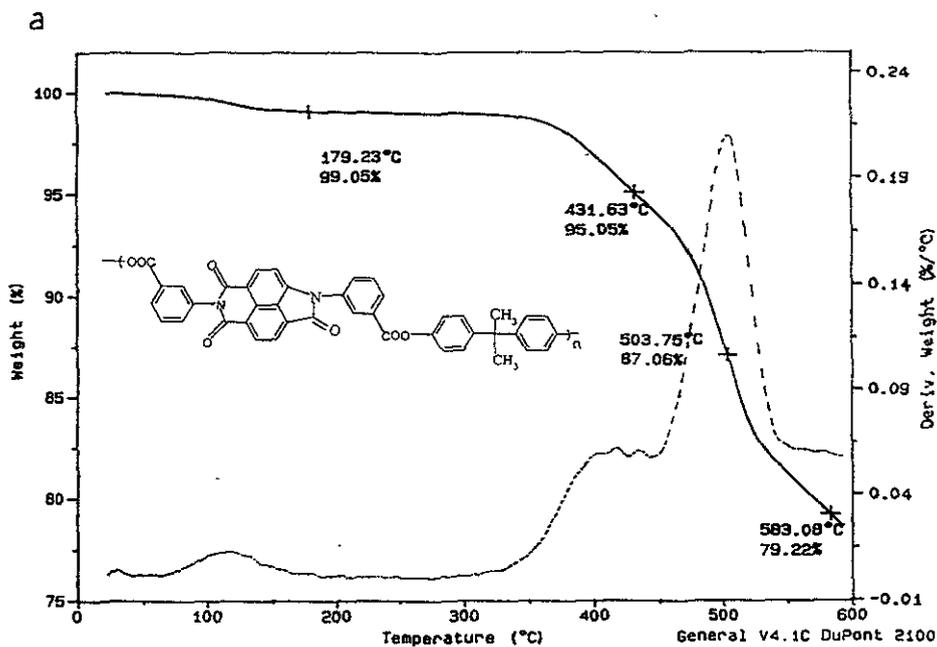


Espectros de a) Absorción y b) Emisión del Polímero X

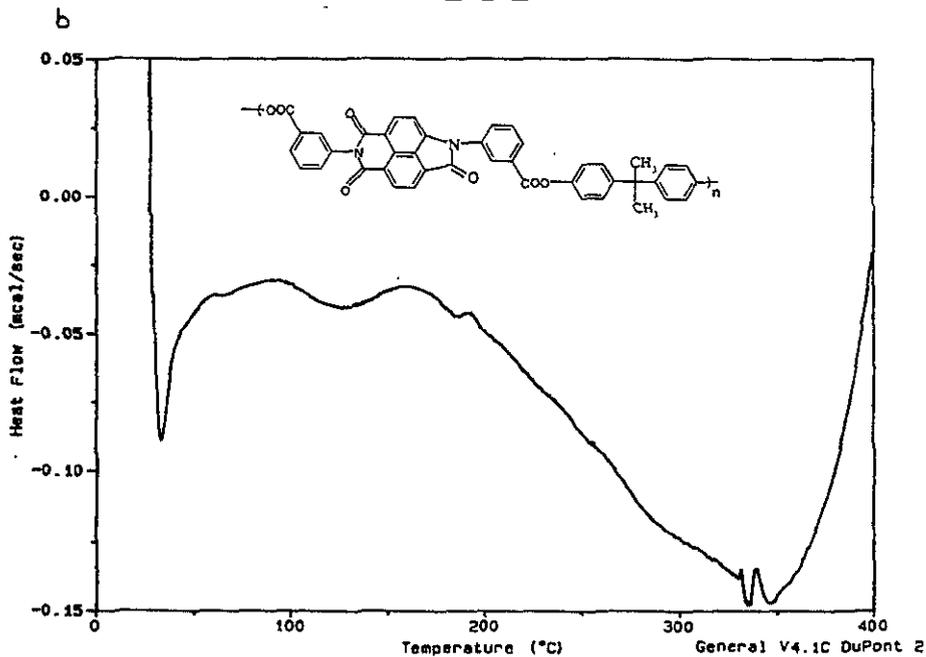


Espectros de RMN de a) ^1H y b) ^{13}C del Polimero X.

(CV) TGA

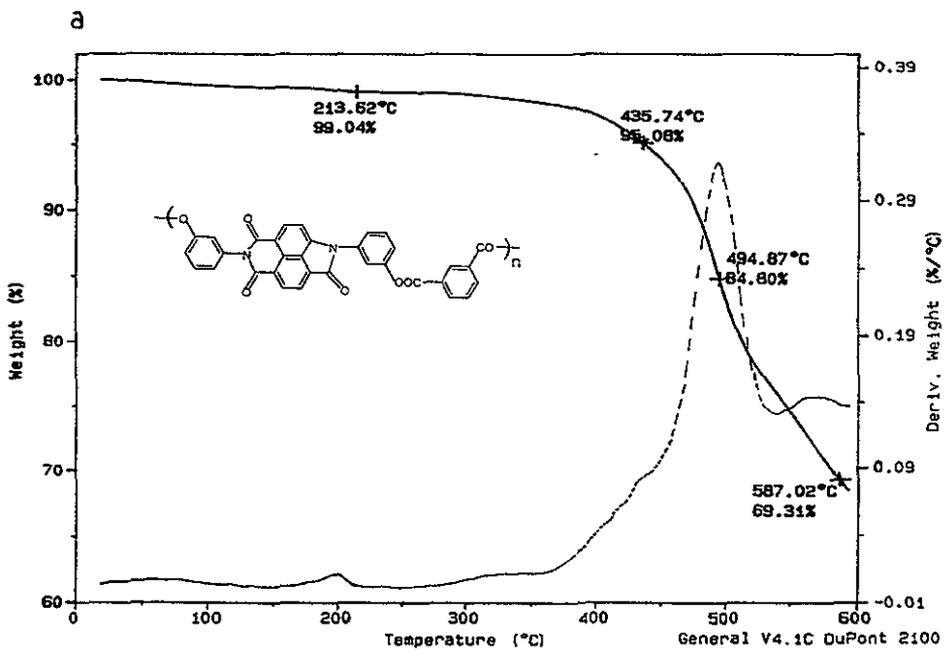


(CV) DSC

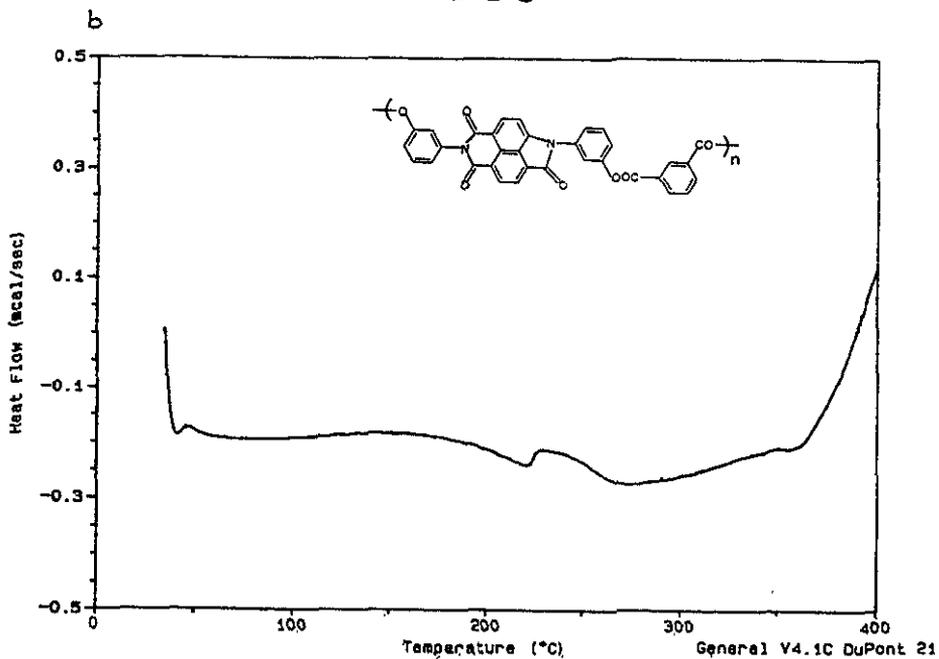


Termogramas de a) TGA y b) DSC del Polímero X.

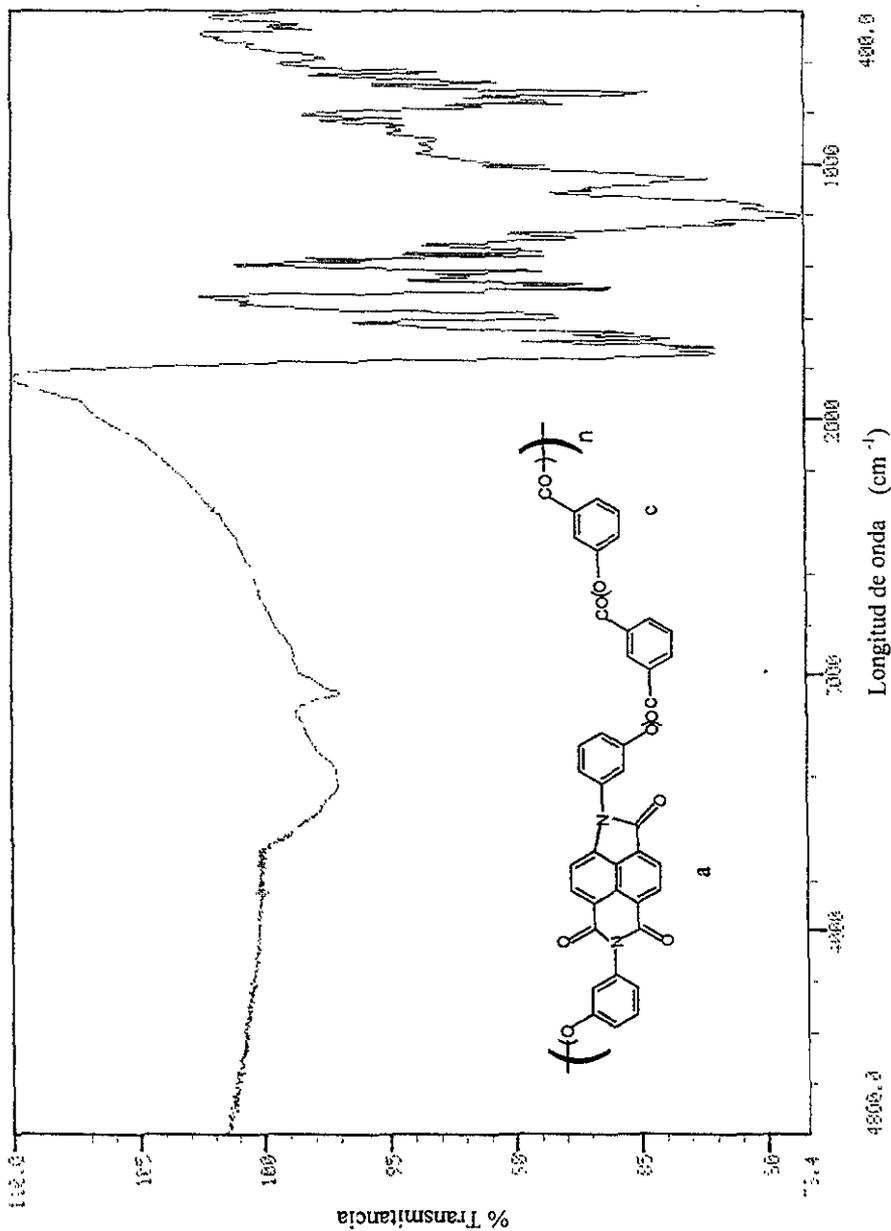
(CV) TGA



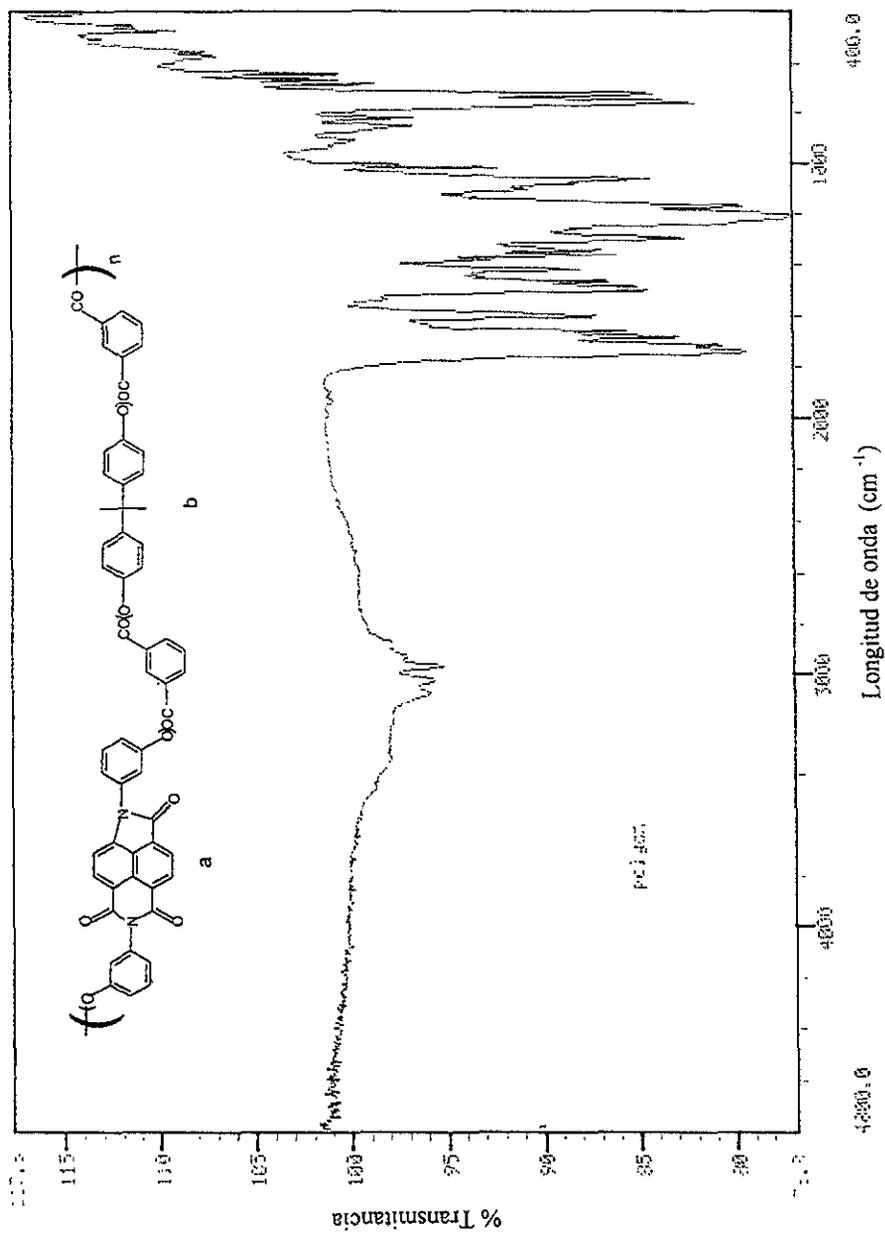
(CV) DSC



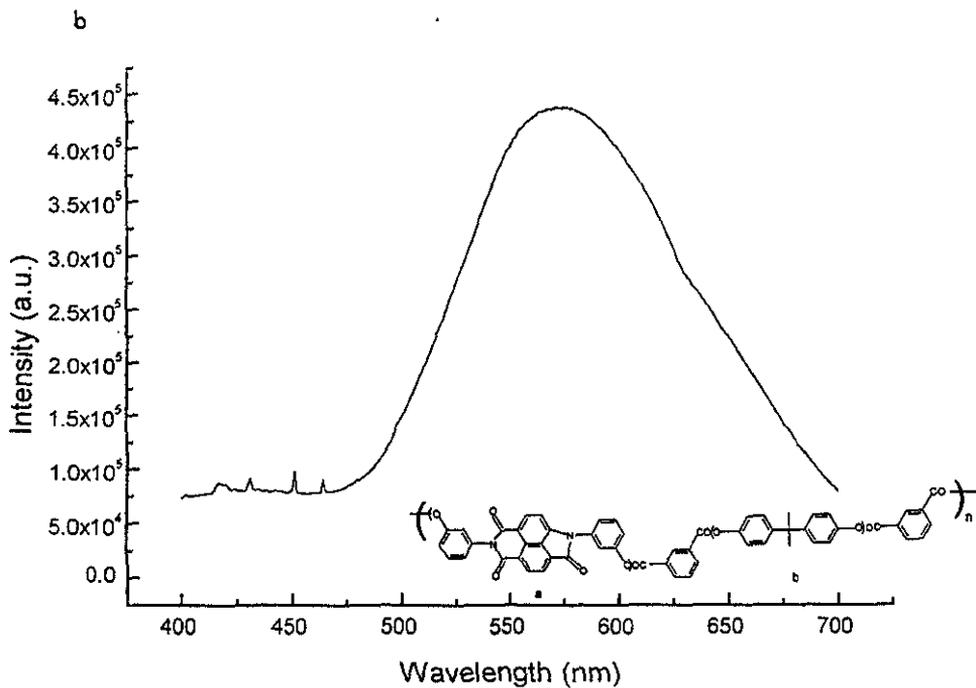
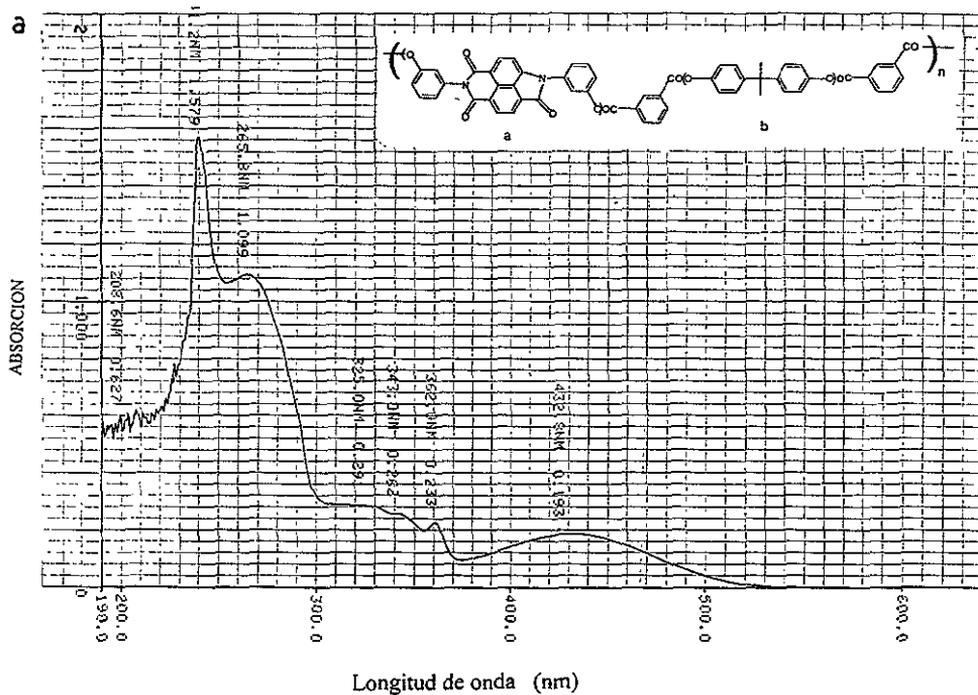
Termogramas de a) TGA y b) DSC del Polimero XI.



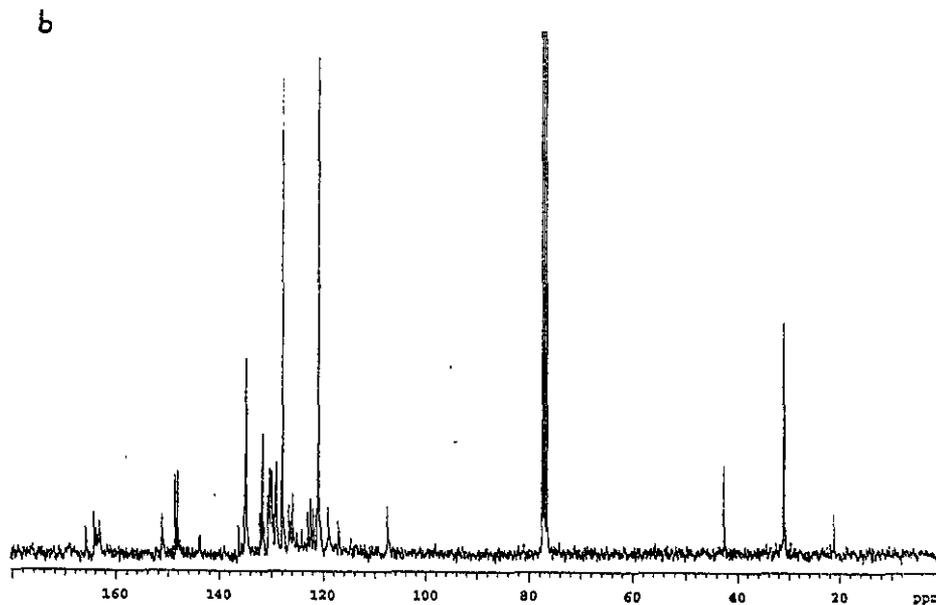
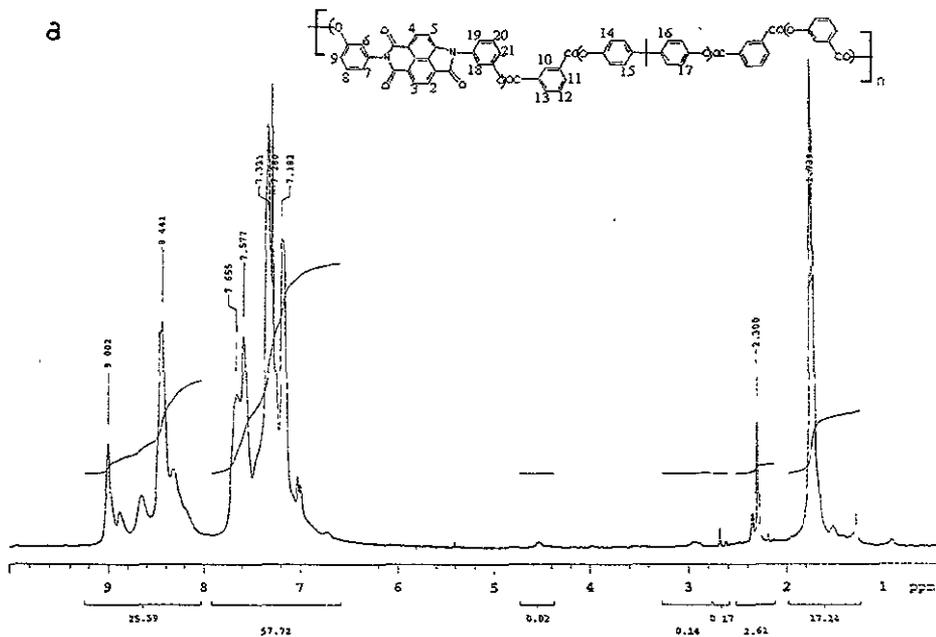
Espectro de I.R. del Polímero XII.



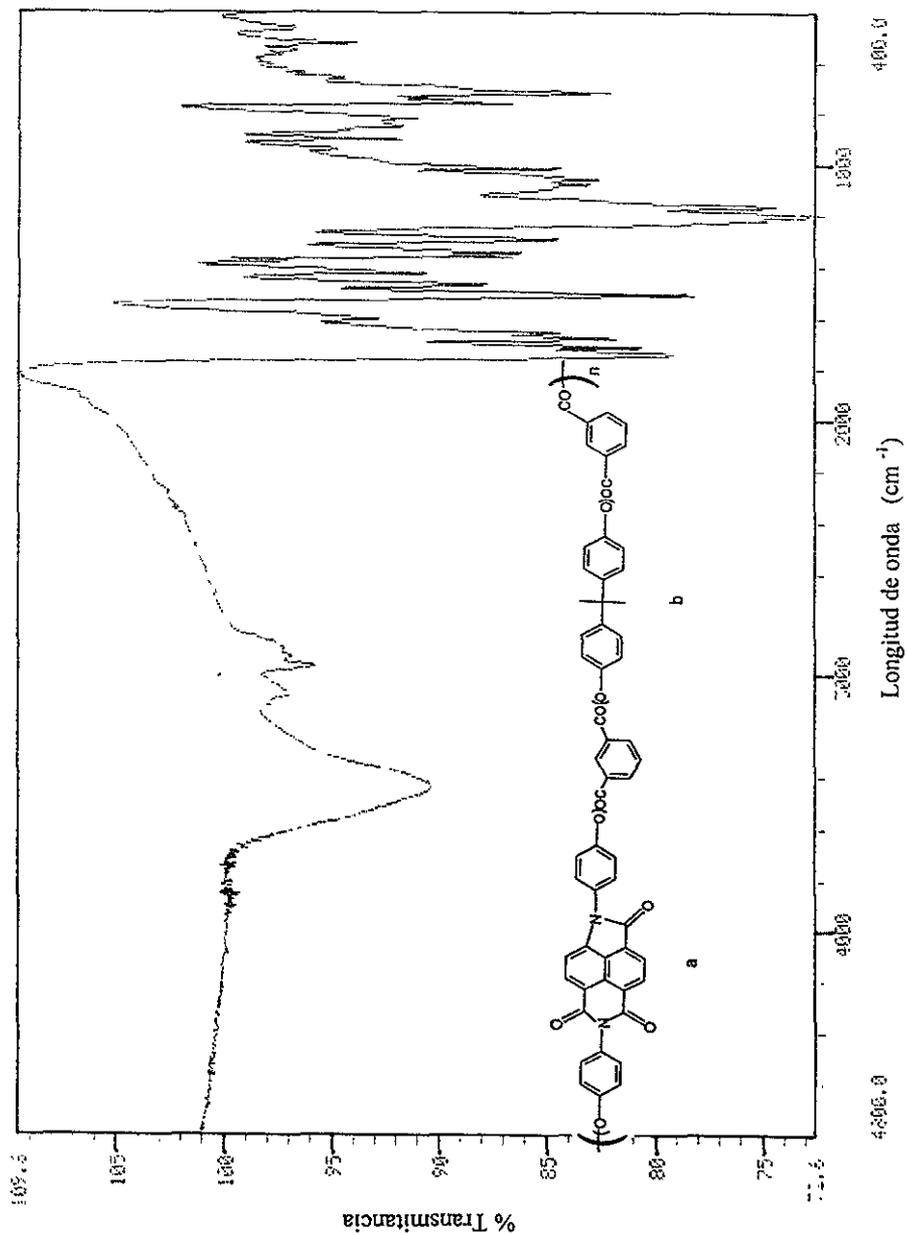
Espectro de I.R. del Polímero XIII.



Espectros de a) Absorción y b) Emisión del Polímero XIII.

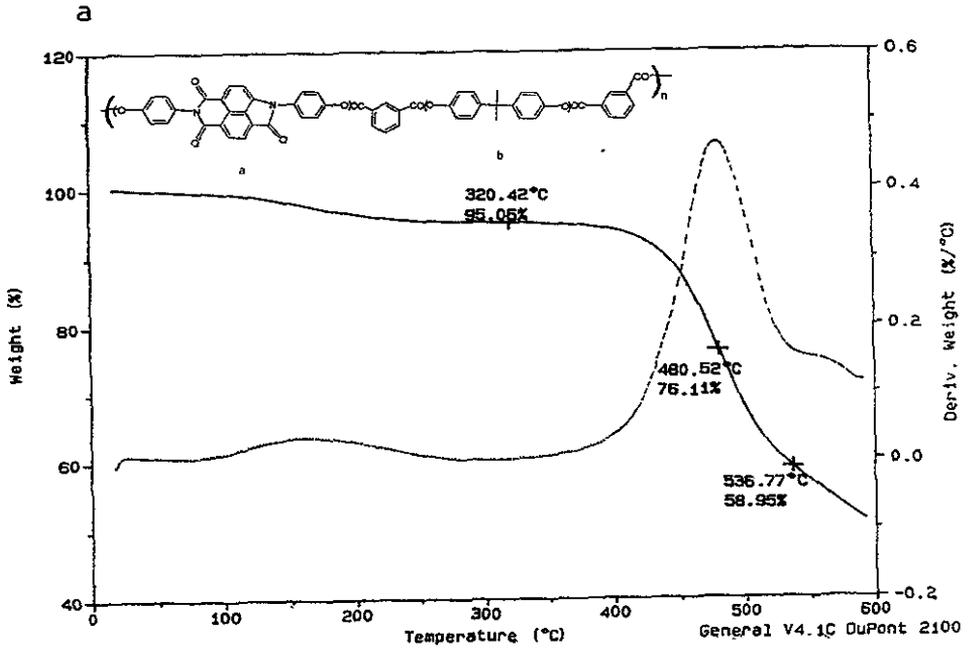


Espectros de RMN de a) ^1H y b) ^{13}C del Polímero XIII.

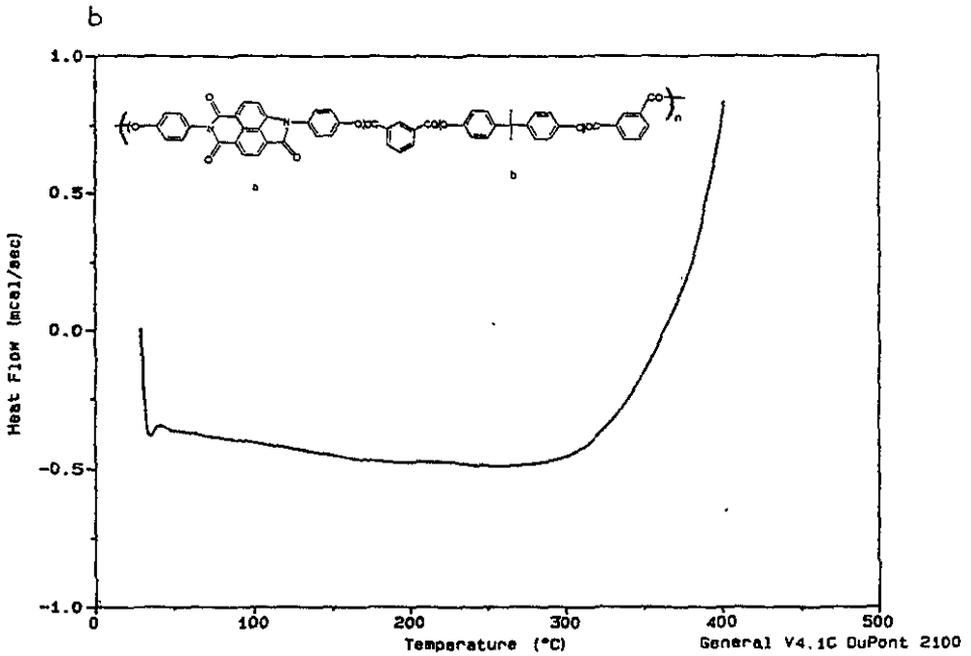


Espectro de I.R. del Polímero XIV.

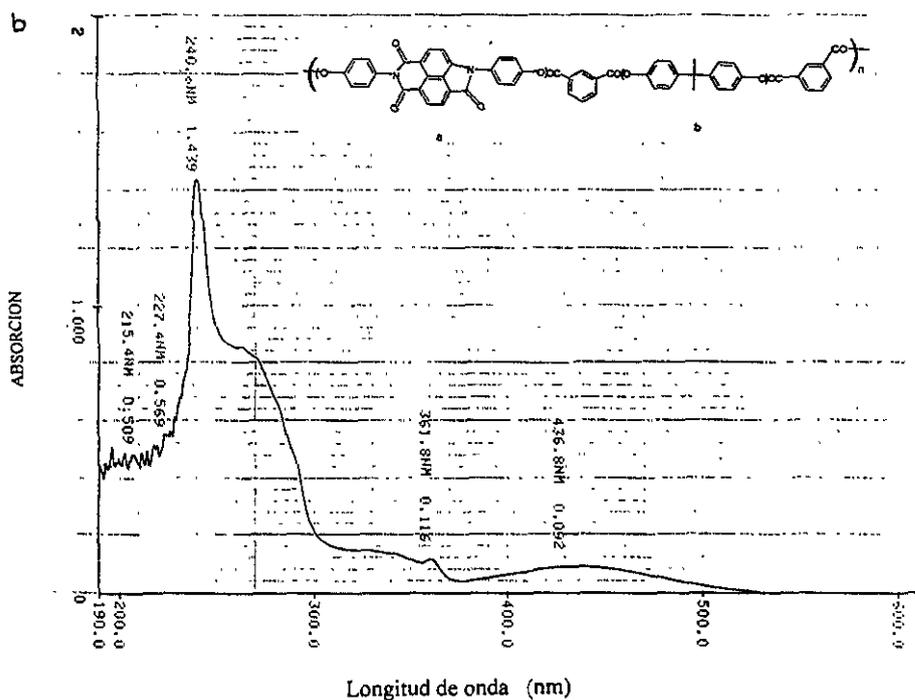
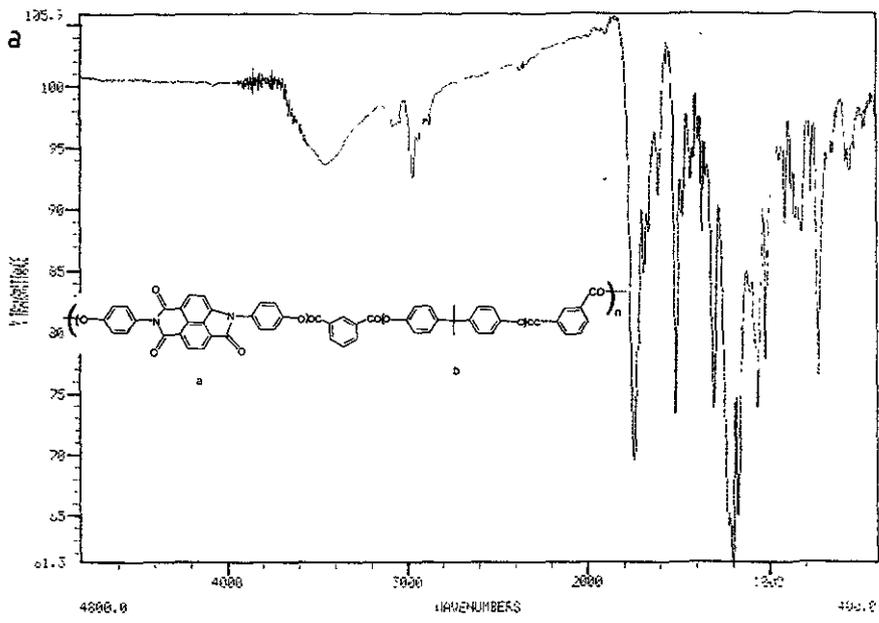
(cv) TGA



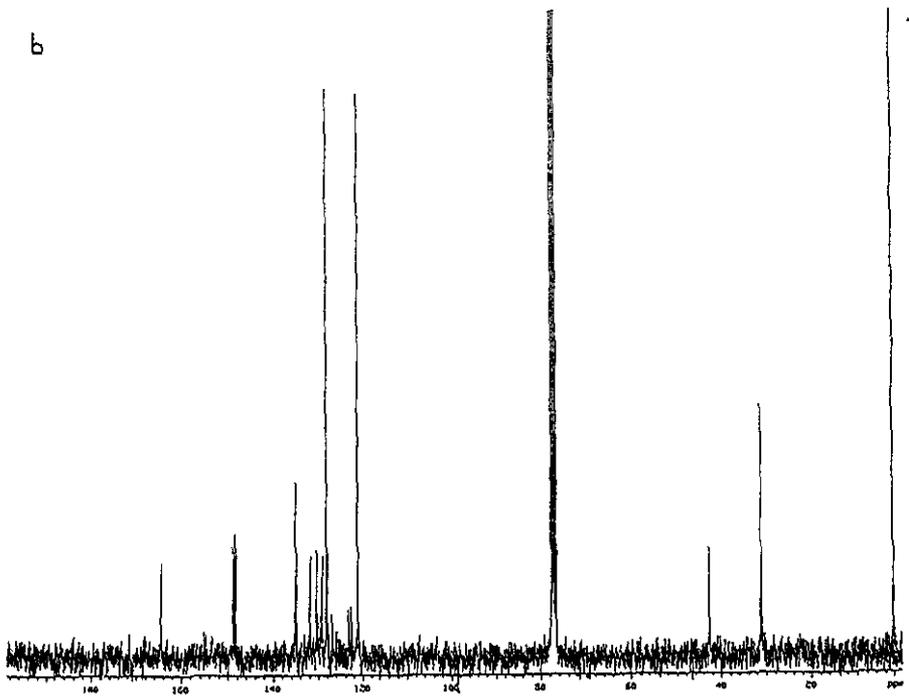
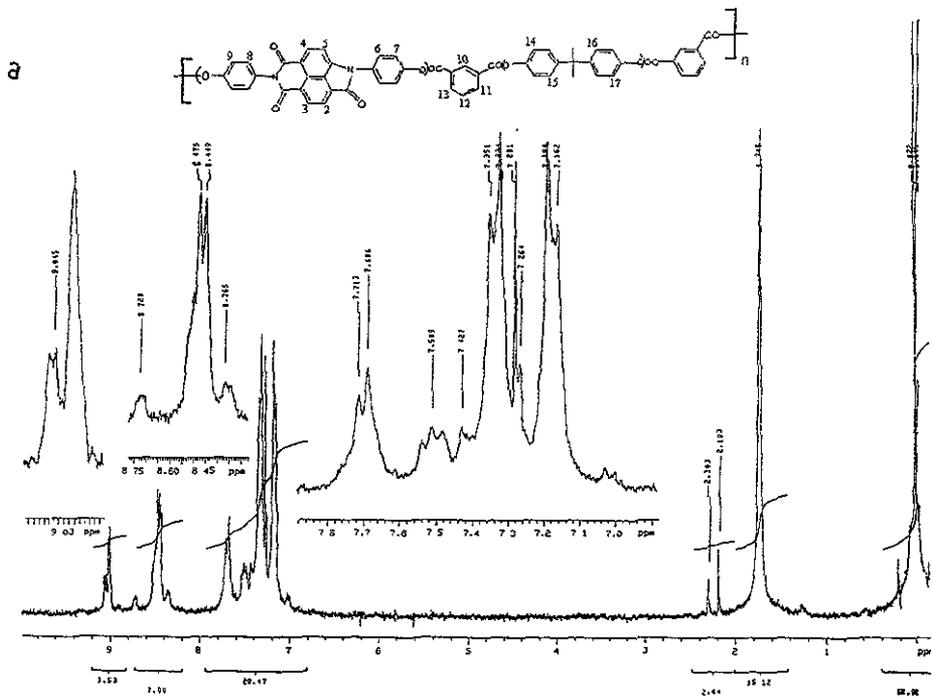
(cv) DSC



Termogramas de a) TGA y b) DSC del Polímero XIV.

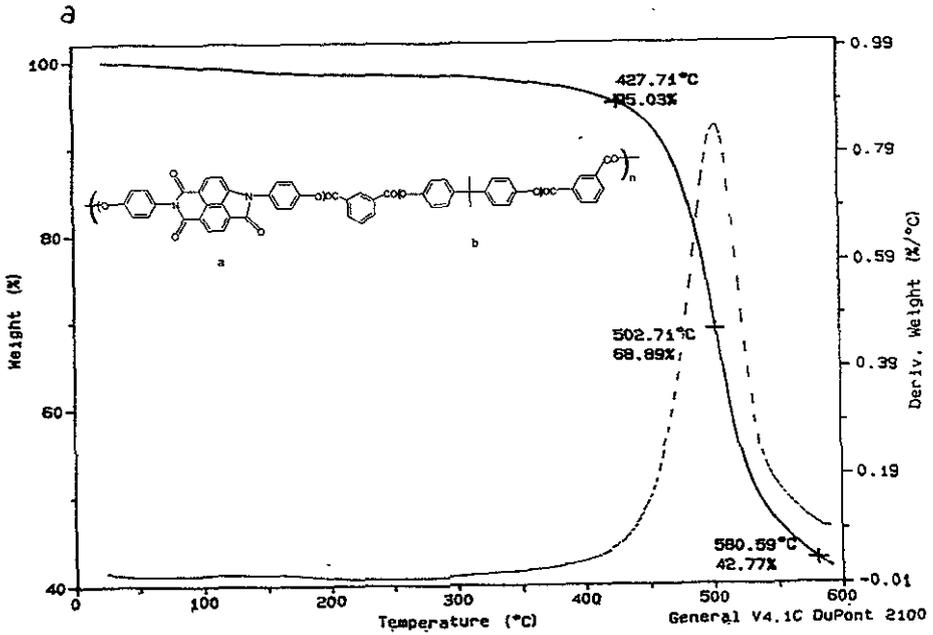


Espectros de a) I.R. y b) Absorción del Polímero XV.

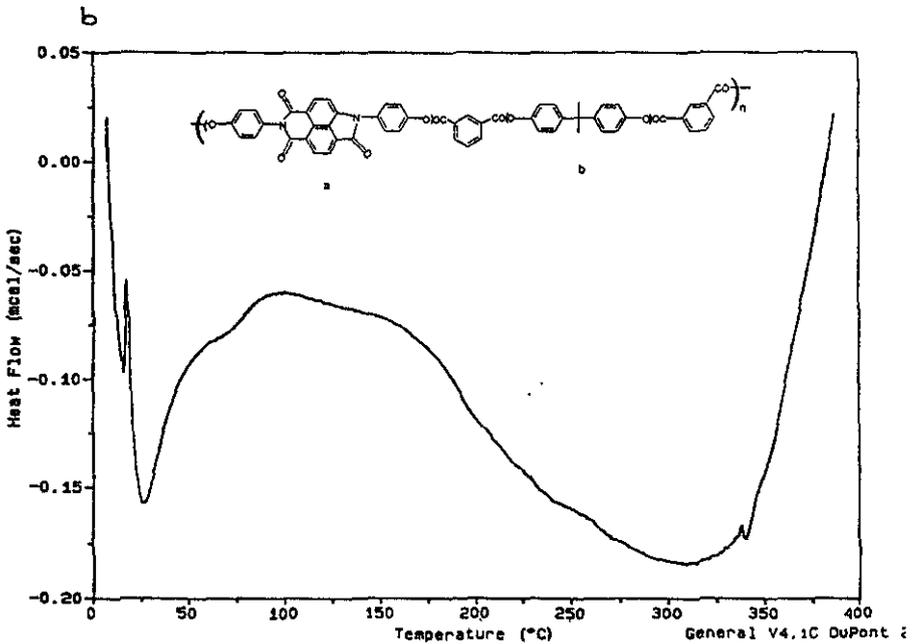


Espetros de RMN de a) ^1H y b) ^{13}C del Polimero XV.

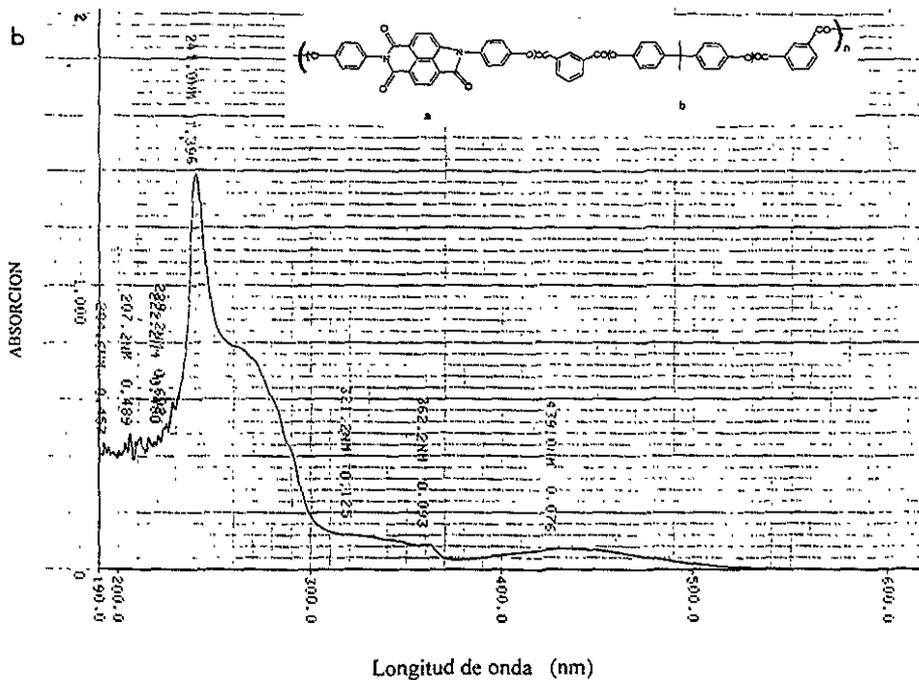
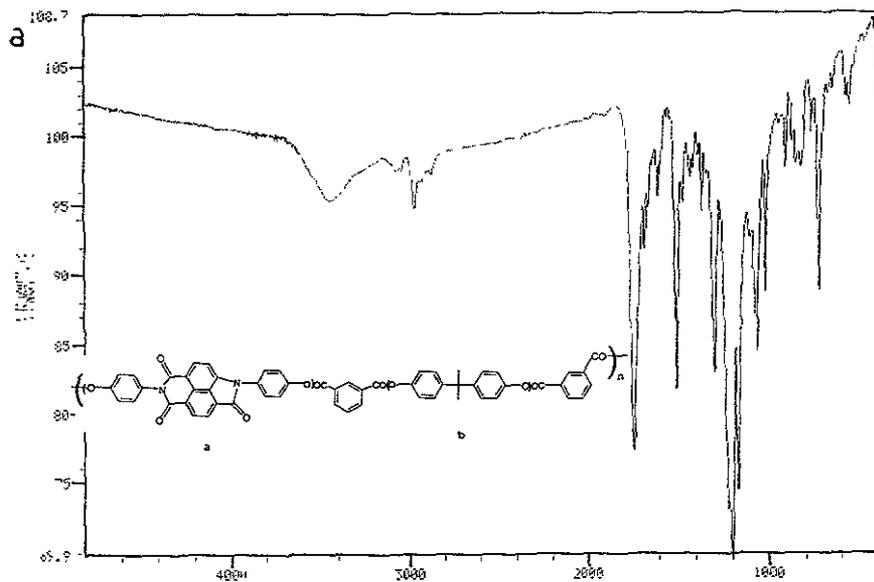
(CV) TGA



(CV) DSC

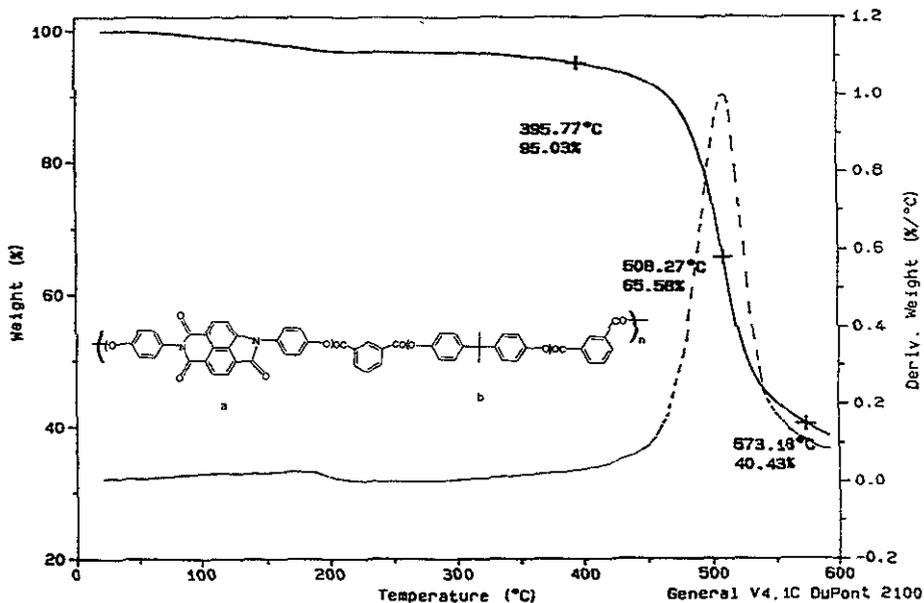


Termogramas de a) TGA y b) DSC del Polímero XV.

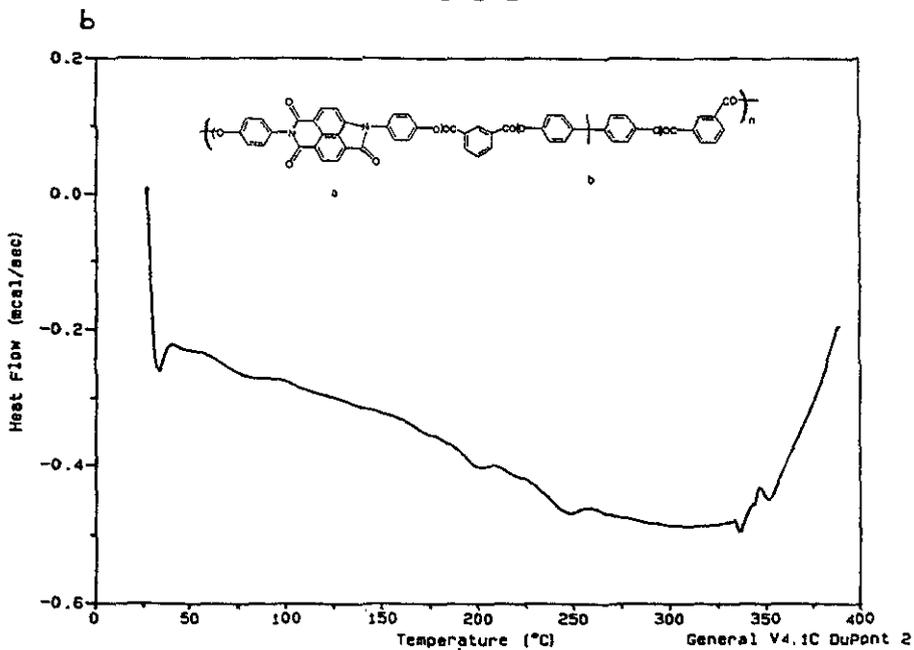


Espectros de a) I.R. y b) Absorción del Polímero XVI.

(CV) TGA



(CV) DSC



Termogramas de a) TGA y b) DSC del Polímero XVI.

APÉNDICES. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

APÉNDICE A. FUNDAMENTOS DE FOTOQUÍMICA

APÉNDICE B. FUNDAMENTOS DE ANÁLISIS TÉRMICO

APÉNDICE C. MATERIALES PARA ÓPTICA NO LINEAL

APÉNDICE D. MODELAJE MOLECULAR

APÉNDICE A

FUNDAMENTOS DE FOTOQUIMICA

En un proceso fotoquímico, una molécula se promueve a un estado excitado electrónicamente, por la absorción de luz, dado que los electrones pueden emigrar desde su nivel más bajo (en su estado basal), a un nivel más alto (un orbital desocupado) si se suministra energía en forma de luz. La luz de cualquier longitud de onda tiene un valor de energía dado por $E = h\nu$, donde ν es la frecuencia de la luz (c/λ) y h es la constante de Planck. Dado que los niveles de energía están cuantizados, la energía requerida para llevar un electrón de un nivel a otro posee un valor determinado.

La energía de las transiciones electrónicas corresponden a luz en el visible, uv cercano, y uv lejano. Las absorciones se expresan normalmente en unidades de longitudes de onda (λ), ya sea en angstroms (Å) o nanómetros (nm). Si un compuesto absorbe en el visible, presenta color y este corresponde al complementario del que absorbió.

Bajo condiciones ordinarias los picos son bandas anchas, esto se debe a que las moléculas tienen constantemente, movimientos vibracionales y rotatorios que están cuantizados. Una molécula ocupa no sólo un nivel electrónico dado, sino también, un estado vibracional y rotatorio determinados. La diferencia entre dos niveles vibracionales adyacentes es mucho más pequeño que la diferencia entre niveles electrónicos adyacentes.

Estado Singulete y Triplete.

En la mayoría de las moléculas orgánicas, todos los electrones están apareados en el estado basal. Cuando un electrón es promovido a un orbital de más alta energía, puede tener el mismo espín que antes o bien, el opuesto.

En una molécula, cuando dos electrones no apareados tienen el mismo espín, se dice que se tiene un estado triplete, mientras que cuando todos los espines están apareados

y por lo tanto se tienen espines opuestos, se tiene un estado de singulete. Así, en principio, para cada estado excitado singulete hay un correspondiente estado triplete. En muchos casos, el estado triplete tiene una energía más baja que el correspondiente estado singulete.

Tipos de Excitación

Para moléculas orgánicas hay cuatro tipos de excitación electrónica, que en orden decreciente de energía son:

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Alcanos, que no tienen electrones n o π .
2. $n \rightarrow \sigma^*$. Alcoholes, aminas, éteres, etc.
3. $\pi \rightarrow \pi^*$. Alquenos, aldehídos, ésteres, etc.
4. $n \rightarrow \pi^*$. Aldehídos, cetonas, ésteres, etc.

Existen dos formas principales de nombrar a los estados excitados: 1) indicando el orbital de partida y el nuevo orbital ocupado, por ejemplo π, π^* , o bien, 2) nombrando al estado basal S_0 y a los excitados $S_1, ..S_n$, y $T_1, ..T_n$, donde S significa singulete y T triplete, cuyas energías están dadas por el diagrama de Jablonski (ver figura 8)²⁷.

La mayoría de las transiciones son del estado S_0 a S_1 . Las transiciones de S_0 al estado triplete están prohibidas y las transiciones a singuletes más altos decaen rápidamente a S_1 .

A1.

ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN.

La luminiscencia, es la emisión de radiación óptica resultante de la excitación no térmica de los niveles de energía de átomos, moléculas, polímeros y cristales. Los materiales luminiscentes pueden ser clasificados en amplios grupos:

- * Moléculas aromáticas. Constituyen el grupo más grande, las cuales presentan luminiscencia en las fases vapor, líquido y sólido, así como en soluciones y se utilizan ampliamente como colorantes, en pinturas, etc.
- * Cristales inorgánicos. Incluyen al diamante, ruby, haluros de alquilo, sulfuro de zinc, entre otros. Su emisión es usualmente eficiente y es el resultado de defectos cristalinos o materiales dopados. Se utilizan en pantallas luminiscentes, láseres de estado sólido, etc.
- * Gases Nobles. En fase ya sea sólida, líquida o gaseosa y en solución. Se usan en lámparas de descarga, láseres de gas, etc.
- * Moléculas inorgánicas simples, las cuales luminescen en fase vapor, algunas de ellas se usan en lámparas de descarga (D_2 , N_2 , Hg), otros como láseres de gas (N_2 , Y_2 y CO_2).
- * Iones inorgánicos. Se trata de las tierras raras, que se emplean como activadores en cristales y vidrios. Su aplicación es en láseres de vidrio de neodimio.
- * Moléculas biológicas. Aminoácidos aromáticos, nucleótidos, clorofilas, carotenoides, vitaminas y hormonas.
- * Moléculas alifáticas. Parafinas y ciclohexano, las que se conocen por emitir en el UV lejano.

La luminiscencia se clasifica de acuerdo al modo de excitación:

absorción de luz	<i>fotoluminiscencia</i>
partículas de energía	<i>radioluminiscencia</i>
rayos catódicos	<i>cátodoluminiscencia</i>
campos eléctricos	<i>electroluminiscencia</i>
reacción química (usualmente oxidación)	<i>quimiluminiscencia</i>
procesos biológicos (enzimáticos)	<i>bioluminiscencia</i>
fricción y fuerzas estáticas	<i>triboluminiscencia</i>
sonido y ultrasonido	<i>sonoluminiscencia</i>

La fotoluminiscencia incluye a la fluorescencia y la fosforescencia, dependiendo de si la transición radiante es una transición de espín permitida entre dos estados con igual multiplicidad (singulete-singulete o triplete-triplete) o una transición prohibida entre dos estados con diferentes multiplicidades (singulete-triplete), respectivamente²⁸.

En general, el tiempo de vida de la fluorescencia es mucho más corto que el tiempo de la fosforescencia. En la fluorescencia, la emisión de luz ocurre inmediatamente después de la excitación, mientras que en la fosforescencia se atrasa perceptiblemente.

Tipos de Transiciones.

La excitación es una transición vertical²⁹. Muchas moléculas tienen un estado basal singulete (S_0). Los únicos estados excitados que pueden ser alcanzados directamente por la absorción de luz son los estados singuletes excitados ($S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$), como se muestra en la Figura 8. Los espines de los electrones están apareados (tienen el mismo espín) en estos estados.

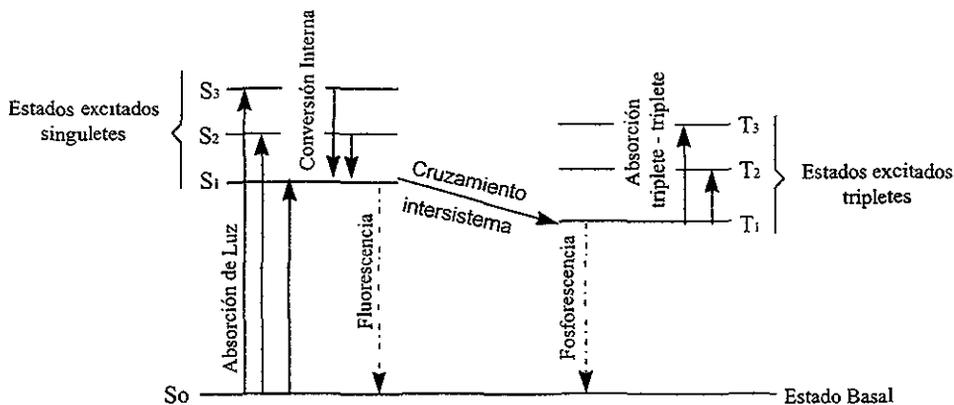


Figura 21. Diagrama de los procesos más importantes que envuelven estados excitados electrónicamente.

El estado excitado puede experimentar un cruzamiento intersistema. Este proceso comprende la inversión del espín de un electrón en un orbital medio lleno, dando un estado triplete, en el que ambos electrones no apareados, tienen el mismo espín. Por esta conversión, una molécula de un estado singlete excitado (S₁) puede alcanzar el primer estado triplete (T₁).

Los estados tripletes más altos (T₂, T₃, ..., T_n) pueden formarse únicamente cuando una molécula en su estado triplete más bajo (T₁) absorbe un nuevo fotón. Tal proceso es conocido como absorción triplete-triplete.

Tipos de emisión.

Una molécula excitada electrónicamente puede perder su energía por emisión de radiación, la cual se conoce como luminiscencia. Estos son los tipos de emisión que se pueden presentar:

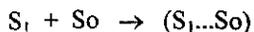
* Fluorescencia. Cuando pasa del estado singlete excitado más bajo (S₁) al estado singlete basal (S₀).

- * Fosforescencia. Emisión cuando se pasa del estado triplete excitado más bajo (T_1) al estado singulete basal (S_0).
- * Fluorescencia excímera. Emisión que ocurre como resultado de la descomposición de un complejo (excímero) formado entre el estado singulete excitado más bajo (S_1) y el estado singulete basal (S_0).
- * Fluorescencia retardada. Emisión producida por la descomposición del excímero formado entre estados tripletes excitados (T_1).
- * Conversión interna o intersistema. Es un proceso no radiante entre dos estados electrónicos diferentes de la misma multiplicidad, como $S_n \rightarrow S_1$, o $T_n \rightarrow T_1$. En este proceso una molécula excitada electrónicamente puede perder su energía en forma de calor. Se conoce también como Relajación Vibracional.
- * Transferencia de energía no radiante. Proceso de transformación de energía de una molécula excitada (donador) en estado singulete (o triplete) a una molécula (aceptor) en el estado singulete basal.
- * Disociación. Es un proceso por el cual la energía de excitación se usa para estimular la descomposición de una molécula en radicales libres.

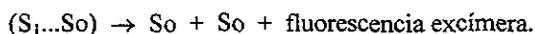
Tabla 17. Resumen de las principales transiciones electrónicas.

TRANSICIONES	ELECTRÓNICAS
$S_0 + h\nu \rightarrow S_1^v$	Excitación
$S_1^v \rightsquigarrow S_1 + \text{calor}$	Relajación Vibracional
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Fluorescencia
$S_1 \rightsquigarrow S_0 + \text{calor}$	Conversión Interna
$S_1 \rightsquigarrow T_1^v$	Cruzamiento Intersistema
$T_1^v \rightsquigarrow T_1 + \text{calor}$	Relajación Vibracional
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Fosforescencia

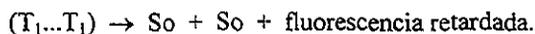
Un excímero es un agregado dimérico formado entre una molécula excitada en el estado singulete excitado más bajo (S_1) y una molécula en el estado singulete basal (S_0). Estos se forman en soluciones de polímeros concentrados o en el estado sólido. Los excímeros son inestables en su estado basal, pero son estables bajo excitación electrónica ³⁰.



Durante la descomposición de un complejo excímero se puede observar la fluorescencia excímera, la cual difiere de la fluorescencia normal:



Durante la descomposición de un complejo excímero formado entre estados tripletes excitados, se observa una fluorescencia retardada, la cual difiere también de la fluorescencia normal:



A1.

ESPECTROSCOPIA UV Y VISIBLE.

La espectroscopía es el estudio de las interacciones entre la energía radiante y la materia. La estructura de las moléculas origina la absorción de radiación a varias longitudes de onda y, como consecuencia, la generación de distintos colores. La energía radiante absorbida por los átomos es, generalmente en forma de angostas líneas de absorción con longitudes de onda en la región visible o ultravioleta del espectro de

radiación electromagnética. Durante éste proceso, los electrones de valencia de los átomos saltan a un orbital más alto y se dice que el átomo esta excitado (pasa a un nivel energético mayor) ³¹.

La absorción de energía por átomos sigue leyes físicas bien conocidas y suele ser predecible y reproducible. El color queda determinado por la luz de unas cuantas longitudes de onda que se absorben y por la luz de otras longitudes de onda más que se transmiten. La naturaleza química de las sustancias en solución determina la longitud de onda de la luz que se absorbe. La concentración de tales sustancias determina la cantidad de luz de esa longitud de onda que se absorbe. Por lo tanto, si luz monocromática (luz de un solo color o de una sola longitud de onda) se pasa a través de una solución, y si la solución absorbe luz de esa longitud de onda, la cantidad de esa luz debería, en cierta forma, ser proporcional a la concentración de las sustancias absorbentes: así se cuenta con una base para el análisis químico cuantitativo ³².

Una variedad de absorciones de energía son posibles, dependiendo de la naturaleza de los enlaces dentro de la molécula. Por ejemplo, los electrones en las moléculas orgánicas pueden formar parte de orbitales en enlaces fuertes σ , enlaces débiles π o no enlazantes (n). Cuando la energía se absorbe, todos los tipos de electrones pueden ser elevados o excitados a estados de antienlace los cuales pueden ser representados por el diagrama siguiente.

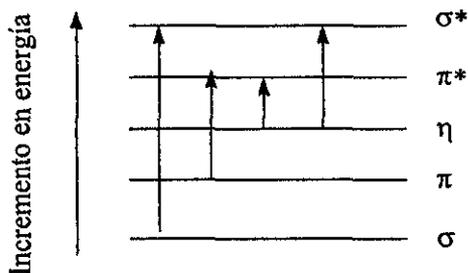


Figura 22 . Diagrama de las transiciones electrónicas asociadas al orbital respectivo.

La absorción y emisión de la radiación en la región del ultravioleta cercano y visible se asocia con las transiciones electrónicas en los sistemas σ y π de las moléculas.

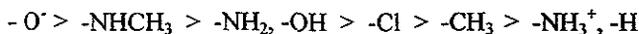
Muchas de las absorciones σ a σ^* para enlaces individuales tienen lugar abajo de los 200 nm en la región vacía del ultravioleta y los compuestos que contienen justamente enlaces σ , son transparentes en la región uv cercano/vis. Las absorciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ ocurren en la región del uv cercano/vis y los compuestos que tienen grupos aromáticos y heteroaromáticos absorben en la región del ultravioleta lejano (310-210 nm), debido a la presencia en las moléculas, de grupos insaturados conocidos como *cromóforos*.

Las longitudes de onda de estas absorciones características y sus absorbancias molares (ϵ) aumentan frecuentemente debido a la presencia de otros grupos químicos en la estructura molecular. Se encontró que grupos tales como -OH, -NH₂, halógenos y todos aquellos que poseen pares de electrones no compartidos, causan un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores, y son conocidos como *auxócromos*.

En los primeros trabajos que se realizaron sobre el color y la constitución de los compuestos orgánicos se introdujeron términos como "cromóforo" (usado para un grupo químico el cual tiene la propiedad de conferir color en una sustancia) y "auxócromo" (para un grupo que no es capaz de producir color en sí mismo, pero posee el poder de modificar o aumentar el color producido por el cromóforo). Ahora usamos el término cromóforo para indicar a un grupo capaz de absorber en el intervalo de 200-800 nm. y el de auxócromo, áquel que cambia la absorción a longitudes de onda mayores.

Otra denominación determina como efecto *batocrómico* a aquél que produce desplazamientos hacia longitudes de onda mayores y efecto *hipsocrómico* cuando los desplazamientos son hacia λ menores. Los cambios estructurales que aumentan la intensidad de la absorción reciben el nombre de *hipercrómicos* y aquellos que la disminuyen, se denominan *hipocrómicos*.

El efecto auxocrómico depende de la habilidad del grupo químico para donar electrones dentro del sistema conjugado. Las propiedades electro-donantes de algunos sustituyentes disminuye en el siguiente orden:



En esta lista se observa el efecto de la protonación del grupo NH_2 ; por lo que, cuando un protón se une al par de electrones libres del nitrógeno en el grupo amino, impide que éstos interactúen con los electrones π del benceno.

Para compuestos organometálicos, donde los metales de transición están unidos a ligantes orgánicos, los colores muy intensos se deben a las transiciones tipo $d \rightarrow d$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. Otro tipo de transición que afecta el color de estos compuestos se conoce como transferencia de carga, en el que un electrón que ocupa un orbital σ o uno π en el ligante es transferido a un orbital no lleno del metal, y viceversa.

Cuando se tiene conjugación de un mayor número de electrones π en el sistema, se requiere una menor energía para promover un electrón a un estado excitado, y por lo tanto, el valor de λ máx. aumenta. El efecto de deslocalización debido a la conjugación, reduce el intervalo entre el estado basal y el estado excitado; así, el valor de ϵ máx. tiende a incrementarse en forma proporcional al número de electrones presentes en el sistema conjugado.

La insaturación es esencial para la absorción de la luz. Para definir las características de absorción de un compuesto en particular, se puede proporcionar la longitud máxima de absorción (λ máx) y el intervalo de longitudes de onda sobre las cuales se presenta la más fuerte absorción. En la práctica, es usual dar el intervalo de longitud a la absorción media máxima (a la mitad de la anchura del pico).

Los espectros de absorción uv/visible son curvas muy anchas y no picos agudos. Esto es porque cualquier cambio en la energía electrónica se acompaña de un cambio correspondiente en los niveles de energía vibracionales y rotacionales. Estos cambios por sí mismos dan origen a espectros de absorción infrarroja. Sin embargo, cuando van acompañados de absorciones en el ultravioleta/visible, existe un gran número de posibilidades dentro de cada estado electrónico (de un nivel energético vibracional en el estado electrónico basal a uno de los diversos niveles vibracionales dentro del estado

excitado (figura 11) y las bandas de absorción individuales, normalmente se vuelven muy anchas ³³.

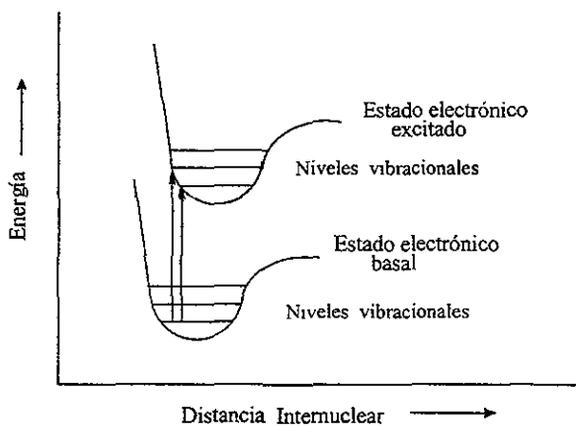


Figura 23. Diagrama donde se muestran transiciones de un nivel vibracional del estado basal a un nivel vibracional de un estado excitado.

APÉNDICE B

ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico se refiere a un conjunto de métodos, mediante los cuales se miden determinadas propiedades físicas de una muestra, la que se somete a cambios de temperatura controlados, como una función de la temperatura.

El calentamiento, en un intervalo amplio de temperaturas, puede dar origen a cambios en las propiedades de la muestra. En el análisis térmico, los cambios en el peso son la base de la Termogravimetría (TGA), mientras que la medición de los cambios en la energía son la base del Análisis Térmico Diferencial (DTA) y de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

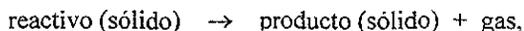
B1.

TERMOGRAVIMETRÍA (TGA)

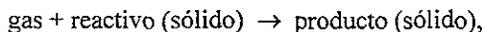
La termogravimetría (TGA) es la rama que examina los cambios de peso en una muestra, los cuales se registran como una función de la temperatura. No todos los eventos térmicos ocasionan cambios en la masa de una muestra (fusión, cristalización, temperatura de transición vítrea), pero hay algunas importantes excepciones, las cuales son: sublimación, vaporización, oxidación, reducción y descomposición. El TGA se usa principalmente para determinar la temperatura de descomposición y caracterizar la estabilidad térmica de los materiales sometidos a una variedad de condiciones y poder examinar los posibles procesos fisicoquímicos que pueden sucederse ³⁴.

El cambio de peso resulta ser característico de un material y depende fuertemente de las condiciones experimentales empleadas. Por lo que factores tales como, la cantidad de la muestra a analizar, su volumen, forma física, la velocidad de barrido y la naturaleza y presión de la atmósfera en la cámara de análisis deben determinarse previamente.

Los TGA son gráficos con el cambio de peso expresado como un porcentaje en el eje vertical y la temperatura o el tiempo en el eje horizontal (figura 12), los cuales proporcionan información cuantitativa en procesos donde hay cambios en el peso, lo que permite seguir la estequiometría de la reacción directamente. Por ejemplo:



donde se registra una pérdida en peso por la generación del gas, o



donde se registra una ganancia en peso debido a la reacción que ocurre.

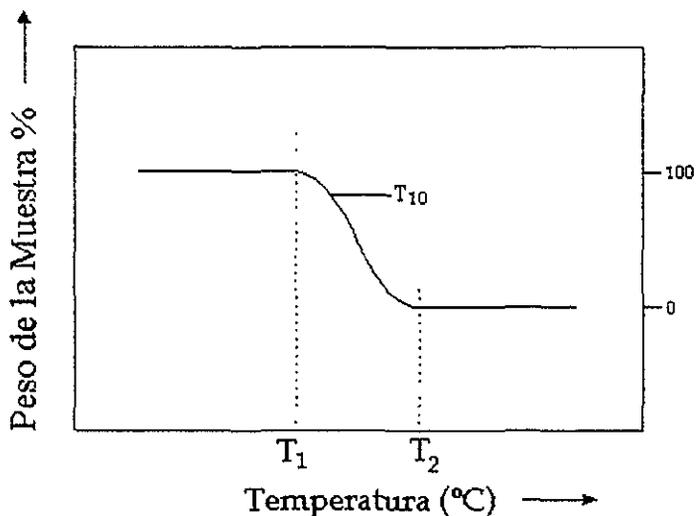


Figura 24. Una curva típica de TGA, donde se muestra el intervalo de temperatura (T_1 - T_2) donde se presenta la pérdida en peso y el valor característico de T_{10} .

Del gráfico de TGA se obtiene el valor a T_{10} , que es la temperatura a la cual se ha perdido el 10% en peso de la muestra, ya sea por descomposición o reacción. Este es un parámetro que permite determinar la estabilidad térmica de la muestra, es decir, a esta temperatura cierto material se descompone en un porcentaje apreciable y pierde sus propiedades. Por lo cual, debajo de esta temperatura el material es estable térmicamente.

B1.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

El DSC es una técnica en la cual se mide la energía que se ha aplicado a una muestra para mantener una temperatura dada. Empleando esta técnica es posible detectar los cambios de entalpía ($\Delta H = \Delta G + T\Delta S$) que se efectúan cuando la muestra se calienta o se enfría bajo condiciones fijas.

En el DSC el instrumento mantiene a la muestra y a la referencia a la misma temperatura. La cantidad de calor que ha sido aplicada a la muestra o a la referencia (para poder tener esta equivalencia en temperaturas) se mide constantemente dentro del intervalo de temperaturas utilizado. Este flujo de calor da una medida de la cantidad de calor absorbida o emitida en una transición particular, y por ende, da mediciones calorimétricas directamente.

Para mantener idénticas temperaturas, se controla eléctricamente la velocidad a la cual se les transfiere calor.

Esto se representa como un gráfico del flujo de calor (mJ/seg) contra la temperatura (figura 13). Este gráfico mostrará una endotérma cuando exista fusión y una endotérma o exotérma cuando ocurra una descomposición. El valor de un pico endotérmico o exotérmico se usa como una medida del punto de fusión (T_m). El área bajo la curva de una endotérma de fusión, es proporcional al calor latente de fusión de la muestra.

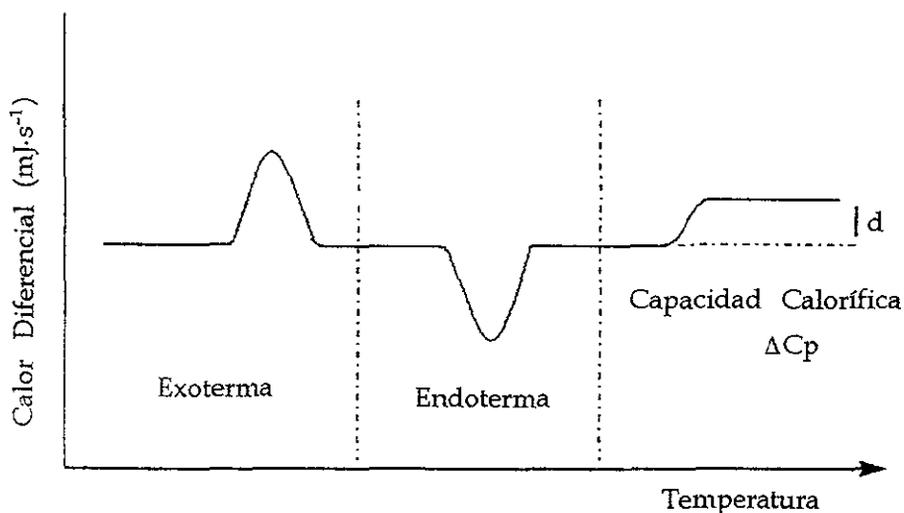


Figura 25. Representación de los tres procesos que se observan en DSC.

El DSC también puede proporcionar información sobre cambios estructurales como por ejemplo, en las transiciones sólido-sólido donde ocurre un cambio en la estructura del cristal se observa como un cambio endotérmico o exotérmico.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una propiedad importante respecto de muchos materiales poliméricos, cerámicos y vítreos. La T_g es el valor al cual un material presenta un cambio de un estado sólido, rígido a un estado elastomérico o viscoso.

La temperatura de transición vítrea T_g , la presentan los polímeros amorfos o debido a las regiones amorfas de polímeros parcialmente cristalinos, y se observa en DSC como un progresivo incremento en la capacidad calorífica de la muestra durante el calentamiento debido a un aumento en el movimiento molecular en el polímero³⁵.

APÉNDICE C

Materiales para Óptica no Lineal

El fenómeno de la óptica no lineal ha tomado gran relevancia, sobre todo en los sistemas que emplean luz como medio de transporte de la información y que ofrecen la posibilidad de transmisión, almacenamiento y procesamiento de datos e imágenes a altas velocidades. Tales sistemas requieren materiales con una buena transformación óptica no lineal (susceptibilidad óptica no lineal), por lo que su desarrollo e investigación ha aumentado considerablemente, formando parte crucial en el desarrollo de sistemas electrónicos y de comunicaciones.

La óptica se encarga del estudio de la interacción de la luz con la materia. El resultado de esta interacción puede dar lugar a una respuesta, lineal o no lineal, de acuerdo a los siguientes fundamentos : a) las interacciones más comunes de la luz con la materia, tales como la refracción, reflexión y difracción ocurren en el dominio lineal, esto es, la magnitud del efecto observado cambia linealmente con la intensidad de la luz, b) la óptica no lineal estudia las interacciones de campos electromagnéticos en diversos medios para producir nuevos campos alterados en fase, frecuencia o amplitud u otras características de propagación de los campos incidentes en el medio. Esto dará origen a dos efectos importantes, la generación del segundo y tercer armónico (SHG y THG) ³⁶⁻³⁷.

Ambos efectos, el lineal y el no lineal se muestran en el figura 26. La generación del segundo y tercer armónico están relacionados directamente con la frecuencia de la luz incidente y generan un luz de frecuencia duplicada o triplicada.

La generación del segundo armónico (SGH) sólo puede ser observado en sistemas que son no centrosimétricos ³⁸.

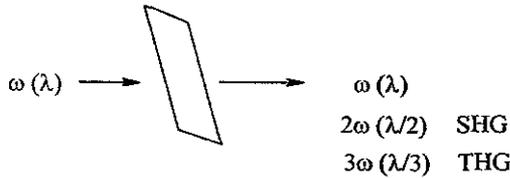


Figura 26. Efectos : lineal (ω) y no lineal (2ω y 3ω), generados como resultado de la interacción de la luz con la materia.

La no linealidad en la respuesta óptica, es el resultado de una fuerte interacción entre las ondas de luz y el material en el cual se propagan. Esto está directamente relacionado a nivel microscópico (molecular), con el cambio no lineal del momento dipolo inducido (m) de cada unidad no lineal, como una función del campo eléctrico de la luz (E).

$$p = m_{ind} = aE + bEE + gEEE + \dots$$

Donde p significa polarización, a representa la polarizabilidad, b y g la primera y segunda hiperpolarizabilidades respectivamente. Los términos no lineales (b y g) se vuelven importantes cuando el campo eléctrico externo es bastante grande, como lo sería el proveniente de un haz intenso de láser.

A escala macroscópica, la polarización puede expresarse como ³⁹:

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots$$

en la cual, $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ se denominan susceptibilidad óptica no lineal de segundo y tercer orden respectivamente.

Muchos materiales orgánicos e inorgánicos que son altamente polarizables, se consideran buenos candidatos para óptica no lineal. Sin embargo, la polarización neta de un material depende de sus propiedades de simetría. Como puede derivarse de la ecuación de polarización, los términos impares son independientes de la orientación, pero los términos pares desaparecen en un ambiente centrosimétrico, por lo que, los materiales para NLO de segundo orden deben ser orientacionalmente no céntricos. Tal restricción no se aplica a materiales de tercer orden.

Muchas de las funciones electroópticas que se llevan a cabo por materiales con χ^2 también pueden llevarse a cabo por materiales con valores suficientemente grandes de χ^3 sin la restricción de requerimientos de simetría.

Las películas de polidiacetileno tienen uno de los valores más grandes conocidos de χ^3 ($\sim 10^{-11}$ ues), los cuales son conocidos por su aplicación en óptica no lineal⁴⁰.

Cuando el campo eléctrico oscilante de la luz interacciona con el material (medio óptico), afecta a todas las cargas presentes no únicamente al electrón. Por ejemplo, para materiales que contienen dipolos eléctricos como la molécula del agua, el dipolo se alarga o se reorienta con respecto al campo aplicado y en materiales iónicos, los iones se mueven y se orientan unos respecto a otros. Estos movimientos iónicos y dipolares implican una reorientación nuclear.

La magnitud de esta polarización depende de que tan rápido las cargas pueden moverse para mantenerse con respecto a las oscilaciones del campo eléctrico. Únicamente los electrones son eficientemente polarizados por un campo de frecuencia óptica alta, debido a que poseen una masa pequeña. Cuanto más pesados, más lento es su movimiento, por lo que, los núcleos y las moléculas son eficientemente polarizadas a bajas frecuencias.

La siguiente figura muestra la polarización, en materiales de distintas características electrónicas, que se da como resultado de la interacción con un campo eléctrico externo.

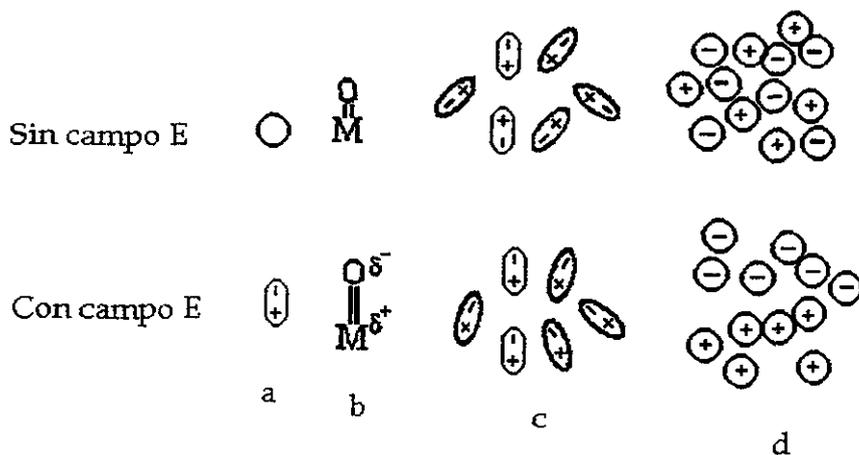


Figura 27. Diferentes mecanismos para inducir polarización a través de: a) redistribución de la densidad electrónica ; b) alargamiento del enlace ; c) alineamiento de los dipolos ; d) separación de iones.

Los materiales inorgánicos son mucho más conocidos en su aplicación para NLO de segundo orden que los orgánicos, por lo que los dispositivos ópticos no lineales que se han desarrollado están hechos de cristales inorgánicos ferroeléctricos tales como: LiNbO_3 , D_2KPO_4 o BaTiO_3 . En tales compuestos, la polarización es el resultado de la separación de cargas inducidas por el arreglo de los iones en movimiento, debido a su interacción con el campo eléctrico de la luz.

Ciertas moléculas orgánicas conjugadas han mostrado propiedades ópticas no lineales apreciables, por lo que se ha desarrollado un particular interés en obtener nuevos compuestos, esto se debe a que:

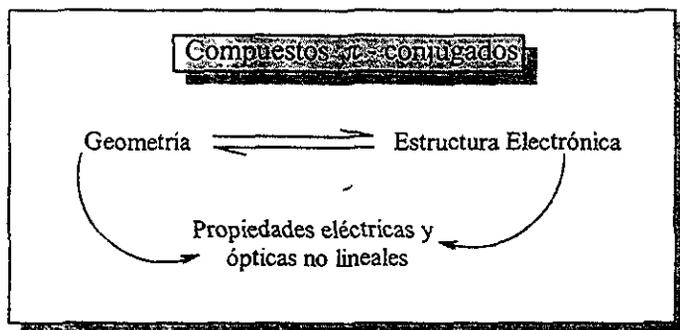
1.- En estos sistemas π conjugados, se puede obtener una gran separación de cargas (polarizabilidad) debido a la fácil deslocalización de la nube π , esto hace suponer que la respuesta óptica no lineal no sólo es intrínsecamente grande, sino también muy rápida, debido a que se trata de un movimiento electrónico (femtosegundos).

2.- La ventaja del fácil procesamiento, en particular a través de la formación de películas delgadas.

3.- La posibilidad de diseñar un compuesto para los requerimientos precisos de un efecto óptico no lineal determinado, a través de métodos sintéticos.

Sin embargo, están limitados por su pobre estabilidad térmica y química ⁴¹.

En estos compuestos π conjugados, la geometría y la estructura electrónica están interconectadas, de manera que ambas determinan las propiedades ópticas del material.



En general, para obtener materiales que posean una aceptable calidad para ser empleados en dispositivos electrónicos, éstos deben presentar las siguientes características :

- 1.- Buena *procesabilidad*, lo cual puede llevarse a cabo por la incorporación de grupos cromóforos en las matrices poliméricas.
- 2.- Alta *no linealidad* macroscópica, lo cual requiere de un eficiente alineamiento dipolar, inducido por un campo eléctrico (una eficiente orientación)
- 3.- Alta *estabilidad temporal* de la orientación del dipolo, lo cual es posible cuando se acopla un cromóforo en un polímero con un valor alto de T_g o cuando se forman redes de moléculas orgánicas entrecruzadas.
- 4.- Baja *pérdida óptica* a la longitud de onda operante.

La optimización de cualquiera de las propiedades mencionadas anteriormente no presenta dificultad, sin embargo, la simultánea realización de todas ellas, es un trabajo complicado, debido a que están interrelacionadas, por lo que la optimización de una, frecuentemente causa la atenuación de las otras. Por ejemplo, para obtener una alta estabilidad temporal de la alineación dipolar, se emplean poliimidas (polímero de alto T_g), en el cual la orientación dipolar puede estabilizarse a la temperatura de operación de los dispositivos electroópticos, debido a la congelación del movimiento del cromóforo cuando la temperatura se disminuye abajo de la temperatura de orientación. Sin embargo, ya que el procesamiento de las poliimidas demanda altas temperaturas o requiere condiciones fuertemente ácidas, no siempre es posible obtener películas de alta calidad óptica. Además, puede ocurrir la descomposición de los cromóforos, especialmente de aquellos con altas hiperpolarizabilidades moleculares. Por lo que, un intento para ganar una alta estabilidad temporal empleando polímeros de altos T_g 's, frecuentemente da como resultado una procesabilidad poco satisfactoria, una pobre eficiencia en la orientación y grandes pérdidas ópticas ⁴².

Los materiales orgánicos con propiedades ópticas no lineales de segundo orden (NLO) se sintetizan comúnmente a partir de cromóforos orgánicos con una alta no linealidad microscópica (b), los cuales se incorporan en matrices poliméricas y se orientan con un campo eléctrico para obtener un alineamiento dipolar no centrosimétrico.

La siguiente ilustración muestra los diferentes mecanismos de incorporación de cromóforos en matrices poliméricas :

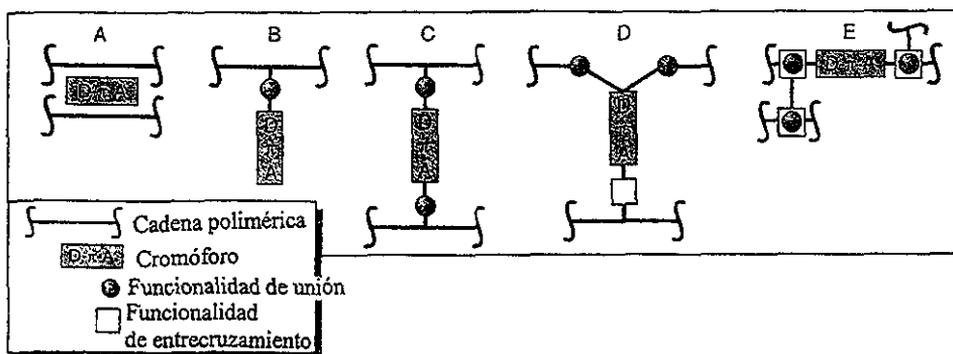


Figura 28. Ilustración esquemática que muestra las formas de incorporar un cromóforo en una cadena polimérica : A) Un polímero receptor - huésped, B) Un cromóforo unido a la cadena polimérica, C) Un cromóforo de entrecruzamiento, D) Un cromóforo unido al polímero y el subsecuente entrecruzamiento, E) Un cromóforo que forma parte de la cadena principal prepolimérica y el subsecuente entrecruzamiento con una parte suplementaria.

Estos cromóforos típicamente consisten de un grupo electrodonador y un aceptor que están conectados por sistemas π conjugados (D- π -A). La presencia de ambos donador y aceptor, en posiciones finales opuestas de la molécula da una contribución adicional debido a la transferencia de carga intramolecular ⁴³.

Los cromóforos con grandes susceptibilidades NLO pueden ser obtenidos ya sea, por el incremento del efecto electrodonante o electroaceptor, o debido a una mayor extensión (representado por X) del sistema π conjugado que une a los grupos donadores y aceptores.

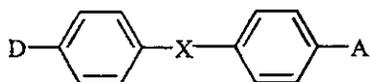


Figura 29. Sistema D- π -A : Grupo donador - sistema π conjugado - Grupo aceptor.

Por lo que, la planaridad, conjugación y extensión contribuyen a la polarizabilidad de la molécula. Sin embargo, el obtener materiales no centrosimétricos ha representado un gran obstáculo para la síntesis de materiales con grandes no linealidades debido a que la mayoría de los compuestos orgánicos no quirales cristalizan en grupos espaciales centrosimétricos.

El método más ampliamente usado para generar una no centrosimetría artificial y el único cercano a la comercialización es el planteamiento polímero-orientado. Si las especies dipolares NLO se disuelven en un polímero y están sujetas a un campo eléctrico mientras se aumenta la temperatura por arriba de la temperatura de transición vítrea, la interacción del dipolo con el campo causa que las especies dipolares se alineen a un cierto alcance en la dirección del campo aplicado. Si el polímero se enfría al estado vítreo con el campo aplicado, entonces el campo induce un alineamiento no centrosimétrico que se congela en el lugar, dando un material con una no linealidad de segundo orden. Sin embargo, este alineamiento es termodinámicamente inestable y tiende a decaer disminuyendo la no linealidad.

Podemos decir que en general , los intentos por incrementar la magnitud de la no linealidad esta enfocada, como se había mencionado, a la fuerza de los grupos donador y aceptor como grupos finales de los cromóforos y al aumento de la longitud de la cadena entre el donador y el aceptor (por el incremento en el número de dobles enlaces) ⁴⁴.

Comparada con el efecto no lineal de segundo orden, la historia de la no linealidad de tercer orden en sistemas orgánicos es relativamente reciente. No existen requerimientos de simetría para expresar la susceptibilidad de tercer orden, así que toda especie de materiales son candidatos potenciales : líquidos, películas, vidrios y cristales.

Eventualmente, consideraciones prácticas tales como la procesabilidad se vuelven más importantes que la magnitud de la no linealidad. Así, materiales con altos valores de χ^3 son aquellos con un sistema de estructuras polarizables y altamente conjugadas, tales como polidiacetilenos ^{16,45,46,47}.

Una importante característica estructural, emergente de estudios experimentales y teóricos, es la importancia que tiene la conjugación π , en las propiedades ópticas no lineales. Aunque los polímeros orgánicos exhiben los valores más grandes de $\chi^{(3)}$, con tiempos de respuesta de femtosegundos, la no linealidad no es suficiente para ser útil. El valor limitante de $\chi^{(3)}$ parece ser de 10^{-9} ues. El otro problema de aplicación es la disponibilidad de materiales poliméricos procesables para la fabricación de películas de buena calidad para ser empleados en sistemas electrónicos ⁴⁸.

Es claro que las estrategias de diseño electrónico tendrán que desarrollarse para diversas aplicaciones en el intervalo de los tiempos de respuesta de femtosegundos, que son los tiempos observados en materiales orgánicos π -conjugados, lo cual es muy importante para la óptica computacional y tecnologías de comunicaciones, con respecto a los mas lentos (microsegundos) que actualmente se emplean.

Se prevee que los polímeros dominarán en el desarrollo de materiales orgánicos para óptica no lineal de tercer orden. Hay diversas razones para hacer esta proyección. La primera de todas son las grandes respuestas no lineales observadas en polímeros orgánicos conjugados, donde la deslocalización de electrones parece ser un requerimiento inherente⁴⁹. Asimismo, estos compuestos deben ser térmica, mecánica y ambientalmente estables, además de que es altamente deseable tener un polímero soluble para propósitos de procesamiento, lo que representa las metas hacia las cuales debe estar dirigida la investigación.

APÉNDICE D

MODELO QUIMICO

Un material consiste de un ensamble de moléculas que pueden ser representados por todos los átomos que la forman y los átomos a su vez consisten de un núcleo y electrones. El modelo más detallado que puede ser empleado para la evaluación de las propiedades físicas de los materiales tiene que hacer uso de todo el conocimiento que sobre la estructura de la materia se tiene, sin embargo, por razones prácticas no es posible trabajar con un modelo que represente adecuadamente toda la molécula. por lo que generalmente hay varios niveles de aproximación.

Una de las mayores simplificaciones que se hacen es que, los detalles electrónicos no son calculados explícitamente, y el papel de los electrones se considera en términos del enlace químico y las valencias preferentes de los átomos. Así, el número de partículas en el sistema se reduce en aproximadamente un orden de magnitud ; por ejemplo, el átomo más común el carbono, se trata como una sola partícula en vez de considerarla como un núcleo con 6 electrones. Lo que hace que los métodos computacionales utilizados, se simplifican por la eliminación de la extensión y el número de cálculos electrónicos a realizar (que se basan en la teoría de orbitales moleculares), con lo que también el costo se ve disminuido ⁵⁰.

Modelado Molecular

El modelado molecular emplea técnicas apoyadas por computadora para el estudio de moléculas, incluyendo sistemas poliméricos o fragmentos de tales sistemas. De las técnicas más utilizadas se encuentran : mecánica molecular, mecánica cuántica, dinámica molecular, modelado intermolecular y análisis de formas moleculares.

Por diferentes direcciones se puede llegar a evaluar la energía de una molécula. Cada una de estas tiene suposiciones inherentes, limitaciones, y diferentes grados de sofisticación. Pero en términos generales, estos pueden considerarse como metodologías *ab initio*, *semiempíricos* y *empíricos*.

La mecánica cuántica define la energía de una molécula usando la ecuación de Schrödinger como $H\Psi = E\Psi$. Cada método de evaluación de la energía es definido, dependiendo en como H, el hamiltoniano, se expresa y como se representan los orbitales.

Métodos Ab initio. El método *ab initio* representa los orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos y cada electrón en la molécula es tratado explícitamente, pero está limitado a un tamaño de molécula, usualmente entre 20 y 30 átomos. Los paquetes más empleados incluyen GAUSSIAN y HONDO.

Métodos Semiempíricos. Estos métodos son similares a los *ab initio*. En este caso se tratan explícitamente sólo los electrones de valencia y consideran a los electrones de la capa interna como una constante. Esto reduce ampliamente el sistema bajo estudio, y se utiliza para moléculas de entre 50-100 átomos. Los métodos más conocidos son CNDO y MNDO, entre otros, incluidos en el paquete MOPAC.

Mecánica Molecular. La mecánica molecular es la evaluación de la energía potencial de las moléculas usando física clásica. Las moléculas son representadas como esferas, unidos unos a otros por resortes. La energía de la molécula entonces se define, como una fuerza aditiva de las interacciones de cada átomo con respecto a otro. Esta energía se expresa como :

$$\begin{aligned} \text{Energía} &= f(\text{distancias atómicas}) = f(\text{rotaciones} + \text{geometría}) = f(\text{coordenadas cartesianas}) \\ &= f(\text{coordenadas internas}). \end{aligned}$$

La mecánica molecular usa las coordenadas cartesianas de la molécula. Cada átomo es desplazado de su posición original a través de un algoritmo ; el algoritmo

particular generalmente define el tipo particular de cálculo ha realizar, por lo que, la energía total se define como :

$$\text{Energía : } E (\text{geometría}) + E (\text{rotaciones}) + E(\text{no enlazante}) + E (\text{otra})$$

Las barreras de energía son específicas para cada tipo de enlace y para cada ángulo en particular ⁵¹.

Dinámica Molecular. Aunque el modelaje molecular como se ha descrito anteriormente es la evaluación de la energía potencial de un sistema molecular, es también posible considerar la contribución de la energía cinética, como la derivada de las ecuaciones del movimiento de Newton :

$$\text{Fuerza} = \text{masa} \times \text{aceleración}$$

Ya que la fuerza es la derivada negativa de la energía potencial y la aceleración es simplemente la segunda derivada de las posiciones atómicas con respecto al tiempo, el resultado es :

$$\delta V / \delta r = m_i \delta^2 r_i / \delta t^2$$

Estas ecuaciones de movimiento pueden ser integradas con respecto al tiempo para calcular las trayectorias de cada átomo en el sistema y, por lo tanto, r_i para cada átomo como función del tiempo. Las fuerzas se calculan de las funciones básicas de energía potencial sobre un pequeño intervalo de tiempo, del orden de los 10^{-5} s. La aceleración es entonces calculada de acuerdo a la ecuación de movimiento y la velocidad y posición de cada átomo son actualizadas y el proceso completo se repite ⁵¹.

Polímeros

Cuando se modelan polímeros, es importante considerar que en términos de funciones de energía potencial, son muy parecidos a moléculas orgánicas pequeñas. La principal diferencia es que hay un gran número de átomos y muchas variables adicionales a tratar.

El mejor camino que puede utilizarse es con un modelo del compuesto que contenga un tamaño determinado y representativo (monómeros, trímeros, etc.) y aplicar la experiencia en sistemas poliméricos. Considerando que la información de la isomerización y tacticidad en estos sistemas es muy importante ⁵²⁻⁵³.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- K. L. Mittal, *Poliimides*, Plenum Press. Nueva York, 1984.
- 2.- H. R. Kricheldorf, *Handbook of Polymer Synthesis*, Parte B, Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 1992.
- 3.- H.J. Lee, M.H. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1998, 36, 301.
- 4.- D. R. Robello, P. T. Dao, J. S. Schildkraut, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 284 .
- 5.- H. J. Lee, S. J. Kang, H. K. Kim, H. N. Cho y J. T. Park, *Macromolecules*. 1995, 28, 4638.
- 6.- M. Becker, L. Sapochak, R. Ghosen, C. Xu y L. R. Dalton, *Chem. Mater.*, 1994, 6,104.
- 7.- P. Pretre, P. Kaatz, A. Bohren, P. Guuter, B. Zysset, M. Ahlheim, M. Stahelin y F. Lehr, *Macromolecules*, 1994, 27, 5476.
- 8.- R. Dagani, *Chem. Eng. News*, 1996, 74, 22.
- 9.- H. J. Sawada, *Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.*, 1970, C4, 149 .
- 10.-N. C. Billingham, "Recent developments in ring-opening polymerisation", in *Developments in Polymerisation*, Vol. 1, Capítulo 4, Aplied Science Publishers, Londres, 1979.
- 11.-H. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 6404 .
- 12.-H. Langhals, *Heterocycles*, 1995, 40, 477.
- 13.-L. Feiler, H. Langhals y K. Polborn, *Liebigs Ann.*, 1995, 1229.
- 14.-E. Bondarenko y V. Shigalevskii, *J. Org. Chem. USSR* (Engl. Transl.), 1986, 22, 1155.
- 15.-H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.*, 1991, 124, 529.
- 16.-H. Langhals y P. Unold, *Angew. Chem. Int. de Engl.*, 1995, 34, 2234.
- 17.-D- π -A : Un grupo donador y un aceptor conectados por sistemas π conjugados
- 18.-S. Fomine, L. Fomina, V. García y R. Gaviño, *Polymer*, 1998, 39, 6415.
- 19.-H. Nalwa, *Advanced Materials*, 1993, 5, 341.
- 20.-M. T. Zhao, B. P. Singh y P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, 1988, 89, 5535.
- 21.-R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders Company. Toronto, 1981.

- 22.-H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, VCH. Weinheim, 1975.
- 23.-T Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*. 1a. ed. Vanderhoeck & Ruprecht. Göttingen, 1951.
- 24.-S. Fomine, L. Fomina, R. Arreola y J. C. Alonso, *Polymer*, 1998, 40, 2051.
- 25.-A. Mathias, P. Hampson y R. Westhead, *J. Chem. Sci.*, 1971, B2, 397.
- 26.-M. Levine y S. Temin, *J. Polymer Sci.*, 1958, 28, 179.
- 27.-J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3a. Ed, John Wiley & Sons. Nueva York, 1985.
- 28.-K. D. Mielenz, *Optical Radiation Measurements*, Vol. 3, Academic Press. Nueva York, 1982.
- 29.-F. A. Carey y R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 3a. Ed., Parte A, Plenum Press. Nueva York, 1990.
- 30.-J. F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons. Nueva York, 1980.
- 31.-J. W. Robinson, *Atomic Spectroscopy*, Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 1996.
- 32.-S. Brewer, *Química Analítica*, Ed. Limusa. México, D.F., 1987.
- 33.-R. C. Denney y R. Sinclair, *Visible and Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley & Sons. Gran Bretaña, 1991.
- 34.- T. Hatakeyama y F.X. Quinn, *Fundamentals and Applications to Polymer Science*, John Wiley & Sons. Inglaterra, 1995.
- 35.- J. W. Dodd y K. H. Tonge, *Thermal Methods*, John Wiley & Sons. Londres, 1987.
- 36.- D. L. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, 23, 690.
- 37.- D. F. Eaton, *Science*, 1991, 253, 281.
- 38.- J. L. Brédas, C. Adant, P. Tackx y A. Persoons, *Chem. Rev.*, 1994, 94, 2.
- 39.- L. R. Dalton, A. W. Harper y R. Ghosn, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1060.
- 40.- G. M. Carter, Y. J. Chen y S. K. Tripathy, *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symp. Ser., No. 233, Washington, 1983.
- 41.- J. L. Brédas, *Science*, 1994, 263, 487.

- 42.- S.H. Mao, Y. Ra, L. Guo, C. Zhang y L.R. Dalton, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 146.
- 43.- J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, 446.
- 44.- S. R. Marder y J. W. Perry, *Science*, **1994**, 263, 1706.
- 45.- D. S. Chemla, *Rep. Prog. Phys.*, **1980**, 43, 1191.
- 46.- A. M. Glass, *Science*, **1984**, 226, 657.
- 47.- D. Neher, A. Wolf, C. Bubeck, G. Wegner, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 163, 116.
- 48.- P. N. Prasad y D. R. Ulrich, *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Plenum Press. Nueva York, **1988**.
- 49.- P.N. Prasad y D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical effects in Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons. Nueva York, **1991**.
- 50.- B. R. Gelin, *Molecular Modeling of Polymer Structures and Properties*, Hanser Publishers. Munich. Alemania, **1994**.
- 51.- H. F. Mark y N. M. Bikales, *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 12, 2a. Ed., John Wiley & Sons. Nueva York, **1988**.
- 52.- B. J. Orchard, J. S. Tan y A. J. Hopfinger, *Macromolecules*, **1984**, 17, 169.
- 53.- P. R. Baukema y A. J. Hopfinger, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1982**, 20, 399.
- 54.- S. Stanley, W. Karo, *Polymer Synthesis*, Vol. VI, 2a Ed, Academic Press Harcourt Brace Joranovich Publishers, **1995**.
- 55.- R. N. Ibbett, *NMR Spectroscopy of Polymers*, Chapman & Hall, Glasgow, U.K., **1993**.