

00378



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“SÍNTESIS, POLIMERIZACIÓN Y MODELADO  
MOLECULAR DE MACROCICLOS CON GRUPOS  
LACTAMAIMIDA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I. Q. PATRICIA GARCÍA VÁZQUEZ

Tutor: Dra. Lioudmila Fomina



México, D.F.

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

OF.PceIM/401/03

**ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ**  
 DIRECTOR GENERAL DE ADMÓN. ESCOLAR.  
**P R E S E N T E**

**At'n. Biól. Francisco Javier Incera Ugalde**

Me permito informarle que después de analizar la situación académica de la alumna **GARCIA VAZQUEZ PATRICIA**, con número de cuenta 90285116, para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales y la defensa de su tesis titulada "**Síntesis, polimerización y modelado molecular de macrociclos con grupos lactamaimida**", le informo que el Comité Académico en su sesión del 25 de junio del presente año, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dra. Guillermina Burillo Amezcua	Instituto de Ciencias Nucleares
Vocal	Dra. Lioudmila Fomina	Instituto de Investigaciones en Materiales
Secretario	Dr. Ernesto Rivera García	Instituto de Investigaciones en Materiales
Suplente	Dra. María del Pilar Carreón Castro	Instituto de Ciencias Nucleares
Suplente	Dr. Ricardo Vera Graziano	Instituto de Investigaciones en Materiales

Sin otro particular por el momento aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial

Atentamente.  
 Cd. Universitaria D.F., a 01 de julio de 2003.  
 "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPIRITU"



**DR. RICARDO VERA GRAZIANO**  
 COORDINADOR

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Patricia García

Vázquez

FECHA: 11/07/04

FIRMA: [Signature]

## AGRADECIMIENTOS

**A la Universidad Nacional Autónoma de México**

Por abrirme las puertas para continuar mi formación profesional.

**Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales**

Por darme la oportunidad de desarrollarme académicamente.

**Al Instituto de Investigaciones en Materiales**

Por darme la oportunidad de desarrollar el presente trabajo.

**Al CONACYT**

Por la beca otorgada (registro163983) para la realización de la maestría.

**A la Dra. Lioudmila Fomina**

Por su asesoría en la realización de esta tesis y brindarme su amistad.

**Al Dr. Serguei Fomine**

Por su apoyo y comentarios para la realización de este trabajo.

**A los miembros del jurado y comité tutorial**

Por todos los comentarios y observaciones que enriquecieron este trabajo.

**A la M. en C. Patricia Ponce Peña**

Por la asistencia técnica en la síntesis de los compuestos.

**Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde**

Por la realización de los espectros de RMN y su apoyo en la obtención de los pesos moleculares por GPC.

**A la Q. Carmen Vázquez Ramos y al Q. Miguel Angel Canseco Martínez**

Por la obtención de los termogramas (DSC y TGA).

**Al Dr. Ricardo Vera Graziano**

Por todo el apoyo recibido durante mi estancia en el posgrado.

**Al personal de la biblioteca del IIM**

Por su amabilidad y atención prestadas.

## DEDICATORIAS

A mis padres Ma. Isabel y Ranulfo<sup>†</sup> con amor, gratitud y admiración, porque gracias a ustedes he llegado hasta aquí.

A mis hermanos Margarita, Lilia, Dolores, Eduardo y Arturo por el ejemplo que han sido para mí y por todo el apoyo y cariño recibido.

A mis amigos del IIM por hacer grata mi estancia en este instituto.

A mis compañeros del Laboratorio de Síntesis de Polímeros Vero, Brenda y Abraham por compartir conmigo esta ardua tarea y todos aquellos momentos agradables como lo era escuchar la hora de los Beatles.

A Juan mi Pepe grillo, gracias por tus siempre acertados consejos y todo el tiempo dedicado.

A mi querido Enrique por todo este tiempo a mi lado. Te amo.

Al pequeño David por alegrarme el día con su sonrisa.

## RESUMEN

Nuevos macrociclos que contienen fragmentos N,N'-Bis(n-hexil)-1-amino-4,5,8-tricarboxinaftalén-1,8-lactama-4,5-imida fueron sintetizados por acilación, mediante el método de pseudo alta dilución de los dioles correspondientes con cloruro de isoftaloilo, así como con los 4,4'- y 2,2'- diclorocarbonil bifenilos. La tensión de los anillos en los macrociclos sintetizados se estimó usando la aproximación por reacción isodésmica a nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d,p)//HF/3-21G. Se encontró que los macrociclos con lactamaimidas están más tensionados que los que contienen bisimidias. Dichos macrociclos se polimerizaron mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) en estado fundido, mostrando que la fuerza conductora de este proceso es el relajamiento de tensión del anillo durante la apertura del ciclo. Además se copolimerizaron los macrociclos sintetizados y un éster cíclico comercial (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona) a diferentes porcentajes molares con la finalidad de obtener polímeros procesables. La polimerización por apertura de anillo de macrociclos que contienen fragmentos lactamaimida, ha mostrado ser un eficiente camino para obtener polímeros con grupos lactamaimida que de otra manera serían difíciles de sintetizar.

---

---

# ÍNDICE

Objetivos	1
Introducción	2
<b>CAPÍTULO 1 Antecedentes</b>	
1.1 Lactamaimidas	4
1.2 Macrociclos	6
1.3 Polimerización por apertura de anillo	7
1.4 Polimerización catiónica por apertura de anillo	10
1.4.1 Mecanismos	11
1.4.2 Monómeros	12
1.4.3 Copolimerización de monómeros cíclicos	14
1.4.4 Iniciadores	14
1.5 Química Computacional	15
1.5.1 Mecánica molecular	16
1.5.2 Métodos de estructura electrónica	17
1.5.2.1 Aproximaciones (Sistemas polielectrónicos)	19
1.5.2.2 Métodos ab initio	22
1.5.2.3 Métodos Semiempíricos	24
1.5.2.4 Funcionales de densidad	25
1.5.2.5 Conjunto de bases	27
1.5.3 Reacciones isodésmicas	29
<b>CAPÍTULO 2 Parte Experimental</b>	
2.1 Condiciones Generales	31
2.2 Cálculos computacionales	31
2.3 Síntesis de la bisimida (BIS6)	32
2.4 Síntesis de la lactamaimida (LI6)	33
2.5 Síntesis de macrociclos (N1, N2 y N3)	34
2.5.1 Macrociclo N1	34
2.5.2 Macrociclo N2	35
2.5.3 Macrociclo N3	36
2.6 Síntesis de homopolímeros y copolímeros	37

---



**CAPÍTULO 3 Resultados y Discusión**

3.1 Síntesis de macrociclos	41
3.2 Modelado molecular de macrociclos	59
3.3 ROP de macrociclos	62
3.4 Copolimerización	67

<b>CONCLUSIONES</b>	79
---------------------	----

**ANEXO I Caracterización espectroscópica**

Espectros de Infrarrojo (FT-IR)	81
Espectros de Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN y $^{13}\text{C}$ -RMN)	86

**ANEXO II Caracterización térmica**

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	109
Análisis Termogravimétrico (TGA)	123

<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	137
---------------------	-----

---

## OBJETIVOS

- Sintetizar nuevos macrociclos que contengan fragmentos N,N'-Bis(n-hexil) - 1 - amino - 4,5,8 - tricarboxinaftalén - 1,8 - lactama - 4,5-imida por acilación, mediante el método de pseudo alta dilución de los correspondientes dioles, con cloruro de isoftaloílo, así como con los 4,4'- y 2,2'- diclorocarbonil bifenilos.
- Evaluar la utilidad del método de polimerización por apertura de anillo (ROP) para la obtención de polímeros y copolímeros procesables, a partir de los macrociclos con fragmentos lactamaimida y un éster cíclico comercial (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona).
- Llevar a cabo el diseño y modelado molecular de los macrociclos con grupos lactamaimida, calculando las estructuras de menor energía y la energía de tensión de los anillos.

## INTRODUCCIÓN

La preparación de polímeros termoplásticos de ingeniería vía polimerización por apertura de anillo (ROP) es comercialmente atractiva por varias razones. La ROP debería convertir a un precursor cíclico de bajo peso molecular y baja viscosidad en un polímero de alto peso molecular sin la formación de productos secundarios. En el caso de polímeros difícilmente procesables, la ROP ofrece una oportunidad única para el procesamiento reactivo de estos polímeros. El descubrimiento hecho por Brunelle y Shannon de la síntesis y fácil polimerización de policarbonatos<sup>1</sup> con altos rendimientos, ha generado mucho interés en la técnica de polimerización de monómeros macrocíclicos. Durante los últimos 15 años esta técnica se ha extendido rápidamente a otros sistemas como son los ésteres cíclicos,<sup>2,3,12</sup> amidas,<sup>4</sup> aril éters,<sup>5-9</sup> aramidias,<sup>10</sup> e imidas.<sup>11</sup>

El grupo de trabajo del Laboratorio de Síntesis de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales reportó recientemente la síntesis y caracterización de polilactamaimidas como una nueva clase de polímeros que combinan una buena estabilidad térmica con luminiscencia y propiedades de óptica no lineal (NLO).<sup>13-15</sup> Sin embargo, en algunos casos se obtuvieron productos no procesables. La técnica de polimerización de monómeros macrocíclicos vía procesamiento reactivo puede ser una ruta nueva y prometedora para la síntesis de polilactamaimidas. Un estudio teórico reciente de ROP de macrociclos que contienen lactamaimidas mostró que este proceso es conducido entálpicamente,<sup>16</sup> a diferencia de los policarbonatos macrocíclicos donde la polimerización procede debido a una ganancia en entropía en la apertura del anillo.<sup>17</sup> Sin embargo, Kricheldorf y colaboradores discutieron recientemente la formación de poliésteres cíclicos como reacciones controladas cinéticamente.<sup>18</sup> Por lo tanto, el éxito de la ROP de macrociclos con grupos lactamaimida es un problema que constituye un gran reto en cuanto a la selección adecuada, diseño y síntesis de los sistemas macrocíclicos correspondientes, ya que se requiere tensión en los anillos para que la ROP se lleve a cabo.

En el presente trabajo se describe el modelado molecular y síntesis de macrociclos con grupos lactamaimida así como su polimerización por apertura de anillo. Además, la copolimerización de dichos macrociclos a distintas proporciones incluyendo la lactona comercial 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona. La caracterización se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), de resonancia magnética nuclear protónica y de carbono 13 (<sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN); análisis térmicos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA), así como por espectrometría de masas y cromatografía de permeación en gel (GPC) para la obtención de pesos moleculares de los macrociclos y polímeros respectivamente.

# Capítulo 1

## ANTECEDENTES

## 1.1 LACTAMAIMIDAS

Los anillos de dicarboximidias de 6 miembros con sustituyentes aromáticos son comúnmente vistos como químicamente inertes, para su saponificación se requiere de agentes hidrolizantes fuertes y a altas temperaturas (alrededor de 150°C)<sup>19</sup> (Fig. 1).

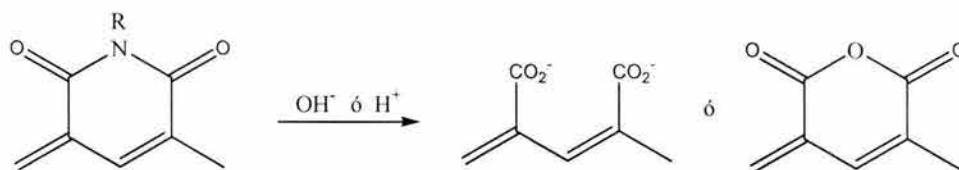


Fig. 1 Saponificación de anillos de dicarboximidias de seis miembros

Sin embargo, existe una ruta de reacción completamente diferente bajo condiciones mucho menos severas, donde hidróxidos de metales alcalinos disueltos en alcoholes reaccionan con bisimidias para producir las lactamaimidas correspondientes<sup>20</sup> con descarboxilación de una de las subestructuras carboximida, conduciendo a la formación de anillos contraídos lactamaimida. Esta reacción ocurre con las bisimidias-1,8:4,5-tetracarboxinaftalénicas<sup>20</sup> y con las perilene bisimidias relacionadas<sup>21</sup>. En todos los casos únicamente uno de los sistemas de anillo imida es transformado a lactama, dejando el segundo intacto. Evidentemente la segunda unidad de imida resulta esencial para que se lleve a cabo la reacción ya que se ha observado que las monoimidias no sufren contracción del anillo.

El mecanismo de esta transposición ya ha sido propuesto<sup>22</sup> (Fig. 2a), el cual incluye la adición de uno de los equivalentes de  $\text{OH}^-$  a uno de los carbonilos de la imida. Posteriormente la contracción del anillo conduce a la formación de una lactama seguido de una descarboxilación. El producto descarboxilado es una especie hidroaromática que se oxida a lactamaimida. Probablemente, la presencia de aire es suficiente para llevar a cabo la oxidación. El proceso de descarboxilación en este mecanismo puede confirmarse ya que durante la reacción se genera  $\text{CO}_2$ .

En el medio de reacción, las lactamaimidas adicionan en forma reversible  $\text{OH}^-$  cuando esté se encuentra en exceso, formando sales de color rojo o azul<sup>22</sup> (Fig. 2b), las cuales son aisladas, y por un tratamiento posterior en medio ácido, se da un cierre de anillo para obtener la lactamaimida correspondiente.

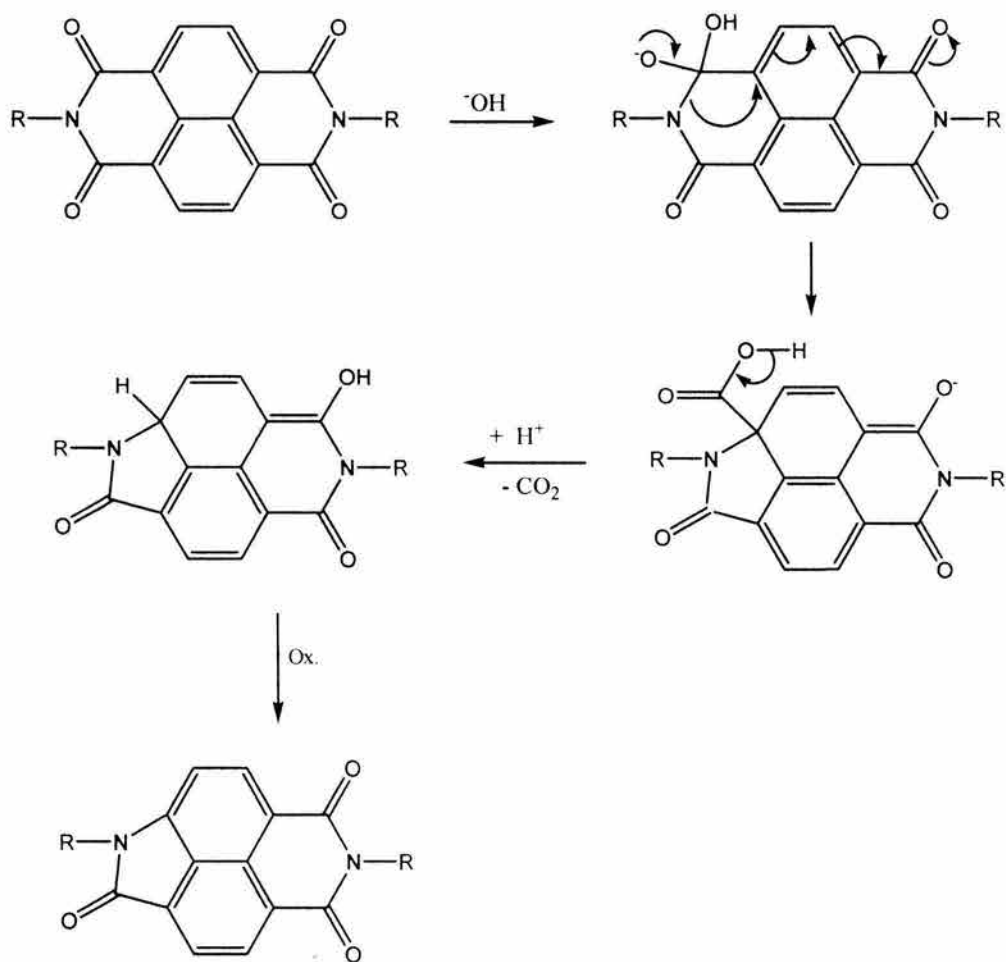


Fig. 2a Mecanismo propuesto para la contracción de uno de los anillos de imida a lactama.

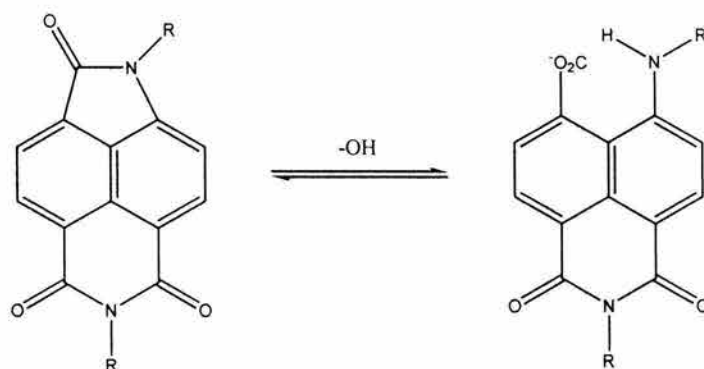


Fig. 2b Formación de la sal por la adición reversible de  $\text{OH}^-$  al carbonilo del anillo de lactama

De acuerdo a estas observaciones experimentales es claro que la contracción del anillo de bisimidias inducido por bases constituye un nuevo tipo de transposición. Experimentos preliminares muestran que la reacción puede extenderse a otras bisimidias satisfactoriamente y por lo tanto puede considerarse como un principio general de reacción.

Varias naftaleno-lactamaimidas han sido preparadas a partir de naftaleno-bisimidias y se han caracterizado, mostrando absorción en la región visible, debido a una transferencia de carga intramolecular a partir del donador lactama a los fragmentos aceptores imida, exhibiendo una fuerte fluorescencia.<sup>22</sup> Sus grandes desplazamientos de Stokes los hacen compuestos prometedores de tintes fluorescentes con aplicación en láseres. La transferencia de carga intramolecular y conjugación hacen de estos compuestos candidatos para materiales de óptica no lineal de tercer orden. En consecuencia es de interés sintetizar polímeros con fragmentos lactamaimida para obtener nuevos polímeros procesables y termoestables con respuesta óptica no lineal.

## 1.2 MACROCICLOS

### Método de Pseudo-alta dilución

Hace varios años, se inició un programa de investigación dirigido a la preparación y polimerización de oligómeros cíclicos de termoplásticos de ingeniería,<sup>23</sup> debido a que su baja viscosidad proveería una oportunidad para métodos de procesamiento reactivo no disponibles para la preparación convencional de polímeros. Hasta el trabajo de Brunelle y colaboradores en oligómeros de carbonatos, la investigación se había concentrado en la preparación de oligómeros cíclicos discretos vía química *clásica* de alta dilución. El trabajo de Brunelle se concentró en el desarrollo de reacciones eficientes de *pseudo-alta dilución*, en las cuales sólo el reactivo intermediario necesita ser diluido. Dichas reacciones permiten altas concentraciones de producto y es mucho más factible escalarlas a cantidades comerciales, ya que no se necesitan grandes volúmenes de solvente.<sup>24</sup> A estos oligómeros cíclicos se les conoce con el nombre de macrociclos, es decir, anillos con más de 15 átomos.<sup>23</sup>

Para favorecer la reacción intramolecular de ciclización en una molécula sobre la reacción intermolecular de polimerización, las reacciones generalmente se llevan a cabo mediante adiciones lentas de los reactivos a alta dilución, formando productos en concentraciones por lo general menores a 0.01 M.<sup>25</sup> La formación de oligómeros macrocíclicos es una reacción intramolecular de primer orden, y la formación de oligómeros lineales y polímeros de alto peso molecular es una reacción de policondensación intermolecular de segundo orden.<sup>26</sup>

La síntesis de oligómeros macrocíclicos es a menudo complicada, debido a la formación de oligómeros lineales y polímeros de alto peso molecular, que compiten con la reacción de condensación. Para la formación selectiva de oligómeros macrocíclicos se necesita propiciar un ambiente en el cual la concentración de los grupos funcionales sin reaccionar se mantenga al mínimo y por lo tanto la formación de polímeros lineales de alto peso molecular, vía reacción de policondensación intermolecular, sea completamente eliminada o al menos

minimizada. Dicho ambiente se crea por adiciones lentas de los reactivos al medio de reacción, manteniendo así una concentración baja de grupos terminales, y por lo tanto, favoreciendo la formación de oligómeros cíclicos aun con una alta concentración de producto acumulado. A este método se le conoce como *pseudo*-alta dilución.<sup>27</sup>

En las reacciones de *pseudo*-alta dilución es necesario que los reactivos sean diluidos instantáneamente al ser introducidos al medio de reacción, favoreciendo la formación de ciclos, pero permitiendo al producto concentrarse. Existen dos requisitos para que se lleven a cabo las reacciones de *pseudo*-alta dilución: en primer lugar que la velocidad de las reacciones de condensación sea relativamente mayor a la velocidad de adición de los reactivos, de tal manera que la concentración de los reactivos no se acumule durante la reacción, y en segundo lugar que el producto de reacción sea relativamente estable a las condiciones de reacción de ciclización. Usando control cinético en reacciones de *pseudo*-alta dilución pueden obtenerse concentraciones factibles de producto (hasta 1.0 M).<sup>25</sup>

El desarrollo de métodos para la preparación y polimerización de carbonatos macrocíclicos aromáticos ha incrementado el interés en aplicar una metodología similar a otros sistemas, que pueden o no contener la funcionalidad carbonato (ésteres, éteres y aramidas). Los oligómeros macrocíclicos son precursores para termoplásticos de ingeniería, debido a que no se generan residuos volátiles o subproductos durante su polimerización. Adicionalmente, la baja viscosidad en estado fundido de los oligómeros cíclicos, comparada con la del polímero final, hace a estos materiales viables para una gran variedad de aplicaciones, de las cuales la preparación convencional de polímeros no sería satisfactoria.<sup>25</sup> Los ésteres cíclicos con fragmentos lactamaimida pueden obtenerse por esterificación de dioles lactamaimida en condiciones de *pseudo* alta-dilución,<sup>16</sup> sin embargo, son sistemas complicados debido a que varios grupos pueden ser atacados por el iniciador y además de su gran tamaño.

### 1.3 POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO (ROP)

La polimerización de monómeros heterocíclicos da polímeros que contienen heteroátomos dentro de la cadena principal, a diferencia de la polimerización vinílica, la cual conduce a la formación de polímeros con cadenas de átomos de carbono (aunque varios heteroátomos pueden ser incorporados como grupos laterales).

Debido a que existen varias combinaciones posibles dentro de la molécula del monómero cíclico, la polimerización por apertura de anillo permite la preparación de polímeros con varias secuencias de átomos de carbono y heteroátomos dentro de la cadena principal. De esta manera, la ROP constituye un método sintético para introducir grupos funcionales típicos de los polímeros de condensación dentro de la cadena principal, separados por cadenas de unidades metilénicas de variadas longitudes [Fig. 3]. Los grupos funcionales típicos son éteres, sulfidas, ésteres, amidas, dobles enlaces, etc.<sup>28</sup> Por lo tanto, los polímeros preparados por ROP siempre contienen heteroátomos u otros grupos funcionales reactivos a lo largo del esqueleto polimérico.



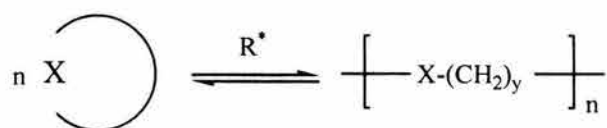


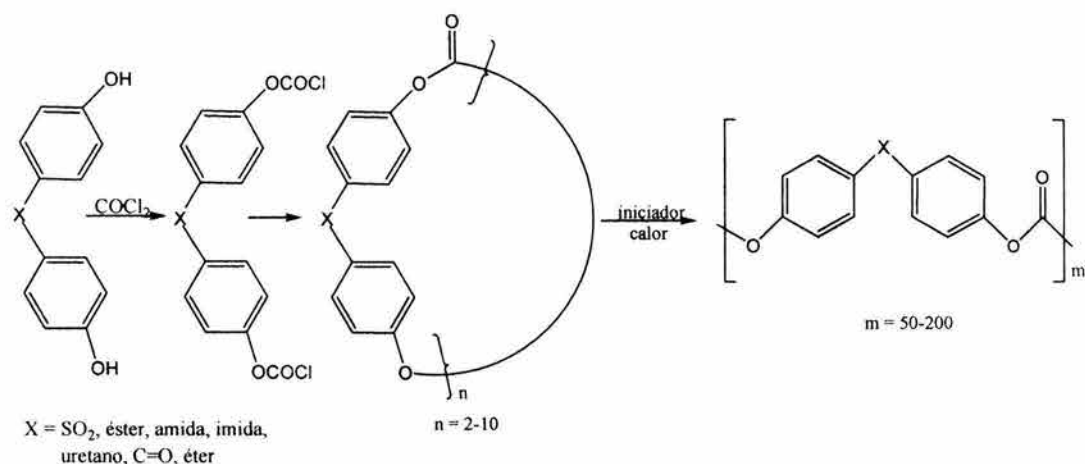
Fig. 3 Polimerización por apertura de anillo

Las reacciones por apertura de anillo proveen de una metodología importante para la formación de polímeros. El campo de la química de polimerización por apertura de anillo, abarca una gran área tanto en desarrollo comercial como en investigación académica y constituye uno de los campos más importantes de la química de polímeros.

Las reacciones de polimerización por apertura de anillo difieren fundamentalmente de las polimerizaciones por condensación en que no se forman moléculas pequeñas como subproductos durante la polimerización, aunque los productos de polimerización pueden contener una amplia variedad de funcionalidades. Aunque la ROP puede tener algunas similitudes con la polimerización en cadena, no involucra fuerza exotérmica que conduzca la conversión de enlaces dobles a enlaces sencillos, como en la polimerización de olefinas, por lo que la ROP ocupa un lugar único en la química de polímeros.

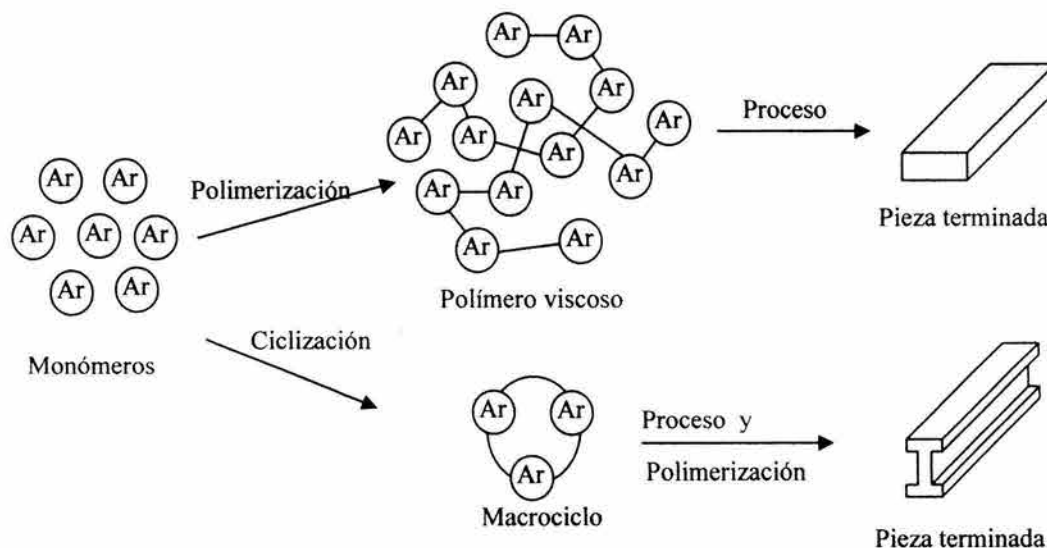
Una amplia variedad de sistemas ha utilizado la apertura de anillo para su polimerización. Generalmente la funcionalidad contenida en el material cíclico inicial así como el tamaño del anillo son factores que gobiernan la reacción de polimerización.<sup>17</sup> Anillos de 3 y 4 miembros (p. e. óxido de etileno y pivalolactona) tienden a polimerizar completamente debido a las grandes exotermias de polimerización que resultan de la liberación de la tensión del anillo. Anillos de tamaño medio (p. e. caprolactama, caprolactona) generalmente liberan menos energía durante la polimerización. La fuerza conductora para la polimerización de anillos que prácticamente no tienen tensión es un incremento en la entropía, causada por la más alta libertad rotacional en las cadenas lineales.<sup>25</sup>

Los oligómeros cíclicos de carbonatos aromáticos se investigaron originalmente como una novedad hace aproximadamente 20 años. Trabajos recientes revelaron que hay métodos eficientes para la preparación altamente selectiva de estos macrociclos extremadamente grandes, lo que es más, la separación y utilidad de una mezcla de diferentes tamaños de anillo mostró grandes ventajas. La polimerización de ciclos oligoméricos es una reacción inusual de apertura de anillo, regida generalmente por entropía, dando conversiones muy grandes [Fig. 4]. El hecho de que el producto final sea un termoplástico, obtenido normalmente por reacciones de policondensación le confiere a la ruta cíclica una utilidad muy comercial.<sup>17</sup>



**Fig. 4** Polimerización de ciclos oligoméricos de carbonatos

El uso de la química de polimerización por apertura de anillo para la preparación de termoplásticos de ingeniería es interesante, debido al bajo peso molecular de los precursores que conducen a polímeros de alto peso molecular sin la formación de subproductos, los cuales acompañan muchas policondensaciones. La conversión de monómeros en intermediarios cíclicos oligoméricos permitiría el procesamiento de ciclos de baja viscosidad por muchas técnicas, como son extrusión, moldeo por transferencia de resina (RTM), filtración en fundido o moldeo por inyección reactiva, ya sea al mismo tiempo o justo antes de la polimerización [Fig. 5]. Muchas de estas técnicas no son posibles con polímeros de alto peso molecular debido a su alta viscosidad en estado fundido.



**Fig. 5** La Conversión de monómeros a macrociclos de bajo peso molecular (abajo) permite llevar a cabo simultáneamente su polimerización y procesamiento. La polimerización convencional (arriba) forma polímeros viscosos, los cuales pueden ser difíciles de procesar.

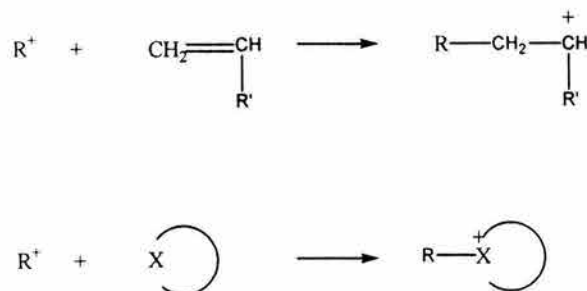
Casi todo el trabajo referente a oligómeros cíclicos se había concentrado en la preparación, aislamiento o caracterización de materiales cíclicos oligoméricos discretos. Desde mediados de los 80's, las técnicas han sido dirigidas a la preparación de mezclas de oligómeros cíclicos, sin necesidad de una tediosa separación y procesos de purificación.

El factor que más contribuye a la polimerización de oligómeros macrocíclicos normalmente no es el entálpico debido a que los anillos presentan muy poca tensión por su gran tamaño, a diferencia de los oligómeros más pequeños. Por esta razón, el equilibrio total anillo-cadena normalmente se alcanza durante la reacción, ya que la velocidad de apertura de anillo será aproximadamente la misma que la de transferencia de cadena, es decir, el ataque en un ciclo y el ataque en una cadena lineal es energéticamente equivalente. La forma y la estructura de la molécula y la proximidad de los grupos terminales en la cadena controlarán la cantidad de ciclos presentes en el equilibrio en la mayoría de los casos. Por lo tanto, la entropía es un factor que controla la polimerización de muchos oligómeros macrocíclicos.

La polimerización por apertura de anillo se puede llevar a cabo por procesos catiónicos, aniónicos, de oxido-reducción y metátesis, aunque en muchos casos es posible la polimerización "viviente".

#### 1.4 POLIMERIZACIÓN CATIÓNICA POR APERTURA DE ANILLO <sup>28</sup>

Los alquenos y los monómeros heterocíclicos pueden polimerizar catiónicamente. Estos sistemas difieren en que las especies activas en la polimerización de alquenos son iones carbonio, mientras que en la polimerización de heterociclos son cationes centrados en el heteroátomo. Ambos procesos proceden en especies activas deficientes de electrones: cationes o especies con carga parcial positiva. Por consiguiente, la propagación en ambos casos involucra el ataque del nucleófilo (doble enlace o heteroátomo) en los centros activos electrofílicos. La oxidación de un monómero heterocíclico resulta en la formación de un catión centrado en el heteroátomo, a diferencia de los monómeros vinílicos que dan iones carbonio [Fig.6]:



X = heteroátomo (O, N, S, P, etc)

Fig. 6 Cationación de monómeros vinílicos y heterocíclicos.

Debido a la menor reactividad y mayor estabilidad de los cationes centrados en el heteroátomo, comparados con los iones carbonio, varias reacciones secundarias de transferencia y terminación, son más fáciles de evitar en ROP.

La polimerización de monómeros vinílicos generalmente procede como una reacción prácticamente irreversible, a excepción de monómeros altamente sustituidos. En la polimerización por apertura de anillo, la fuerza conductora de la polimerización viene de la tensión del anillo, por lo que ésta varía enormemente para diferentes monómeros. Los anillos altamente tensionados de 3 y 4 miembros polimerizan prácticamente de manera irreversible, pero la polimerización de anillos de 5, 6, 7 o más miembros, es altamente reversible. Por lo tanto, la reversibilidad en estos sistemas introduce un factor adicional, el cual debe ser tomado en cuenta en estudios cinéticos y de mecanismos de reacción.

Heterociclos suficientemente tensionados que contienen grupos éteres, acetales, ortoésteres, iminoéteres, sulfidas, aminas, siloxanos y fosfacenos son susceptibles de polimerizar por apertura de anillo bajo condiciones catiónicas. Los iniciadores típicos incluyen ácidos protónicos fuertes y ácidos de Lewis, sales orgánicas catiónicas, y algunos ésteres covalentes y haluros. Las polimerizaciones generalmente se llevan a cabo en solventes no nucleofílicos como hidrocarburos y solventes clorados.

#### 1.4.1 Mecanismos<sup>17</sup>

Los mecanismos de polimerización varían de acuerdo al tipo de monómero e iniciador. En principio, son dos los mecanismos que pueden operar en reacciones de polimerización catiónicas por apertura de anillo (CROP). En el primer tipo, el monómero nucleofílico reacciona con un iniciador electrofílico (el cual puede ser covalente o iónico) para abrir el anillo, y en el proceso formar una nueva especie reactiva donde el electrófilo estará centrado en el extremo de la cadena [Fig. 7]. La subsecuente propagación tiene lugar por ataque de monómero adicional al centro reactivo en la terminación de cadena, haciendo crecer la cadena de polímero, siempre con un centro reactivo terminal.

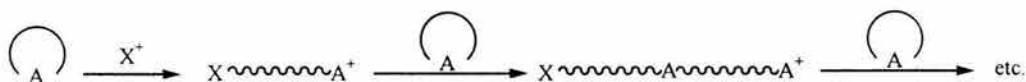


Fig. 7 Primer mecanismo en reacciones de CROP

El segundo mecanismo es similar, pero da una terminación de cadena activada en la cual el anillo no es abierto aún después del ataque del nucleófilo cíclico en el electrófilo. El subsecuente ataque del monómero en la terminación de la cadena abre el anillo, y deja un ciclo activado en un extremo de la cadena en crecimiento. Este camino también consiste en el ataque de moléculas neutras en terminaciones de cadena activadas, pero difiere en el momento de apertura del anillo [Fig. 8]

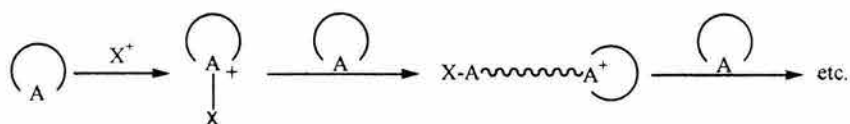


Fig. 8 Segundo mecanismo en reacciones de CROP

En los dos mecanismos de polimerización descritos, los iones están localizados al final de las macromoléculas, por lo que se le llama polimerización con terminación de cadena activada (ACE). La elección de las condiciones de reacción: iniciador, sustrato y solvente, pueden determinar el tipo de mecanismo observado.

### 1.4.2 Monómeros<sup>28</sup>

Los compuestos heterocíclicos que polimerizan vía catiónica, contienen uno o más heteroátomos dentro del anillo. Dependiendo de la naturaleza de los heteroátomos y de su arreglo, estos monómeros pertenecen a diferentes clases de compuestos orgánicos [Fig. 9]. Los monómeros heterocíclicos más comunes que polimerizan por este mecanismo son los siguientes:

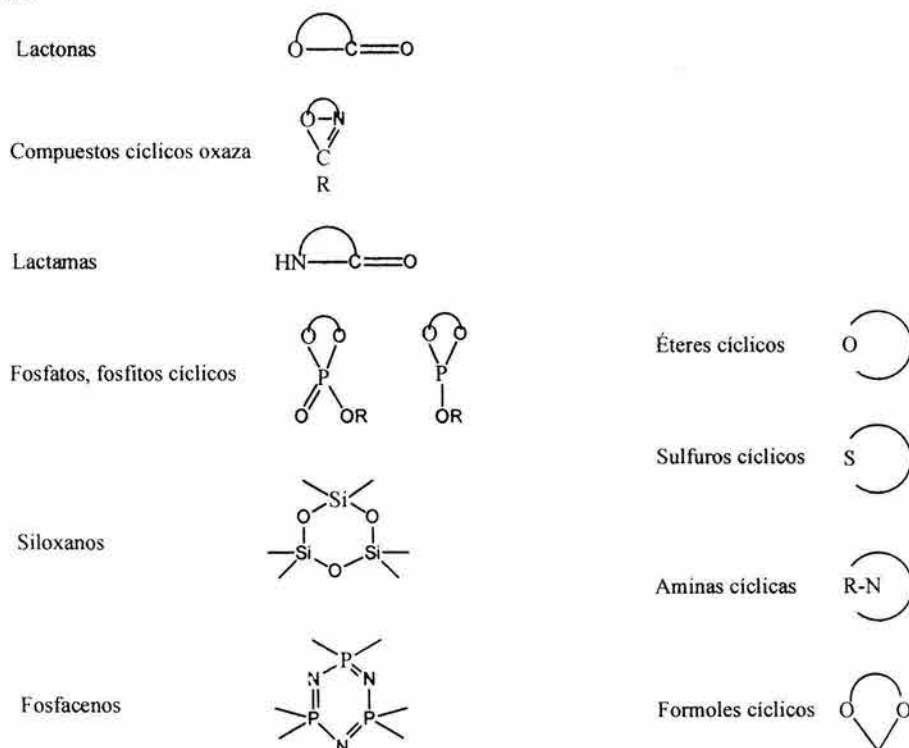


Fig. 9 Monómeros heterocíclicos que polimerizan por CROP.

La termodinámica de polimerización de los monómeros cíclicos depende de la tensión del anillo, así que los anillos de 6 miembros que contienen un heteroátomo no polimerizan, mientras que la polimerización de anillos de 5 miembros así como la de anillos de 7 ó más

miembros es un proceso reversible. Sin embargo, la situación es diferente para monómeros heterocíclicos que contienen más de un heteroátomo, de tal manera que varios anillos de 6 miembros tales como el 1,3,5-trioxano, la glicolida, la valerolactona, el hexametiltrisiloxano, y los fosfacenos, si polimerizan.

Diferentes monómeros heterocíclicos que contienen heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, y silicio dentro del anillo pueden polimerizarse catiónicamente. Estos monómeros difieren por la naturaleza del enlace químico que es abierto en el paso de propagación y por el tamaño del anillo. Por lo tanto, no siempre es posible dar una descripción general del mecanismo de polimerización, incluso para un grupo uniforme de monómeros, porque el curso de la polimerización puede depender fuertemente del tamaño del anillo.

Las polimerizaciones catiónicas son posibles cuando la condición termodinámica de un cambio negativo en la energía libre se satisface. La mayoría de las polimerizaciones son exoentrópicas (aproximadamente  $-120 \text{ J/mol K}$ ) debido a la pérdida de tres grados de libertad traslacional causada por la conexión de unidades monoméricas juntas. Por lo tanto, la factibilidad termodinámica generalmente requiere que la polimerización sea suficientemente más exoentálpica para compensar la pérdida en entropía. En las polimerizaciones por apertura de anillo esto lo provee la liberación de la tensión del anillo. Sin embargo, debido a que las interacciones intramoleculares son menores tanto en monómeros cíclicos como en alquenos así como en sus correspondientes polímeros, el cambio en entalpía llega a ser menos negativo cuanto más se incrementa el número y tamaño de los sustituyentes. Además de la factibilidad termodinámica, debe haber también un factor cinético para que ocurra la polimerización. Un heteroátomo en un monómero cíclico confiere a la molécula un sitio activo con un iniciador aniónico, catiónico o de coordinación [Fig. 10].

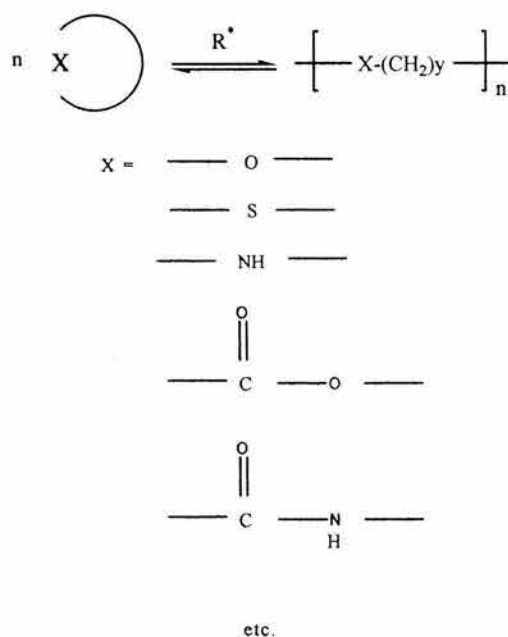


Fig. 10 Heteroátomos en monómeros cíclicos para CROP.

Los dobles enlaces en alquenos constituyen un sitio para ataque por centros reactivos generados por un iniciador. Además, los efectos electrónicos dentro del monómero deben ser tales que éste sea reactivo y los sitios activos generados estén estabilizados. Los monómeros cíclicos básicos pueden ser iniciados por especies electrofílicas para generar cationes centrados en el heteroátomo estabilizados. De manera similar, los alquenos que contienen grupos donadores de electrones son nucleofílicos y por lo tanto pueden reaccionar con iniciadores electrofílicos para generar carbocationes estables.

### 1.4.3 Copolimerización de monómeros cíclicos

Muchos copolímeros han sido preparados a partir de monómeros cíclicos. Estos se pueden sintetizar por copolimerización por apertura de anillo de monómeros con grupos funcionales similares o diferentes. Algunos monómeros cíclicos también pueden copolimerizar con monómeros lineales. No obstante, ciertos copolímeros de monómeros cíclicos se usan industrialmente.

La composición de los copolímeros depende de las condiciones de reacción, los contraiones, solventes, y temperatura de reacción. El sistema iniciador puede ser muy importante cuando los monómeros cíclicos a copolimerizar poseen diferentes grupos funcionales. Además, si los diferentes centros reactivos están involucrados en el proceso de propagación, puede ser difícil lograr la copolimerización.<sup>29</sup>

En muchos casos de ROP catiónica, todas las etapas de reacción son reversibles. La composición final del copolímero (en equilibrio) está gobernada entonces termodinámicamente. Se han desarrollado diversas aproximaciones termodinámicas con el fin de analizar la copolimerización de pares de acetales cíclicos, y todas las constantes de equilibrio involucradas se calcularon, permitiendo la predicción de la microestructura del copolímero y las concentraciones de monómero en el equilibrio para cualquier composición al inicio de la alimentación.

Algunos monómeros heterocíclicos pueden sufrir copolimerización al azar con monómeros vinílicos, tal es el caso de acetales cíclicos que forman copolímeros aleatorios con estireno o isopreno.<sup>28</sup>

### 1.4.4 Iniciadores<sup>28</sup>

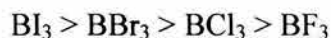
La iniciación es una etapa de reacción en la cual especies activas son generadas a través de la interacción del iniciador con las moléculas de monómero. En la polimerización por apertura de anillo catiónica este proceso no tiene que ocurrir necesariamente en un paso. En la polimerización de heterociclos, las especies originalmente formadas por la interacción del iniciador con el monómero, pueden diferir significativamente tanto en estructura como en reactividad de las especies activas existentes durante la propagación. La iniciación puede involucrar una secuencia de por lo menos dos reacciones y la segunda de éstas puede ser lenta, determinando la rapidez de este paso.

## Iniciación con ácidos de Lewis

Un gran número de ácidos de Lewis se usan para iniciar la polimerización catiónica de monómeros heterocíclicos. De éstos, los fluorados son los más efectivos, y se muestran a continuación en orden de reactividad:



Aunque este orden puede depender del método de determinación, los ácidos de Lewis que contienen otros haluros pueden ser aún más fuertes, de tal manera que para el boro se tiene el siguiente orden de reactividad:



Para ionización de haluros de alquilo, los ácidos de Lewis que contienen flúor son más reactivos que los de  $\text{AlCl}_3$  y otros ácidos de Lewis convencionales; además, muestran una alta tendencia a formar complejos aniónicos estables. Esta estabilidad aparentemente se debe a efectos estéricos (el átomo de F es más pequeño) y a la electronegatividad más alta del flúor. De los ácidos de Lewis que contienen flúor, el  $\text{BF}_3$  es el más usado como iniciador de polimerizaciones catiónicas por apertura de anillo.

Al discutir el modo de iniciación se debe tener cuidado en no generalizar los resultados, ya que el comportamiento de varios ácidos de Lewis en sistemas similares puede ser completamente diferente.

## 1.5 QUÍMICA COMPUTACIONAL

La *Química Computacional* comprende dos grandes áreas basadas en principios físicos distintos. Por una parte, se tiene la *mecánica molecular* que se basa en la mecánica clásica, considerando a los átomos como partículas puntuales (dotadas de masa y carga), interaccionando unos con otros mediante enlaces que se asemejan a resortes. Por otra parte, están los *métodos de estructura electrónica* que se basan en la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas atómicos y moleculares.<sup>30</sup>

Tanto la *mecánica molecular* como los *métodos de estructura electrónica* permiten calcular un conjunto básico de propiedades, que son:

1. La *energía* de un determinado arreglo de núcleos (conformación de una molécula).
2. La *geometría óptima* de un sistema molecular (es decir, el arreglo geométrico de los núcleos considerados que brinde la energía más baja con el método de cálculo empleado en cercana proximidad a la estructura especificada al comienzo).
3. Otras *propiedades moleculares* (no todas ellas para todos los métodos) como pueden ser, por ejemplo, las *frecuencias vibracionales* de las moléculas como resultado del movimiento interatómico dentro de la misma, y el *momento dipolar*.



### 1.5.1 Mecánica Molecular

Los distintos métodos dentro de la *mecánica molecular* se basan en las leyes de la física clásica para predecir la estructura y propiedades de las moléculas. Existen muchos métodos diferentes de mecánica molecular, y cada uno se caracteriza por su particular *campo de fuerza*.

Un campo de fuerza está constituido por los siguientes componentes<sup>30</sup>:

- a) El tipo de ecuaciones que definen como varía la energía potencial de una molécula con la geometría de los átomos que la componen.
- b) El tipo de átomos, entendiéndose por ello las características que definen a un átomo de número atómico dado *en el entorno molecular en que se encuentre* (con lo cual, por ejemplo, un oxígeno carboxílico no es necesariamente equivalente a uno alcohólico). El tipo de átomo depende de la hibridación, carga y tipo de los otros átomos a los que está enlazado.
- c) El conjunto de parámetros que ajustan las ecuaciones aplicadas a los átomos definidos por su tipo, a los valores experimentales (o calculados por otros métodos) que se emplean para la obtención de parámetros.

Los cálculos de mecánica molecular no tratan a los electrones de forma explícita en un sistema molecular; en vez de ello, realizan cálculos computacionales basados en las interacciones entre los núcleos. Los efectos electrónicos se incluyen implícitamente en los campos de fuerza a través de la parametrización. Esta aproximación da a los cálculos de mecánica molecular la característica de ser económicos computacionalmente y les permite ser aplicados en el estudio de sistemas muy grandes que contienen muchos miles de átomos.<sup>31</sup>

La mecánica molecular está basada en interacciones dentro del sistema con contribuciones a partir de procesos como son el cambio en longitud de enlaces, la apertura y cierre de ángulos y la rotación alrededor de enlaces sencillos. Aún usando funciones simples (como la ley de Hook) para describir estas contribuciones, las fuerzas de campo son bastante aceptables. Los parámetros desarrollados para moléculas pequeñas pueden ser usados para moléculas de mucho mayor tamaño como son los polímeros.

Actualmente, muchos de los campos de fuerza para modelado molecular pueden ser interpretados en términos de un marco simple de cuatro componentes de las fuerzas intra e intermoleculares dentro del sistema. Se asocian penalizaciones energéticas con las desviaciones de los enlaces de sus valores de las longitudes y ángulos de “referencia” o “equilibrio”. Existe una función que describe cómo cambia la energía cuando se rotan los enlaces, y finalmente el campo de fuerza contiene términos que describen la interacción entre partes no enlazadas del sistema.

En un campo de fuerza simple, el término de no enlace es modelado usualmente por un potencial de Coulomb para las interacciones electrostáticas y un potencial de Lennard-Jones

para las interacciones de Van der Waals. Hay campos de fuerza más sofisticados que contienen términos adicionales, pero en forma invariable contienen estos cuatro componentes.

Una forma funcional para un campo de fuerza del tipo mencionado que puede ser utilizada para modelar moléculas simples o ensambles de átomos y/o moléculas es:

$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{r}^N) = & \sum_{\text{enlaces}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{\text{ángulos}} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{\text{torsiones}} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(nw - \gamma)) \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (1)
 \end{aligned}$$

Donde  $V(\mathbf{r}^N)$  denota la energía potencial, que es una función de las posiciones ( $\mathbf{r}$ ) de  $N$  partículas (usualmente átomos). El primer término modela la interacción entre pares de átomos enlazados, modelada aquí por un potencial armónico que proporciona el incremento de energía cuando la longitud de enlace se desvía  $l_i$  de su valor de referencia  $l_{i,0}$ . El segundo término es la suma global de los ángulos de valencia en la molécula, de nuevo modelando con un potencial armónico (un ángulo de valencia es el ángulo formado entre tres átomos A-B-C en el cual A y C están ambos enlazados a B). El tercer término es un potencial torsional que modela la forma en que la energía cambia cuando rota un enlace. El cuarto término es el de contribución de no enlace. Este se calcula entre todos los pares de átomos ( $i$  y  $j$ ) que se encuentran en diferentes moléculas o que se encuentran en la misma molécula pero separados por al menos tres enlaces.<sup>32</sup>

### 1.5.2 Métodos de Estructura Electrónica

Los métodos de estructura electrónica usan las leyes de la mecánica cuántica como la base para sus cálculos. La mecánica cuántica representa explícitamente a los electrones en sus cálculos, y por ello es posible derivar propiedades que dependen de la distribución electrónica y en particular investigar reacciones químicas en las cuales hay formación y ruptura de enlaces. Estas cualidades son las que diferencian a la mecánica cuántica de los métodos empíricos de mecánica molecular o campo de fuerza.<sup>32</sup>

La mecánica cuántica establece que la energía y otras propiedades relacionadas de una molécula pueden obtenerse resolviendo la ecuación de Schrödinger.<sup>32</sup>

La forma completa de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2)$$

Esta ecuación se refiere a una partícula sencilla (con un solo electrón) de masa  $m$ , el cual se está moviendo a través del espacio (dado por un vector de posición  $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$ ) y tiempo  $t$  bajo la influencia de un campo externo  $V$  (el cual podría ser el potencial electrostático debido al núcleo de una molécula),  $h$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$  e  $i$  es la raíz cuadrada de  $-1$ .  $\Psi$  es la función de onda que caracteriza el movimiento de la partícula, y es a partir de esta función de donde se pueden derivar varias propiedades de la partícula.

Cuando el potencial externo  $V$  es independiente del tiempo la función de onda puede ser escrita como el producto de una parte espacial y una parte temporal:

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \Psi(\mathbf{r})T(t) \quad (3)$$

Considerando situaciones donde el potencial externo es independiente del tiempo, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo quedaría:

$$\left\{ \frac{h^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (4)$$

$E$  es la energía de la partícula y se usa el operador laplaciano  $\nabla^2$  que se define como:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (5)$$

Es usual abreviar la parte izquierda de la ecuación por  $H\Psi$ , donde  $H$  es el operador Hamiltoniano:

$$H = -\frac{h^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (6)$$

Esto reduce la ecuación de Schrödinger a su forma más general:

$$H\Psi = E\Psi \quad (7)$$

Para resolver la ecuación de Schrödinger (7) es necesario encontrar valores de  $E$  y funciones  $\Psi$  (conocidas como funciones de onda) de tal manera que la ecuación se cumpla.<sup>32</sup>

Para cualquier sistema, así sea el más pequeño, soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger no son prácticas computacionalmente. Los *métodos de estructura electrónica* se caracterizan por sus varias aproximaciones matemáticas a su solución. Existen dos clases principales de estos métodos<sup>31</sup>:

- Métodos semi-empíricos
- Métodos *Ab initio*

Los **métodos semiempíricos** utilizan parámetros derivados de datos experimentales para simplificar los cálculos. Estos métodos resuelven una forma aproximada de la ecuación de Schrödinger, que depende de que se tengan los parámetros apropiados al alcance para el tipo de sistema químico que se está investigando.

Los **métodos *ab initio*** a diferencia de los métodos semi-empíricos y de la mecánica molecular, no utilizan parámetros experimentales en sus cálculos. En lugar de ello se basan solamente en la leyes de la mecánica cuántica (*ab initio* se refiere a primeros principios) y en los valores de un pequeño número de constantes físicas, tales como la velocidad de la luz, las masas y cargas del electrón y los núcleos, y la constante de Planck. Estos métodos calculan las soluciones a la ecuación de Schrödinger utilizando una serie de aproximaciones matemáticas rigurosas. *Ab initio* por lo regular se refiere a cálculos que usan todas las ecuaciones de Hartree-Fock/Roothaan-Hall, sin ignorar o aproximarse a cualquiera de las integrales o cualquiera de los términos en el Hamiltoniano.<sup>32</sup>

Los métodos semiempíricos y *ab initio* difieren en su balance entre el costo computacional y la exactitud de los resultados. Los cálculos semiempíricos son relativamente baratos y proveen una descripción cualitativa razonable de los sistemas moleculares, además de predecir con bastante exactitud las energías de las estructuras de los sistemas para los cuales existe un buen conjunto de parámetros. En contraste, los cálculos *ab initio* proveen una alta calidad en sus predicciones cuantitativas para una amplia gama de sistemas.

### 1.5.2.1 Aproximaciones (Sistemas Polieletrónicos)

Resolver la ecuación de Schrödinger para átomos con más de un electrón es una tarea complicada por varias razones. La primera es que la ecuación de Schrödinger no puede ser resuelta en forma exacta, aún para el átomo de helio. El átomo de helio tiene tres partículas (dos electrones y un núcleo) y es un ejemplo de un problema de tres cuerpos. No es posible encontrar soluciones exactas para sistemas que involucran tres (o más) partículas interactuando entre sí. Así pues, cualquier solución que se encuentre para átomos polieletrónicos o moléculas sólo puede ser una aproximación a la solución real, verdadera, de dicha ecuación.<sup>32</sup>

Para poder resolver la ecuación de Schrödinger es necesario imponer ciertos requerimientos, y dos de estos son las condiciones de normalidad y ortogonalidad. Una forma conveniente de expresar las condiciones de ortogonalidad y normalidad de las funciones de onda hace uso de la delta de Kronecker (8):

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn} \quad (8)$$

La delta de Kronecker toma el valor de uno si  $m$  y  $n$  son iguales, y será igual a cero en cualquier otro caso. Las funciones que son tanto ortogonales como normalizadas se dice que son ortonormales.

Una forma de simplificar la ecuación de Schrödinger para sistemas moleculares es asumir que los núcleos de los átomos no se mueven. Esta aproximación se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer, y conlleva a una “ecuación de Schrödinger electrónica”, de la cual se obtiene la energía electrónica. La energía total es igual a la suma de la energía nuclear (la repulsión electrostática entre las partículas de los núcleos cargadas positivamente) y la energía electrónica.<sup>33</sup>

$$E_{Tot} = E^{el} + E^n$$

$$E_{Tot} = E^{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (9)$$

Aún con la aproximación de Born-Oppenheimer, la ecuación de Schrödinger no se puede resolver para sistemas de más de un electrón. Se tienen que hacer aproximaciones adicionales, y la más obvia involucra la separación de variables; esto es, reemplazar la función de onda de muchos electrones por el producto de funciones de onda de un electrón. Tales soluciones se conocen como “spin-orbitales” ( $\chi$ ); la parte espacial describe la distribución de la densidad electrónica en el espacio. La parte de spin define al spin del electrón y se escribe como  $\alpha$  o  $\beta$ . Estas funciones tienen el valor de 0 o 1 dependiendo del número cuántico  $m_s$  del electrón. Así  $\alpha (1/2) = 1$ ,  $\beta (1/2) = 0$  y  $\beta (-1/2) = 1$ . Cada orbital espacial puede acomodar dos electrones, con spines apareados.

La forma más conveniente de escribir las formas funcionales permitidas para la función de onda de un sistema polielectrónico es un determinante. Esta forma respeta el principio de antisimetría, el cual requiere que los electrones sean indistinguibles y que la función cambie de signo al intercambiar dos de ellos. Esta forma de la función de onda se conoce como determinante de Slater. En general, si tenemos N electrones en los spin orbitales  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$  (donde cada spin orbital es el producto de una función espacial y una función de spin), la expresión será:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_3(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_3(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_3(N) \end{vmatrix} \quad (10)$$

Determinante de Slater

El factor de normalización  $1/\sqrt{N!}$  aparece por el hecho de que cada determinante tiene  $N!$  términos, y el producto de dos determinantes sería  $(N!)^2$ , pero como los spin orbitales son un conjunto ortonormal, sólo los productos de términos idénticos serán diferentes de cero al ser integrados sobre todo el espacio.

Existen tres tipos de interacciones que contribuyen a la energía electrónica total de un sistema. Primero, están las energías cinética y potencial de cada electrón moviéndose en el campo del núcleo.

$$E_{total}^{core} = \sum_{i=1}^N \int d\tau_1 \chi_i(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_i(1) = \sum_{i=1}^N H_{ii}^{core} \quad (11)$$

$H_{ii}^{core}$  es una contribución favorable (negativa) para la energía electrónica. En estas ecuaciones se sigue la convención de etiquetar con “1” dondequiera que la integral involucre las coordenadas de un solo electrón, aunque el electrón del que se trate no sea realmente el electrón “1”. En forma similar, cuando es necesario considerar dos electrones, entonces se utilizan las etiquetas 1 y 2. Además existen cantidades, como la masa y la carga del electrón, que se arrastran durante todo el cálculo y por ello se introducen en lo que se conoce como unidades atómicas, en las cuales están expresadas estas ecuaciones.

La segunda contribución a la energía proviene de la repulsión electrostática entre pares de electrones. Esta interacción depende de la distancia electrón-electrón y es desfavorable (positiva). La contribución total de Coulomb a la energía electrónica del sistema se obtiene como la doble suma sobre todos los electrones, poniendo cuidado en contar cada interacción solamente una vez:

$$E_{total}^{coulomb} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1) \chi_i(1) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \chi_j(2) \chi_j(2) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij} \quad (12)$$

La tercera contribución a la energía es la “interacción” de intercambio. Esta interacción no tiene contraparte clásica, surge del hecho de que los movimientos de los electrones con spines paralelos se encuentran correlacionados. Mientras que existe una probabilidad finita de encontrar dos electrones con spines opuestos en el mismo punto en el espacio, cuando el spin es el mismo, la probabilidad es cero. Esto se puede considerar una manifestación del principio de Pauli porque si dos electrones ocuparan la misma región del espacio, y tuvieran spines paralelos, entonces podría considerarse que tienen el mismo conjunto de números cuánticos, así pues, los electrones con el mismo spin tienden a ‘evitarse’ mutuamente y por ello experimentan una repulsión coulombica menor, produciendo una energía menor (más favorable). La energía total de intercambio se calcula como:

$$E_{total}^{exchange} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(2) \chi_j(1) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N K_{ij} \quad (13)$$

El apóstrofe en el índice j de la suma indica que la suma se lleva a cabo solamente sobre los electrones con el mismo spin que el electrón  $i$ .

Cuando se calcula la energía total del sistema, no debe olvidarse la interacción coulombica entre los núcleos, la cual es constante mientras estamos en la aproximación de Born-

Oppenheimer para un arreglo espacial dado de los núcleos. Cuando se desea cambiar las posiciones nucleares, obviamente es necesario tomar en cuenta la energía de repulsión internuclear, la cual se calcula utilizando la parte correspondiente de la ecuación (9).

$$E_{Tot} = E^n + E_{total}^{Core} + E_{Total}^{Coulomb} + E_{Total}^{Exchange} \quad (14)$$

### 1.5.2.2 Métodos *Ab Initio*

#### Ecuaciones y Teoría de Hartree-Fock

Ya se ha mencionado que resolver la ecuación de Schrödinger implica encontrar las funciones  $\psi$  (orbitales moleculares para nuestro sistema) y valores de  $E$ . Debemos recordar que para problemas de muchos cuerpos no hay solución “correcta”; por lo tanto, requerimos de algún medio que nos ayude a decidir si una función de onda es “mejor” que otra. Afortunadamente el teorema variacional nos provee un mecanismo para contestar esta pregunta. El teorema establece que la energía calculada a partir de una aproximación de la función de onda verdadera siempre será mayor que la energía real. En consecuencia, la “mejor” función de onda se obtiene cuando la energía se encuentra en un mínimo. En un mínimo, la primera derivada de la energía,  $\delta E$  será cero. Las ecuaciones de Hartree-Fock se obtienen imponiendo esta condición en la expresión para la energía, sujeta a la restricción de que los orbitales moleculares permanezcan ortonormales, utilizando la técnica de los multiplicadores de Lagrange. Además, como el cambio en el spin orbital para un electrón tiene influencia sobre el electrón que se encuentra en otro spin orbital debido al acoplamiento de los movimientos electrónicos, nos concentramos en un solo electrón en el spin orbital  $\chi_i$  en el campo del núcleo y los demás electrones en sus spin orbitales  $\chi_j$  fijos.

Es posible manipular estas ecuaciones matemáticamente para que los multiplicadores de Lagrange sean cero, a menos que los índices  $j$  e  $i$  sean el mismo. Entonces, las ecuaciones de Hartree-Fock toman la siguiente forma estándar de valores propios (eigenvalores):

$$f_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (15)$$

Donde  $f_i$  se conoce como el operador de Fock y contienen las contribuciones de la ecuación (14) para cada electrón.

Recordemos que para llegar a estas ecuaciones se asumió que cada electrón se mueve en un campo “fijo” que comprende a los núcleos y los demás electrones. Esto tiene implicaciones importantes en la forma en que intentamos encontrar una solución debido a que cualquier solución que encontremos resolviendo la ecuación para un electrón, naturalmente afectará las soluciones para los demás electrones en el sistema. La estrategia general se conoce como campo autoconsistente (SCF, Self-Consistent Field). Consiste en obtener soluciones de entrada  $\chi_i$  las cuales se utilizan para calcular los operadores de intercambio y de Coulomb. Las ecuaciones Hartree-Fock se resuelven dando un segundo grupo de soluciones  $\chi_i$ , que son utilizadas en la siguiente iteración. El método SCF gradualmente refina las soluciones

electrónicas individuales que corresponden a energías cada vez menores hasta que se alcanza el punto en que los resultados para todos los electrones permanecen sin cambio, cuando se dice que son autoconsistentes.

En sistemas polieletrónicos, debido a que los electrones que se encuentran cerca del núcleo del átomo tienen un efecto pantalla sobre los electrones que se encuentran más alejados, las funciones conocidas para el átomo de hidrógeno (el caso más sencillo) que sirven para aproximar la función de onda, no se pueden aplicar directamente; además, hay que tomar en cuenta el hecho de que son formas funcionales bastante complicadas como para introducirlas en los cálculos. Así pues, se tienen funciones que son más sencillas y que cuentan con un exponente orbital en la parte radial que permite tomar en cuenta el efecto pantalla. Estas funciones se conocen universalmente como orbitales tipo Slater (STOs).

Para moléculas, la solución directa de las ecuaciones Hartree-Fock no es una propuesta práctica, por ello es necesario adoptar una forma alterna de atacar el problema. La estrategia más popular es escribir cada spin orbital como la combinación lineal de orbitales de un solo electrón (CLOA):

$$\psi_i = \sum_{v=1}^K C_{vi} \phi_v \quad (16)$$

Los orbitales de un electrón comúnmente se denominan funciones base y a menudo corresponden a los orbitales atómicos. En este caso, hay un total de K funciones base y por ello podemos esperar que se deriven un total de K orbitales moleculares (aunque no todos ellos estuvieran ocupados por electrones). El número más pequeño de funciones base para un sistema molecular será aquel que acomode en forma justa a todos los electrones de la molécula. En el límite Hartree-Fock, la adición de funciones base no disminuirá la energía del sistema, este punto se conoce como punto de saturación de la base.

De acuerdo al teorema variacional, requerimos encontrar el grupo de coeficientes  $c_{vi}$  que provean la menor energía y un esquema para calcularlos y derivar la función de onda. De acuerdo con esto, el mejor grupo de coeficientes es aquel para el cual la energía está en un mínimo, punto en el que se cumple:

$$\frac{\partial E}{\partial c_{vi}} = 0 \quad (17)$$

para todos los coeficientes  $c_{vi}$ . El objetivo entonces es, determinar el grupo de coeficientes que provea la menor energía para el sistema. Si tomamos las aproximaciones de Hartree-Fock y CLOA y las aplicamos a la ecuación electrónica de Schrödinger, se obtienen las ecuaciones de Roothaan-Hall, las cuales tienen forma matricial y permiten resolver el problema utilizando métodos estándar de valores propios para matrices.<sup>30, 32, 33</sup>

Como se mencionó, el resultado de un cálculo Hartree-Fock es un grupo de k orbitales moleculares, donde K es el número de funciones base utilizadas en el cálculo. Los N



electrones entonces son introducidos en estos orbitales de acuerdo con el principio de Aufbau: dos electrones por orbital, comenzando con los orbitales de menor energía; los orbitales que quedan no contienen electrones, y se conocen como orbitales virtuales. Se pueden generar configuraciones electrónicas alternas excitando los electrones para que salten de un orbital ocupado a uno virtual.

### Correlación Electrónica

La inconveniencia más significativa de la teoría Hartree-Fock, es que falla al no representar de forma adecuada la correlación electrónica. En el método de campo autoconsistente (SCF) se asume que los electrones se mueven en un potencial promedio generado por los otros electrones, y por ello, la posición instantánea de un electrón no es influenciada por la presencia de un electrón vecino. En la realidad, los movimientos electrónicos están correlacionados y ellos tienden a “evitarse” unos a otros más de lo que la teoría Hartree-Fock sugiere, dando ello lugar a una menor energía. La energía de correlación está definida como la diferencia entre la energía de Hartree-Fock y la energía exacta. Debido a que las geometrías Hartree-Fock y las energías relativas para estructuras en equilibrio a menudo están de acuerdo con los experimentos, y debido a que muchas aplicaciones de modelado molecular se centran en especies en equilibrio, podría considerarse que los efectos de correlación no son importantes. Sin embargo, el despreciar la correlación electrónica puede llevarnos a resultados claramente anormales. Cada vez hay más evidencia de que la inclusión de la correlación electrónica está justificada, especialmente cuando se requiere información cuantitativa, más aún, la correlación electrónica es crucial en el estudio de efectos de dispersión, los cuales juegan un papel primordial en las interacciones intermoleculares.<sup>30</sup>

El modelo Hartree-Fock es una clase de punto de ramificación. Se pueden llevar a cabo aproximaciones adicionales, lo cual nos lleva a los métodos semiempíricos. O se puede mejorar mediante la adición de más determinantes, lo cual genera soluciones que se pueden hacer converger hacia la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

Existen diversas formas de incorporar los efectos de correlación en un cálculo *ab initio* + de orbitales moleculares. Buena parte de estos métodos involucran la mezcla de la función de onda del estado basal (Hartree-Fock) con funciones de onda de estados excitados. Lo anterior implica operacionalmente el promover electrones en forma implícita o explícita de orbitales moleculares que se encuentran ocupados en la función de onda de Hartree-Fock a orbitales moleculares que no están ocupados.<sup>33</sup>

#### 1.5.2.3 Métodos semiempíricos

En términos de los recursos computacionales que requieren, los cálculos *ab initio* pueden ser muy costosos. Sin embargo, las mejoras en el hardware y la disponibilidad de programas fáciles de utilizar, han ayudado a hacer de los métodos *ab initio* una herramienta computacional extensamente utilizada. Por otro lado, los métodos aproximados de mecánica cuántica requieren una cantidad significativamente menor de recursos computacionales. De hecho, las primeras aproximaciones, como el método de Hückel, preceden a las computadoras por muchos años. Más aún, mediante la incorporación de parámetros derivados de datos

experimentales, algunos métodos aproximados pueden calcular algunas propiedades en forma más exacta que aún los mayores niveles de métodos *ab initio*.

La idea central de los métodos semiempíricos es la aproximación de Traslapo Diferencial Nulo (ZDO, Zero Differential Overlap), la cual despreja todos los productos de las funciones base que dependen de las coordenadas del mismo electrón, cuando se localizan en diferentes átomos.<sup>30, 32</sup> Denotando un orbital atómico en el centro A como  $\mu_A$  (es usual denotar las funciones base con:  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\lambda$  y  $\sigma$  en la teoría semiempírica, mientras que se utilizan  $\chi_\alpha$ ,  $\chi_\beta$ ,  $\chi_\gamma$ , y  $\chi_\delta$  para los métodos *ab initio*), la aproximación ZDO corresponde a:  $\mu_A(i) \cdot \nu_B(i) = 0$ .

Para compensar las aproximaciones hechas, las integrales restantes se llevan a cabo mediante parámetros, cuyos valores son asignados en base a cálculos o datos experimentales. Lo que define a los diferentes métodos semiempíricos es exactamente cuántas integrales se desprecian, y cómo se lleva a cabo la parametrización.

#### 1.5.2.4 Funcionales de Densidad

Recientemente, una tercera clase de métodos de estructura electrónica ha llegado a tener bastante aplicación: los métodos de funcionales de densidad (DFT, Density Functional Theory).<sup>31, 32</sup>

La base para estos métodos es el teorema de Hohenberg-Kohn, publicado en 1964, que demuestra la existencia de una relación uno a uno entre la densidad electrónica y la energía de un sistema. El problema radica en que, aunque ya se ha probado que cada funcional diferente produce una energía de estado basal diferente, no se conoce la forma del funcional que conecta a estas dos cantidades. Así pues, la meta de los métodos DFT es diseñar funcionales que hagan la conexión entre la densidad electrónica y la energía.

Es importante aclarar que, mientras una función es una “receta” para obtener un número a partir de un conjunto de variables (coordenadas), un funcional es una “receta” para obtener un número a partir de una función, que a su vez depende de diversas variables. Es decir, un funcional es una función de función.

El funcional de la energía es la suma de los términos de: energía cinética  $E_{KE(\rho)}$ , la atracción entre los núcleos y los electrones  $E_{C(\rho)}$ , la energía de Coulomb electrón-electrón  $E_{H(\rho)}$ , y  $E_{XC(\rho)}$  que contiene las contribuciones de intercambio y correlación (la repulsión entre núcleos es constante en la aproximación Born-Oppenheimer).

Para llevar a cabo un cálculo DFT es necesario escribir los diferentes términos que dependen de la densidad y entonces optimizar la energía respecto a la densidad, sujeto a las restricciones para el sistema.

El punto de partida es una función de onda que se toma como un producto antisimétrico (un determinante de Slater) de orbitales moleculares que son tanto reales como ortonormales. La

densidad de carga en un punto  $r$  puede entonces ser expresada como la suma sobre los orbitales moleculares ocupados de  $\psi^2$ :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\psi_i(r)|^2 \quad (18)$$

Ahora bien, los diferentes componentes que contribuyen a la energía deben primero ser expresados en términos de la densidad. Para las primeras tres contribuciones se pueden utilizar expresiones estándar en la siguiente forma:

$$E(\rho) = 2 \sum \int \psi_i \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i dv + \int V_{nuclear} \rho(r) dv + \frac{1}{2} \iint dv dv' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho(r)] \quad (19)$$

Para el término de intercambio y correlación  $E_{xc}(\rho)$  se deben hacer algunas aproximaciones. La forma más común de obtener esta contribución hace uso de la llamada aproximación de densidad local, que está basada en un modelo llamado ‘gas uniforme de electrones’. En un gas uniforme de electrones la densidad electrónica es constante en todo el espacio. La energía de intercambio y correlación se puede determinar para este modelo. La aproximación de densidad local asume que la densidad de carga varía lentamente a través de una molécula de tal forma que una región localizada de la molécula se comporta como un gas uniforme de electrones. Si  $\epsilon_{xc}(\rho)$  es la energía de intercambio y correlación por cada partícula,  $E_{xc}$  para el sistema completo se puede obtener integrando en todo el espacio:

$$E_{xc}[\rho(r)] \cong \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (20)$$

Se han propuesto diferentes representaciones analíticas para la energía de intercambio del gas uniforme de electrones, y la contribución de correlación también se puede representar por una relación de parametrización.

Como ya se mencionó, en un cálculo DFT se optimiza la energía con respecto a la densidad, de tal suerte que el detalle está en representar  $\rho(r)$ . Comúnmente se utiliza la implementación de Kohn y Sham, en la cual la densidad está representada como si fuera una derivada de un determinante de Slater sencillo con orbitales ortonormales. El uso de estos ‘orbitales de Kohn-Sham’ permite que la energía sea optimizada utilizando un grupo de ecuaciones de un electrón, pero que incluyen la correlación electrónica, lo cual es una de las ventajas principales de la aproximación de los funcionales de densidad. Las ecuaciones de Kohn-Sham son:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{nuclear}(r) + \int dv' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (21)$$

El funcional de intercambio y correlación  $V_{xc}(r)$ , es la derivada de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (22)$$

El término  $V_{xc}(r)$  se puede obtener fácilmente a partir de las expresiones analíticas apropiadas para la aproximación local de la densidad.

Se han definido una variedad de funcionales de densidad, los cuales se distinguen por la forma en que tratan los componentes de intercambio y correlación.

Los funcionales de intercambio local y correlación involucran solo los valores de las densidades de spin electrón. Slater y  $X\alpha$  son funcionales de intercambio local bien conocidos, y el tratamiento de densidad local de spin de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) es un funcional de correlación local ampliamente utilizado.

Los funcionales de gradiente corregido involucran tanto los valores de la densidad de spin como sus gradientes. En la literatura a veces se conoce a estos funcionales como no-locales. Un funcional de gradiente corregido bastante popular es el propuesto por Becke en 1998, y un funcional con corrección por gradiente de correlación ampliamente utilizado es el funcional LYP de Lee, Yang y Parr. La combinación de los dos forman el método B-LYP.

También existen algunos funcionales híbridos, los cuales definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de términos de intercambio Hartree-Fock, local, y corregido por gradiente. Este funcional de intercambio se combina con un funcional de correlación local o de gradiente corregido. El más conocido de estos funcionales híbridos es la formulación de Becke de tres parámetros (**B3LYP**). Los funcionales híbridos de tipo Becke han dado prueba de ser superiores a los funcionales tradicionales.

### 1.5.2.5 Conjunto de Bases

Un conjunto de bases es una descripción matemática de los orbitales moleculares dentro de un sistema usada para llevar a cabo los cálculos teóricos.<sup>31</sup>

Los conjuntos de bases más comúnmente usados en los cálculos de mecánica cuántica están compuestos de funciones atómicas. Una elección obvia sería los orbitales tipo Slater para muchos electrones atómicos. Las funciones de Slater desafortunadamente no son sensibles a la implementación en los cálculos de orbitales moleculares. Esto es porque algunas de las integrales son difíciles, o imposibles de evaluar, particularmente cuando los orbitales atómicos están centrados en diferentes núcleos. Es relativamente sencillo calcular integrales que involucran uno o dos centros. Las integrales de tres y cuatro centros son también factibles con funciones de Slater si los orbitales atómicos están localizados en el mismo átomo. Sin embargo las integrales de tres y cuatro centros son muy difíciles si los orbitales atómicos están basados en diferentes átomos.

Es común en los cálculos *ab initio* reemplazar los orbitales de Slater por funciones basadas en gaussianos. Una función gaussiana tiene la forma  $\exp(-\alpha r^2)$ , y los cálculos *ab initio* usan funciones base que comprenden potencias integrales de x, y, y z multiplicadas por  $\exp(-\alpha r^2)$ :  $x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2)$ .  $\alpha$  determina la extensión radial (o propagación) de una función gaussiana.

Un conjunto de bases mínimo es una representación que, estrictamente hablando, contiene justo el número de funciones requeridas para acomodar todos los orbitales llenos en cada átomo. Para H y He una función sencilla tipo s es requerida. Para los elementos de Li a Ne se usan las funciones 1s, 2s, y 2p, y así sucesivamente.

Los conjuntos de bases STO-3G, STO-4G, etc. (en general STO-nG) comprenden todos los grupos de bases mínimos en los cuales las funciones gaussianas n son usadas para representar cada orbital. Se ha encontrado que por lo menos tres funciones gaussianas son requeridas para representar propiamente cada orbital tipo Slater y de aquí que el conjunto de bases STO-3G es el “mínimo absoluto” que debe usarse en los cálculos *ab initio* de orbitales moleculares.

Los conjuntos de bases mínimos tienen varias deficiencias. Hay particulares problemas con compuestos que contienen átomos del final de un período, como son O ó F. Dichos átomos se describen usando el mismo número de funciones base como átomos al inicio del período a pesar del hecho de que tienen más electrones. Este tipo de problemas se pueden arreglar si se usa más de una función es usada para cada orbital.

Un conjunto de bases que dobla el número de funciones en el grupo de bases mínimo es descrito como un conjunto de bases *doble zeta*. De aquí, una combinación lineal de una función “contraída” y una función “difusa” da un resultado global que es intermedio entre los dos. Los coeficientes del conjunto de bases de las funciones contraídas y difusas se calculan automáticamente por el procedimiento SCF, el cual automáticamente determina si se requiere una representación más contraída o más difusa de un orbital en particular. Esta aproximación puede proporcionar una solución al problema de anisotropía porque entonces es posible tener diferentes combinaciones lineales para los orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ .

Una alternativa para la aproximación doble zeta es doblar el número de funciones usadas para describir los electrones de valencia pero conservando una función simple para las capas internas. Un ejemplo de la notación usada para el conjunto de bases doble zeta split valence es 3-21G. En este conjunto de bases se usan 3 funciones gaussianas para describir los orbitales nucleares. Los electrones de valencia son representados también por tres gaussianos: la parte contraída por dos gaussianos y la parte difusa por un gaussiano. Los conjuntos de bases split valence mas usados son 3-21G, 4-31G y 6-31G.

La distribución de carga de un átomo en una molécula generalmente es perturbada en comparación con un átomo aislado. Por ejemplo, la nube electrónica de un átomo de H aislado es simétrica, pero cuando está en una molécula los electrones son atraídos hacia los otros núcleos. La distorsión se puede considerar que corresponde a una mezcla de carácter tipo p dentro del orbital 1s del átomo aislado, para dar una forma híbrida sp. De manera similar, los orbitales d desocupados introducen asimetría dentro de los orbitales p.

La solución más común a este problema es para introducir las *funciones de polarización* dentro del conjunto de bases. Las funciones de polarización tienen un número cuántico angular más alto y de esta manera corresponden los orbitales p para hidrógeno y orbitales d para la primera y segunda fila de elementos.

El uso de las funciones base de polarización es indicada por un asterisco (\*) ó (d), por lo que, 6-31G\* ó 6-31G(d) se refiere a un conjunto de bases 6-31G con funciones de polarización d en los átomos pesados (es decir no hidrógeno). Dos asteriscos (6-31G\*\*) ó 6-31G(d,p) indica el uso de funciones de polarización (p) en hidrógeno, aparte de las funciones d en átomos pesados.

Una deficiencia de estos conjuntos de bases es la inhabilidad para tratar con especies que tienen una significativa densidad electrónica lejos de los centros nucleares como son los aniones y moléculas que tienen pares aislados. Para remediar esta deficiencia funciones altamente difusas pueden adherirse al conjunto de bases. Estos grupos de bases se denotan usando un "+"; de esta manera el conjunto de bases 3-21+G contiene un conjunto sencillo adicional de funciones difusas s y gaussianas tipo p. "+" indica que las funciones difusas son incluidas para hidrógeno así como para átomos pesados.<sup>32</sup>

### 1.5.3 Reacciones Isodésmicas<sup>31</sup>

Una reacción Isodésmica es aquella en la cual el número total de cada tipo de enlaces es idéntico en los reactivos y en los productos. Por ejemplo:

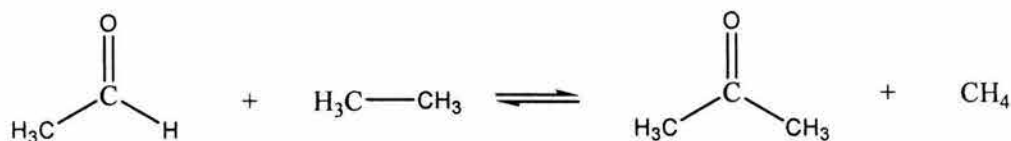


Fig. 11 Ejemplo de reacción isodésmica

En esta reacción, hay 12 enlaces sencillos y un enlace doble (C=O) tanto en reactivos como productos. Debido a esta conservación del número total y tipo de enlaces, se pueden obtener muy buenos resultados a un bajo costo computacional para reacciones isodésmicas debido a la cancelación de los errores en los dos lados de la reacción. En otras palabras, comparar sistemas muy similares nos permite tomar la gran ventaja de cancelación de errores.

Las reacciones isodésmicas pueden ser estudiadas en sí mismas. Por ejemplo, la diferencia de energía puede ser comparada entre reactivos y productos para predecir  $\Delta H$ . Además, se pueden usar para predecir calores de formación para compuestos de interés prediciendo el  $\Delta H$  para la reacción y calculando el calor de formación deseado removiendo los calores de formación conocidos de los otros compuestos a partir de esta cantidad.

## Capítulo 2

# PARTE EXPERIMENTAL

## 2.1 CONDICIONES GENERALES

### Síntesis

- Todos los reactivos y disolventes se usaron tal y como se recibieron de Aldrich.
- El material de vidrio utilizado se lavó con detergente y acetona, posteriormente se secó en una estufa a 60°C.
- Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo en masa usando tubos de ensayo. Para alcanzar la temperatura requerida (entre 250 y 260°C) se utilizó un baño metálico de aleación de Wood (50% Bi, 25% Pb, 12.5% Sn, y 12.5% Cd) con punto de fusión de 70°C.

### Caracterización

- Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro Jeol JMS-AX505HA.
- Los análisis térmicos DSC (calorimetría diferencial de barrido) y TGA (análisis termogravimétrico) se obtuvieron en los equipos TA Instruments 2910 Modulated DSC y Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer respectivamente, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo corriente de nitrógeno.
- Los puntos de fusión se midieron en un equipo Fisher-Johns.
- Los espectros FT-IR se realizaron en un espectrómetro Nicolet 510p en película sobre KBr para polímeros, para monómeros se prepararon pastillas utilizando KBr como agente dispersante.
- Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN se obtuvieron en un equipo modelo Bruker 400, utilizando como disolvente  $\text{CDCl}_3$  y TMS como estándar interno.
- Los pesos moleculares se obtuvieron por GPC (Cromatografía de permeación en gel) en un equipo Varian 9002 con una columna empacada con poliestireno entrecruzado y cloroformo como eluyente.

## 2.2 CÁLCULOS COMPUTACIONALES

- Todos los cálculos computacionales se llevaron a cabo usando un mínimo global de estructuras, encontrado con el algoritmo de búsqueda conformacional Monte Carlo, implementado en el programa Titán con fuerza de campo MMFF<sup>34</sup>.
- Para estimar la energía de tensión del macrociclo fue usada la técnica de reacción isodésmica<sup>31</sup>.

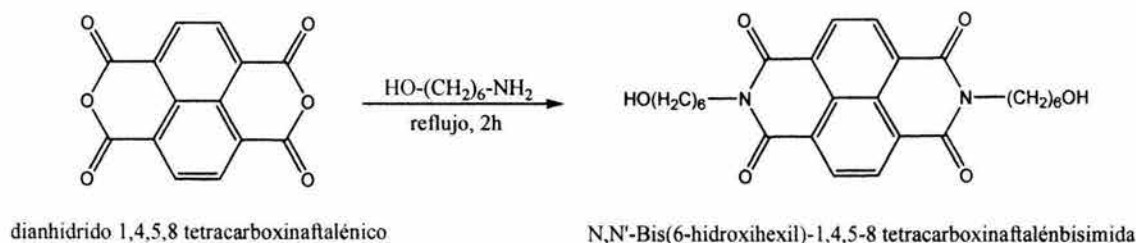


- Todas las optimizaciones de geometría para este método fueron corridas con el programa Jaguar 4.1<sup>35</sup> a nivel Hartree-Fock (HF) usando el conjunto de bases 3-21 G como estándar.
- Las energías puntuales singulares de las estructuras minimizadas HF/3-21G fueron calculadas con el parámetro híbrido funcional (B3) tres Becke en combinación con la correlación funcional (LYP) Lee-Yang-Parr (LYP)<sup>36,37</sup>, usando el conjunto de bases largo 6-311+G(d,p). Este modelo designado como B3LYP/6-311+G(d,p)//HF/3-21G muestra una desviación significativa de 3 kcal/mol para el conjunto molecular G2<sup>31</sup>.

### 2.3 SÍNTESIS DE LA BISIMIDA (BIS6):

#### N, N'-Bis(6-hidroxihexil)-1,4,5-8 tetracarboxinaftalén bisimida

Reacción de acilación

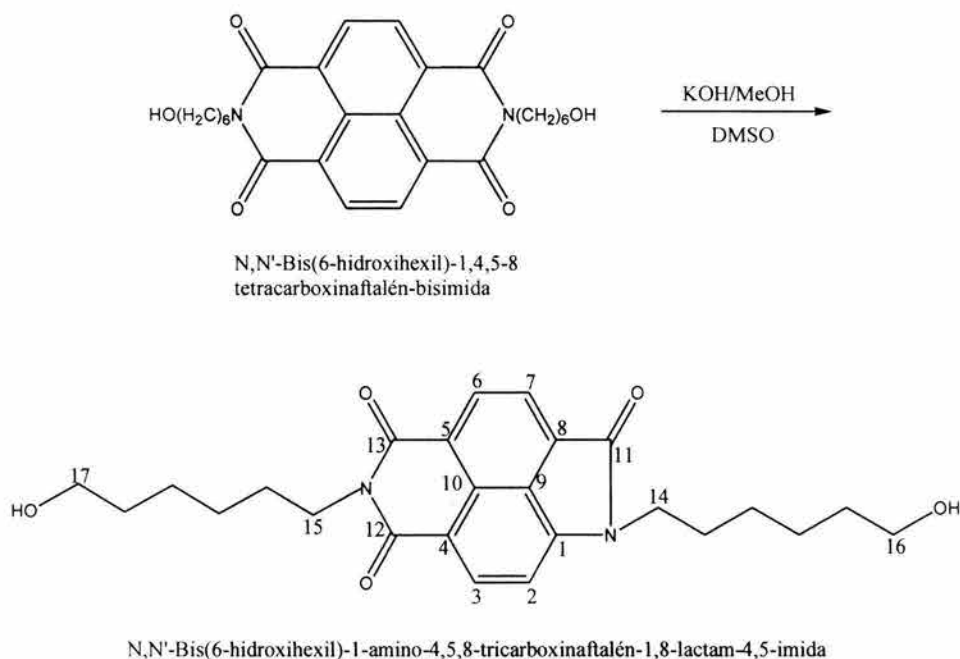


En un matraz bola de 250 mL con refrigerante y agitación magnética se agregaron 5.029 g (18.75 mmol) de dianhidrido 1,4,5,8 tetracarboxinaftalénico, 6.067 g (51.77 mmol) de aminohexanol y 100 mL de o-diclorobenceno y se calentó a reflujo hasta que la mezcla de reacción tomó una coloración vino (2 h aprox.). La solución obtenida se filtró en caliente y se refrigeró por 3 horas. El precipitado formado se filtró al vacío y se lavó con 100 mL de agua y 50 mL de hexano caliente. Finalmente se secó a vacío hasta tener peso constante. Se obtuvo un sólido rosa brillante con punto de fusión de 214.42 °C y un rendimiento de 98.3%.

## 2.4 SÍNTESIS DE LA LACTAMAIMIDA (LI6):

### N,N'-Bis(6-hidroxihexil)-1-amino-4,5,8-tricarboxinaftalén-1,8-lactam-4,5-imida

Reacción de contracción del anillo bisimida a lactama



En un matraz bola de tres bocas de 500 mL, equipado con una alimentación de oxígeno, refrigerante en posición de reflujo y agitación magnética se agregaron 8.573 g (18.39 mmol) de N, N'-Bis(6-hidroxihexil)-1,4,5-8 tetracarboxinaftalén bisimida y 128 mL de DMSO, se hizo pasar la corriente de oxígeno y por la tercera boca se agregó una disolución de 39.325 g (701.00 mmol) de KOH en 171.5 mL de metanol. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 8 horas y se acidificó con HCl diluido. El precipitado formado se filtró a vacío, se lavó con agua hasta pH neutro y se secó a vacío, obteniéndose un sólido color rojo oscuro.

En un matraz bola de 1L con refrigerante y agitación magnética se agregó el sólido obtenido y 300 mL de etanol, una vez disuelto se agregan 50 mL de HCl conc. y se deja a reflujo por 3 horas. Se elimina disolvente de la mezcla de reacción en un rotavapor, se precipita en agua y se refrigera. El precipitado formado se filtró a vacío lavando con agua hasta pH neutro y se deja secar. Se obtiene un sólido color naranja con punto de fusión de 150.33 °C y un rendimiento de 96.4%.

**<sup>1</sup>H-RMN (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):** δ = 8.26 (d, 1H, 7.2 Hz, H<sup>6</sup>), 8.14 (d, 1H, 7.6 Hz, H<sup>3</sup>), 8.06 (d, 1H, 7.2 Hz, H<sup>7</sup>), 7.28 (d, 1H, 7.6 Hz, H<sup>2</sup>), 4.33 (s, 2H, OH), 3.92 (t, 2H, 7.6 Hz, H<sup>14</sup>), 3.81 (t, 6.8 Hz, H<sup>15</sup>), 3.50-3.20 (m, 4H, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup>), 1.75-1.35 (m, 16H, CH<sup>2</sup> alif.) ppm.

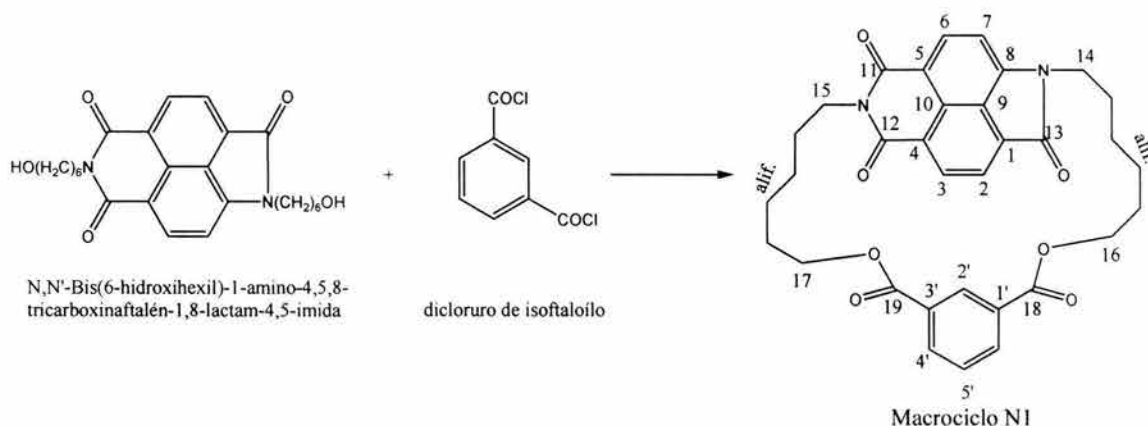
$^{13}\text{C}$  RMN (DMSO- $d_6$ , 100 MHz):  $\delta$ =134.41 ( $\text{C}^3$ ), 131.47 ( $\text{C}^6$ ), 129.94 ( $\text{C}^{10}$ ), 126.02 ( $\text{C}^8$ ), 125.15 ( $\text{C}^7$ ), 124.63 ( $\text{C}^4$ ), 124.08 ( $\text{C}^5$ ), 167.56 ( $\text{C}^{11}$ ), 163.43, 163.40 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{13}$ ), 144.69 ( $\text{C}^1$ ), 134.41 ( $\text{C}^3$ ), 131.48 ( $\text{C}^6$ ), 129.95 ( $\text{C}^{10}$ ), 126.03 ( $\text{C}^8$ ), 125.16 ( $\text{C}^7$ ), 124.63 ( $\text{C}^4$ ), 124.08 ( $\text{C}^5$ ), 116.54 ( $\text{C}^9$ ), 105.82 ( $\text{C}^2$ ), 62.78, 62.62 ( $\text{C}^{16}$ ,  $\text{C}^{17}$ ), 40.76, 40.31 ( $\text{C}^{14}$ ,  $\text{C}^{15}$ ), 32.61, 32.51, 28.60, 28.27, 26.72, 26.61, 25.33 ( $\text{CH}_2$  alif.)ppm.

Espectro de masas: ( $\text{M}^+$ ) 438.

## 2.5 SÍNTESIS DE MACROCICLOS (N1, N2 y N3)

### 2.5.1 Macrociclo N1:

Reacción de esterificación por cloruros de ácido empleando el método de pseudo-alta dilución.



En un matraz bola de 3 bocas de 500mL equipado con una alimentación de nitrógeno, refrigerante en posición de reflujo, un embudo de adición de 50 mL y agitación magnética, se agregaron 200 mL de o-diclorobenceno y se calentó hasta ebullición. En un vaso de precipitados se disolvieron 4.100g (20.20mmol) de dicloruro de isoftaloilo en 100 mL de o-diclorobenceno, se agregó la mitad al embudo de adición y posteriormente la otra.

Una vez que el disolvente entró en ebullición, se agregaron lentamente y en proporciones equivalentes la lactamaimida [8g (18.26mmol)] en estado sólido y el dicloruro de isoftaloilo en disolución por goteo. Las adiciones se hacen en un intervalo de 15 a 20 min durante 36 h aprox. El avance de la reacción se monitoreó por cromatografía en placa fina en cada adición, permitiendo controlar el avance de la reacción.

Una vez terminada la reacción se eliminó disolvente por destilación hasta dejar el mínimo necesario para purificar el producto por cromatografía en columna, usando cloroformo como eluyente. Una vez recuperada la fracción principal, se obtuvo el producto eliminando el disolvente en un rotavapor, obteniéndose un sólido naranja con amarillo con punto de fusión de 151.42 °C (DSC) y un rendimiento de 21.2%.

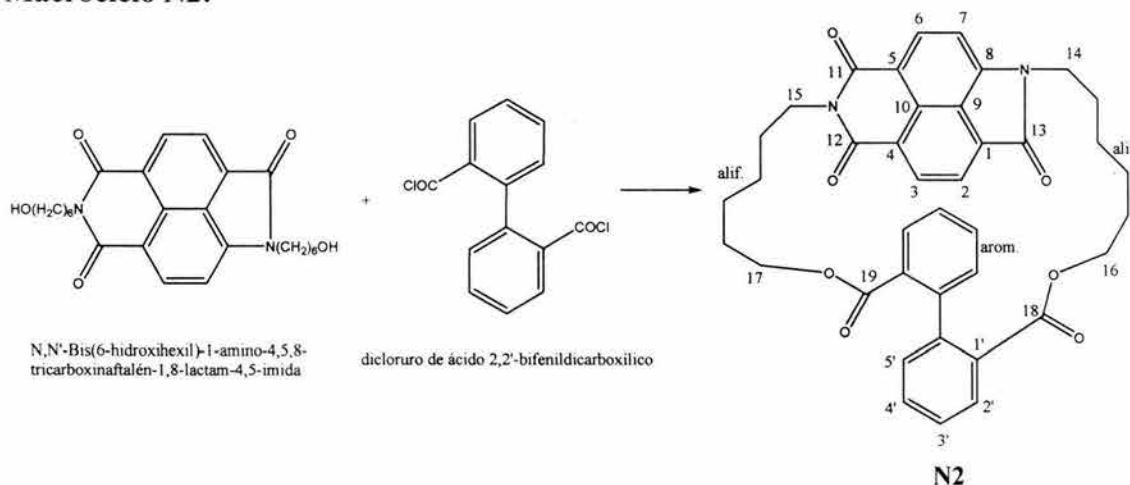
**$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta=8.60-8.57$  (m, 1H,  $\text{H}^2$ ), 8.47 (d, 7.28 Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 8.35-8.26 (m, 1H,  $\text{H}^3$ ), 8.12-8.05 (m, 1H,  $\text{H}^7$ ), 8.22-8.15 (m, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.50 (t, 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}^{5'}$ ), 6.93 (d, 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}^2$ ), 4.35-3.85 (m, 8H,  $\text{H}^{14}$ ,  $\text{H}^{15}$ ,  $\text{H}^{16}$ ,  $\text{H}^{17}$ ), 1.90-1.25 (m, 16H,  $\text{CH}_2$  alif.)ppm.

**$^{13}\text{C-RNM}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta=167.71$  ( $\text{C}^{11}$ ), 165.72, 165.65 ( $\text{C}^{18}$ ,  $\text{C}^{19}$ ), 163.59, 163.57 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{13}$ ), 144.62 ( $\text{C}^1$ ), 134.42 ( $\text{C}^3$ ), 131.56 ( $\text{C}^6$ ), 129.86 ( $\text{C}^{10}$ ), 128.49 ( $\text{C}^{5'}$ ), 105.93 ( $\text{C}^2$ ), 65.48 ( $\text{C}^{16}$ ), 65.11 ( $\text{C}^{17}$ ), 40.38, 39.29 ( $\text{C}^{14}$ ,  $\text{C}^{15}$ ), 28.53, 28.39, 28.15, 27.98, 26.10, 25.88, 25.82 ( $\text{CH}_2$  alif.)ppm.

Espectro de masas: ( $\text{M}^+$ ) 568.

**Nota:** Este procedimiento es general para la preparación de macrociclos con excepción del dicloruro de ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, el cual se agregó como sólido debido a su insolubilidad en o-diclorobenceno.

### 2.5.2 Macrociclo N2:



### Síntesis del 2,2'-diclorocarbonilbifenilo



En un matraz bola de 100 mL con refrigerante, trampa de humedad y agitación magnética se agregaron 2.455g (10.13 mmol) de ácido 2,2'-bifenildicarboxílico, 30 mL de cloruro de tionilo y dos gotas de 1,2-metil pirrolidona. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2.5 h, monitoreando por IR. Al terminar la reacción se eliminó el cloruro de tionilo en exceso en un rotavapor hasta sequedad y finalmente se secó el producto en un desecador a vacío. Se obtuvieron cristales color blanco-verdoso con un rendimiento de 88.4%.

## Síntesis del macrociclo

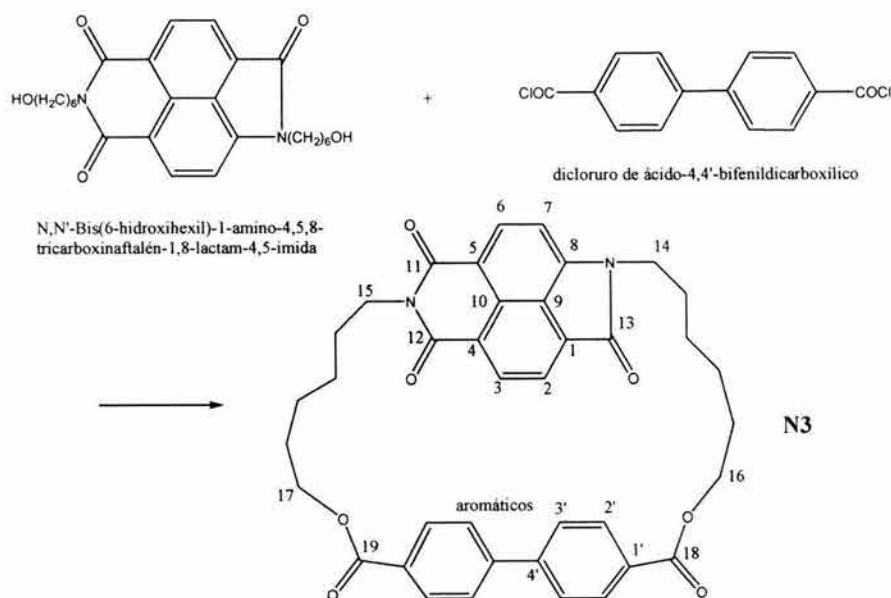
Se siguió el mismo procedimiento de síntesis empleado para el macrociclo anterior. Se usaron 4.000g (9.13 mmol) de lactamaimida LI6 y 2.500 g (9.13 mmol) de dicloruro de ácido 2,2'-bifenildicarboxílico. El dicloruro se disolvió en 50mL de o-diclorobenceno. Las adiciones se llevaron a cabo durante 24 h. Se obtuvo un sólido color naranja con punto de fusión de 234.87 °C y un rendimiento de 38.1%.

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$ = 8.56 (d, 7.2 Hz, 1H, H<sup>6</sup>), 8.35 (d, 7.6 Hz, 1H, H<sup>3</sup>), 8.18 (d, 7.2 Hz, 1H, H<sup>7</sup>), 7.02 (d, 7.6 Hz, 1H, H<sup>2</sup>), 7.95-7.0 (m, 8H, arom.), 4.42-3.60 (m, 8H, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup>), 1.90.0.90 (m, CH<sub>2</sub> alif.)ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) :**  $\delta$ = 167.80 (C<sup>11</sup>), 166.08, 165.91 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup>), 163.70, 163.66 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>), 144.89 (C<sup>1</sup>), 134.66 (C<sup>3</sup>), 131.52 (C<sup>6</sup>), 129.11 (C<sup>10</sup>), 126.11 (C<sup>8</sup>), 125.27 (C<sup>7</sup>), 124.84 (C<sup>4</sup>), 124.11 (C<sup>5</sup>), 116.46 (C<sup>9</sup>), 106.10 (C<sup>2</sup>), 64.02, 63.77 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup>), 40.86, 39.60 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>), 28.37, 28.13, 27.91, 26.20, 25.76, 25.38, 25.25 (CH<sub>2</sub> alif.)ppm.

Espectro de masas: (M<sup>+</sup>) 644.

### 2.5.3 Macrociclo N3:



### Síntesis del dicloruro de ácido-4,4'-bifenildicarboxílico



Para esta síntesis se siguió el mismo procedimiento empleado en el caso anterior. Se usaron 1.624 g (6.70 mmol) de ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, 10 mL de cloruro de tionilo y 2 gotas de 1-metil-2-pirrolidona. La mezcla de reacción se puso a reflujo durante 3 h. Se obtuvieron cristales color blanco-verdoso con un rendimiento de 100%.

### Síntesis del macrociclo

Debido a que el dicloruro de ácido-4,4'-bifenildicarboxílico no es soluble en *o*-diclorobenceno se agregó como sólido, al igual que la lactamaimida. Se usaron 2.590g (5.91 mmol) de lactamaimida, 1.800 g (6.44 mmol) de bicloruro de ácido-4,4'-bifenildicarboxílico, y 200 mL de *o*-diclorobenceno. Las adiciones se hicieron durante 31 h. Se obtuvo un sólido color naranja con un punto de fusión de 249.10 °C y un rendimiento del 24%.

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ= 8.44 (d, 7.6 Hz, 1H, H<sup>6</sup>), 8.14 (d, 1H, H<sup>3</sup>), 8.10-8.03 (m, 1H, H<sup>7</sup>; H arom.), 6.61 (d, 7.6 Hz, 1H, H<sup>2</sup>), 7.60-7.40 (m, 4H, H arom.), 4.60-3.75 (m, 8H, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup>), 1.94-1.38 (m 16H, CH<sub>2</sub> alif.)ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ= 167.76 (C<sup>11</sup>), 166.64, 166.37 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup>), 163.64, 163.43 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>), 144.89 (C<sup>1</sup>), 134.38 (C<sup>3</sup>), 131.76 (C<sup>6</sup>), 130.22 (C<sup>10</sup>), 126.39 (C<sup>8</sup>), 125.50 (C<sup>7</sup>), 124.91 (C<sup>4</sup>), 124.41 (C<sup>5</sup>), 116.82 (C<sup>9</sup>), 105.58 (C<sup>2</sup>), 65.45, 65.28 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup>), 41.04, 40.92 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>), 29.11, 28.88, 28.40, 28.26, 26.65, 26.55, 26.49, 26.08 (CH<sub>2</sub> alif.)ppm.

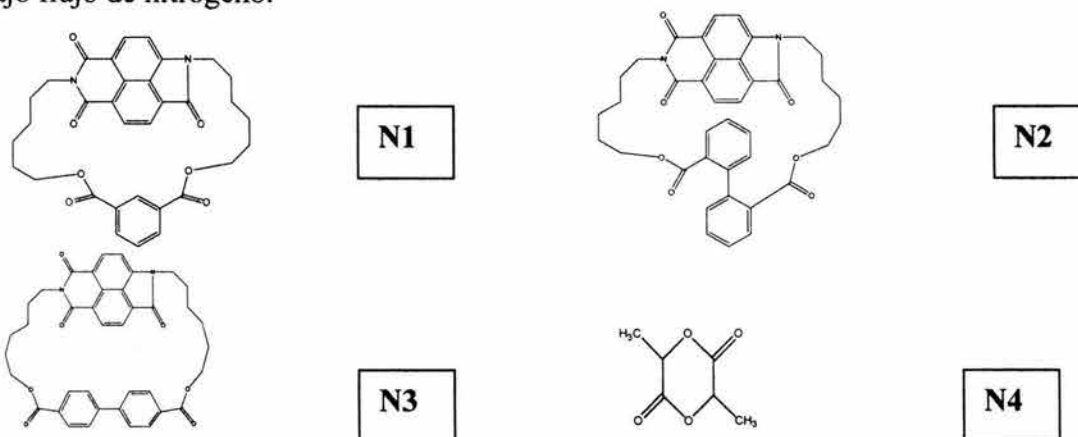
Espectro de masas: (M<sup>+</sup>) 644.

## 2.6 SÍNTESIS DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS

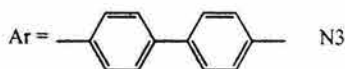
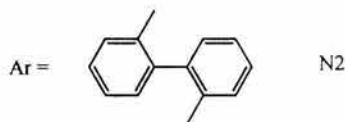
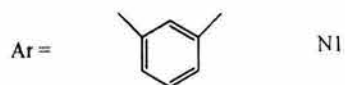
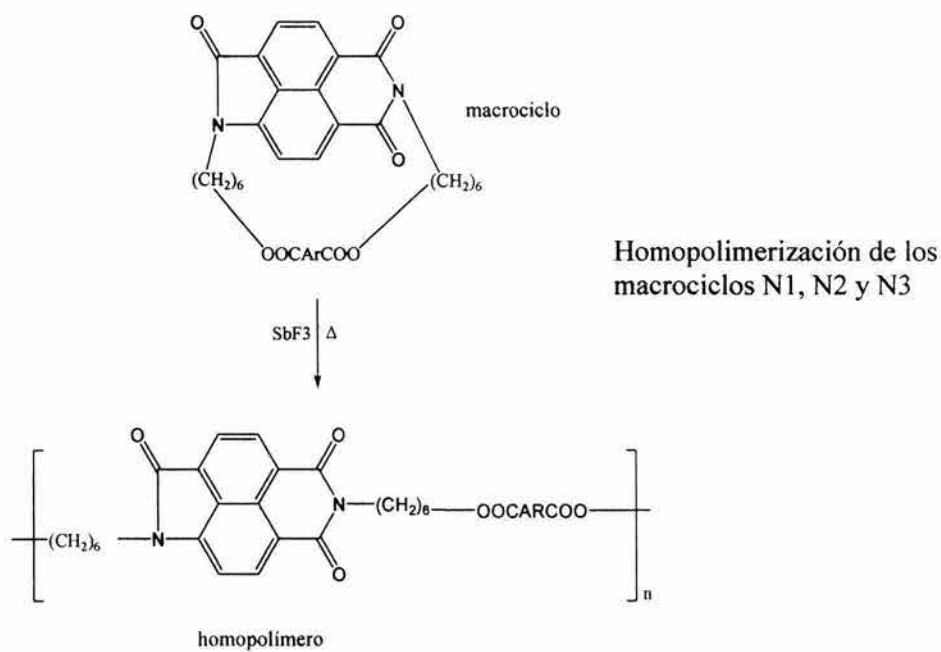
Se obtuvieron los homopolímeros y copolímeros de los macrociclos N1, N2, N3 así como de la lactona comercial lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona) N4.

### Procedimiento general para homopolimerización y copolimerización

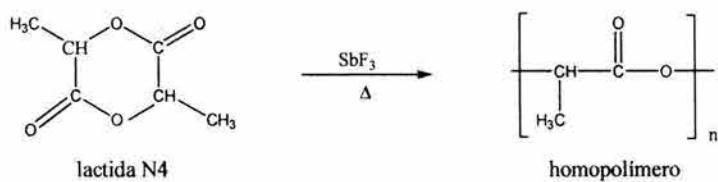
Para todas las homopolimerizaciones se utilizaron 0.100 g del macrociclo o lactida correspondiente (Fig. 19), para las copolimerizaciones se usaron los porcentajes en mol de cada uno de los reactivos indicados. Como iniciador se utilizaron 0.001 g de SbF<sub>3</sub>. El material se adicionó a un tubo de ensayo, el cual se colocó en un baño metálico a una temperatura entre 260°C por un periodo de 3 h bajo flujo de nitrógeno.



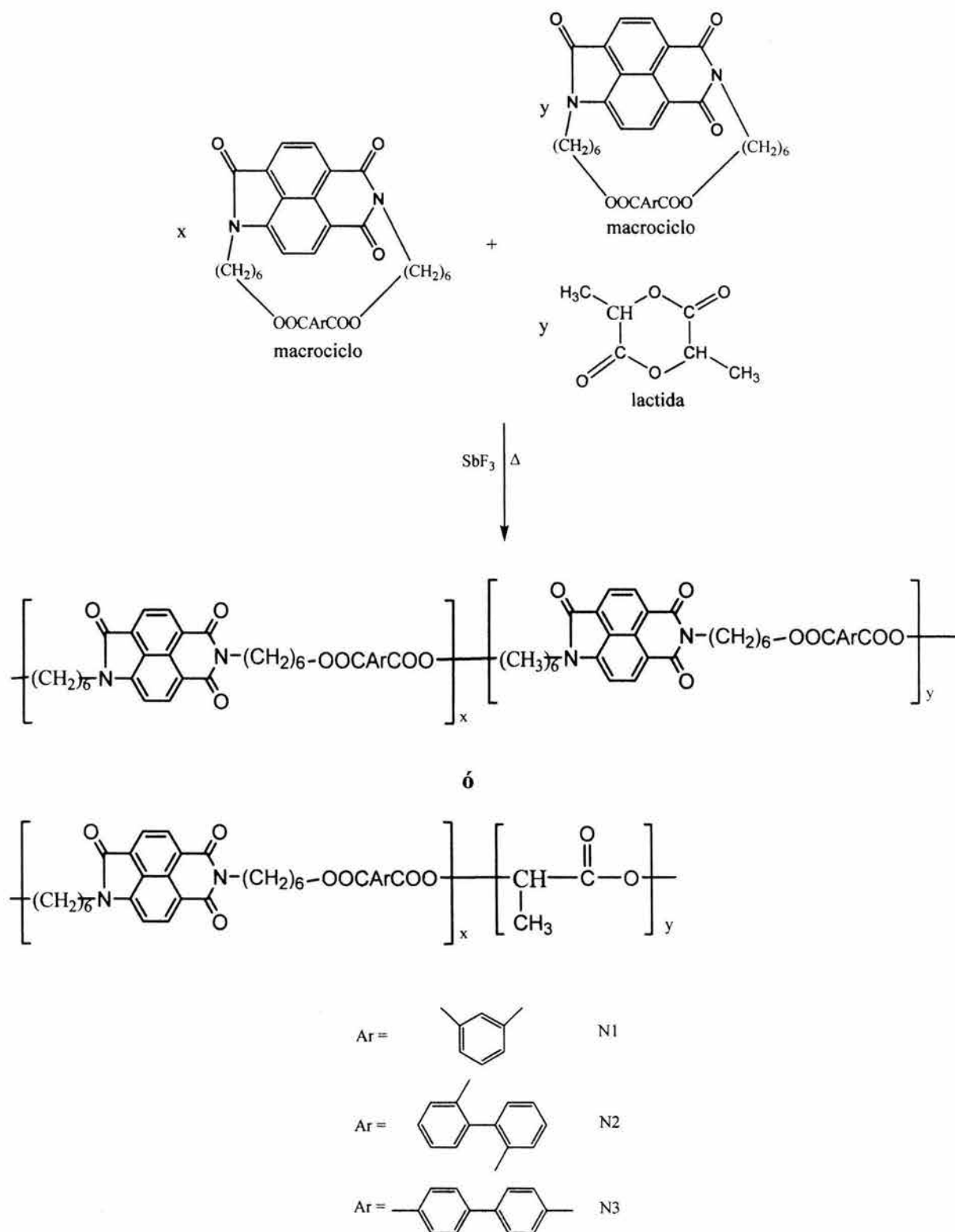
Ruta sintética para la ROP de los macrociclos sintetizados y del ciclo comercial (lactida)



Homopolimerización de lactida (N4)



Ruta Sintética para la copolimerización por apertura de anillo de los macrociclos y la lactida.



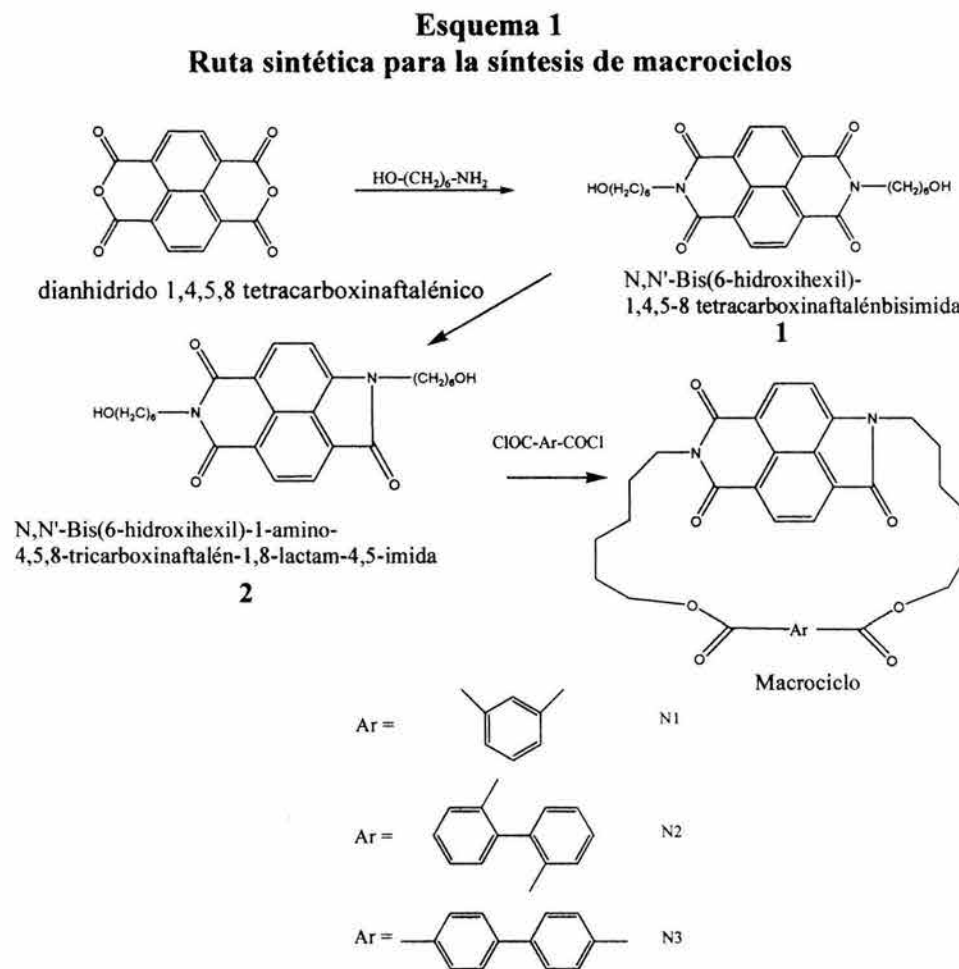


## Capítulo 3

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 SÍNTESIS DE MACROCICLOS

El Esquema 1 muestra la ruta sintética para preparar ésteres cíclicos que contienen grupos lactamaimida. La preparación de lactamaimidas que contienen dioles, incluye la síntesis de bisimidas a partir de los dianhidridos de ácido 1,4:5,8-naftaléntetracarboxílicos, y los correspondientes aminoalcoholes seguida por la reacción de contracción del anillo para producir dioles lactamaimida **2**.



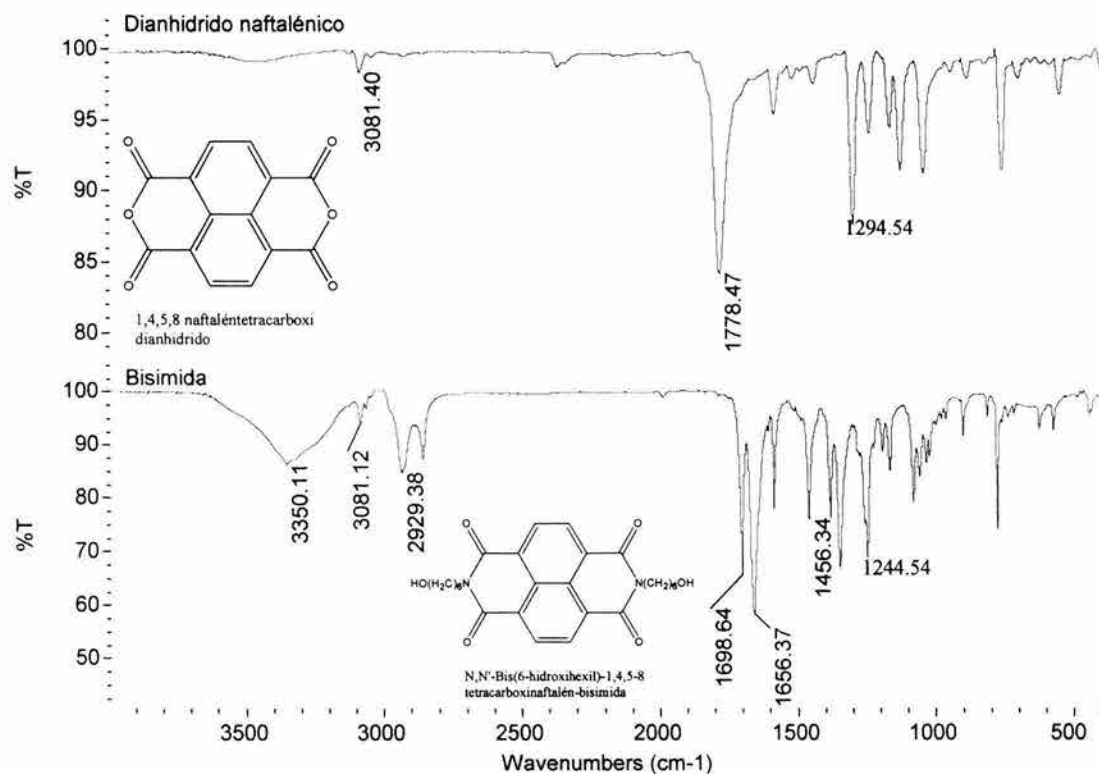
Un procedimiento sintético modificado que involucra el uso de oxígeno del aire durante la reacción de contracción del anillo permite incrementar drásticamente los rendimientos (cerca al 100%) y la pureza de las lactamaimidas es comparable a la obtenida con las técnicas convencionales<sup>13</sup>.

Recientemente, se demostró que el mecanismo de la reacción de contracción del anillo de bisimidas de seis miembros involucra la formación de un carbanión seguido por su oxidación con aire<sup>38</sup>. Tal parece que el oxígeno favorece la oxidación efectiva de este carbanión, reduciendo la posibilidad de reacciones secundarias. Para confirmar la estructura de la lactamaimida y su bisimida precursora se analizaron los espectros de IR y RMN. En las Tablas 1 y 2 se comparan las señales principales de la bisimida con el dianhidrido de partida, así como las de la lactamaimida con respecto a su bisimida

precursora. En las Figuras 12 y 13 se muestran los espectros correspondientes. En los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN se localizaron todos los hidrógenos y carbonos de los compuestos sintetizados (Figs. 14 y 15).

**Tabla 1.** Comparación de señales características de la bisimida con respecto al dianhidrido de partida.

Dianhidrido Naftalénico		Bisimida	
Señales	$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Señales	$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-H arom.	3081	CH arom.	3081
C=O anh.	1778	C=O imida	1698 y 1656
		OH	3350
		CH al.	2929

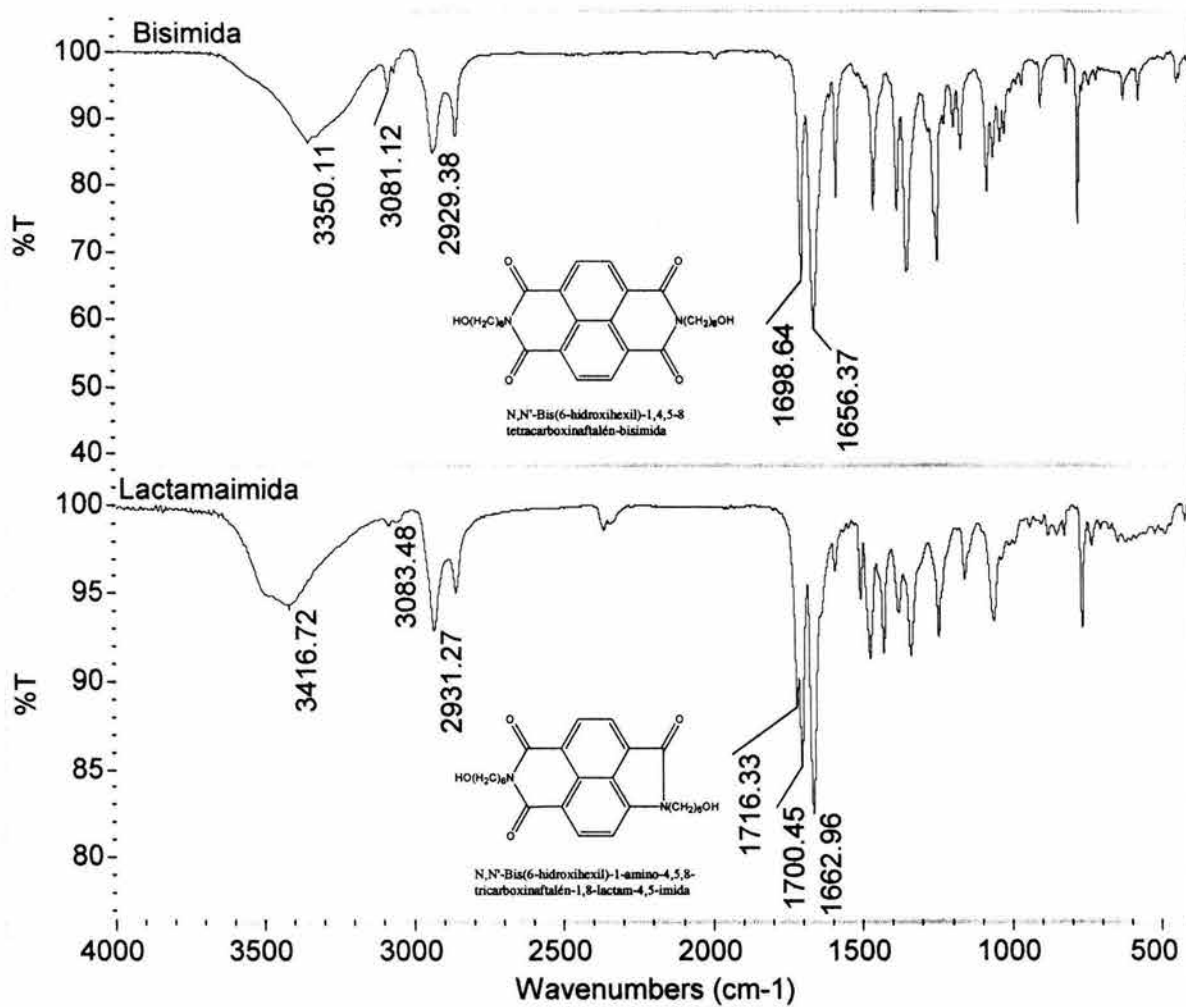


**Fig. 12** Comparación de los espectros de IR de bisimida y dianhidrido naftalénico.

Al comparar las bandas principales del dianhidrido y la bisimida se observa que la señal a  $1778\text{ cm}^{-1}$  característica de C=O del dianhidrido desaparece y aparecen señales a  $1698$  y  $1656\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a C=O de la imida, además aparece una banda ancha a  $3350\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al OH y una señal a  $2929$  de C-H alifático.

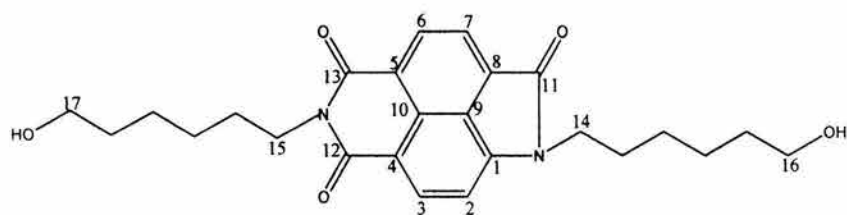
**Tabla 2.** Comparación de señales características de la lactamaimida con respecto a la bisimida.

Bisimida		Lactamaimida	
Señales	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	Señales	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )
CH arom.	3081	CH arom.	3083
C=O imida	1698 y 1656	C=O imida	1700 y 1662
OH	3350	C=O lactama	1716
CH al.	2929	OH	3416
		CH al.	2931

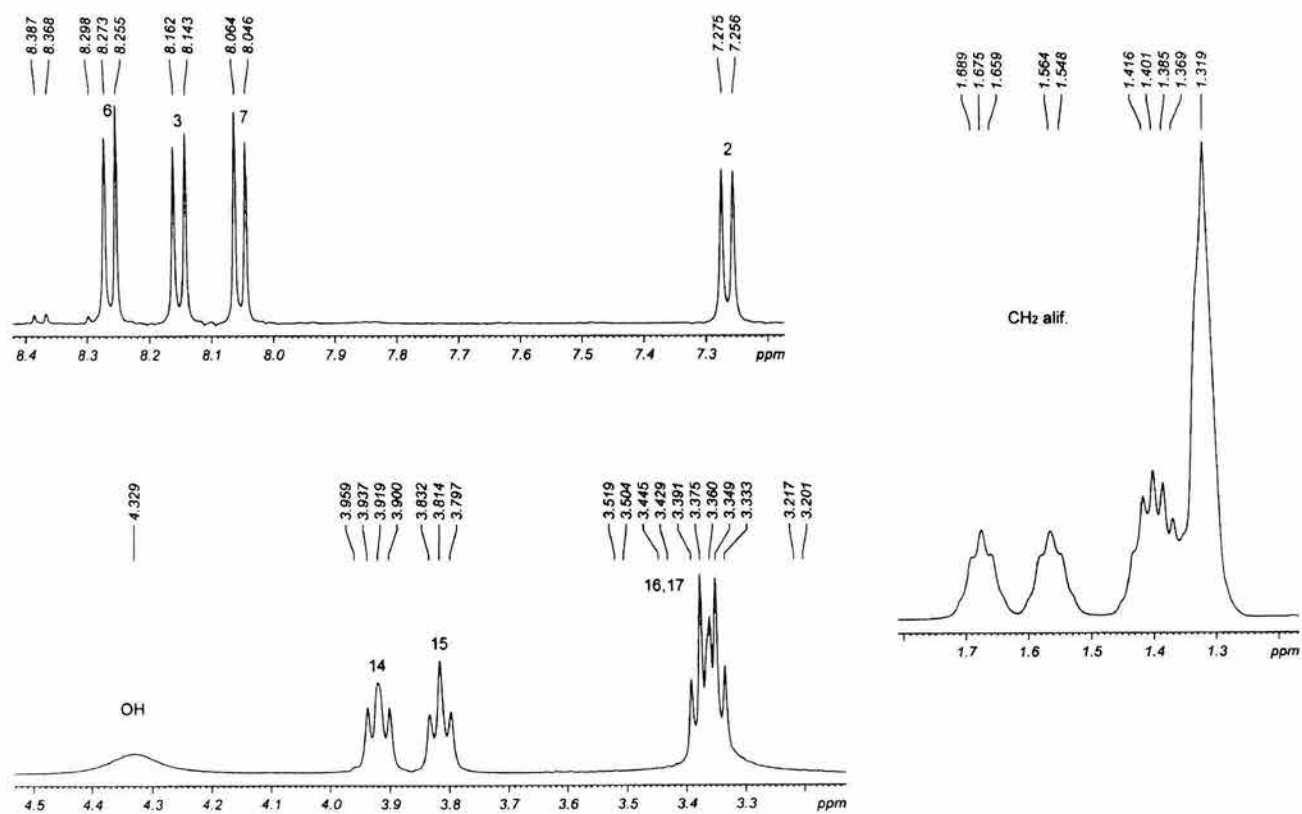
**Fig. 13** Comparación de los espectros de IR de bisimida y lactamaimida.

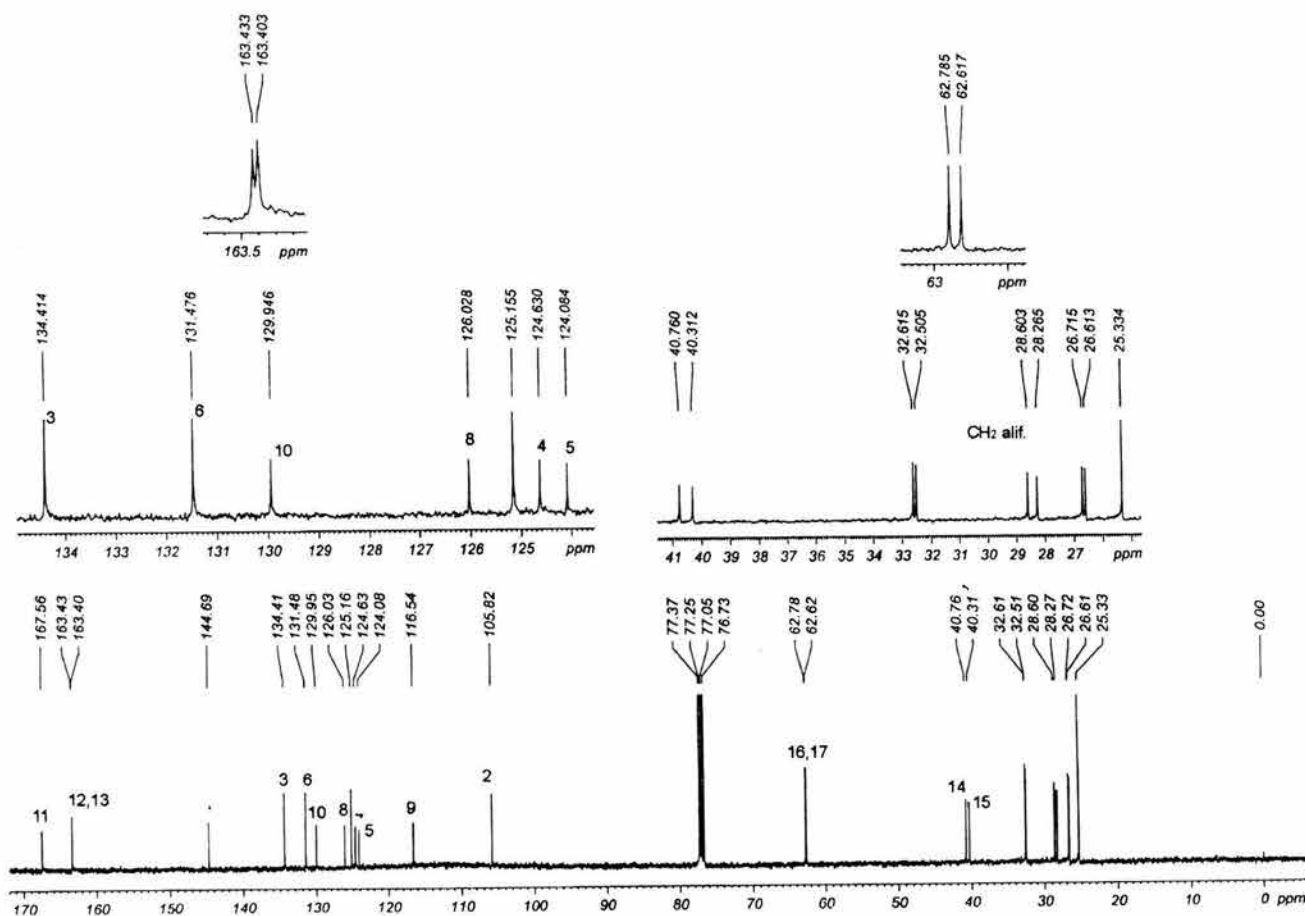
Al comparar la bisimida con la correspondiente lactamaimida sintetizada por la reacción de contracción del anillo se observan las mismas bandas características, sólo aparece una nueva señal a 1716 cm<sup>-1</sup> correspondiente al C=O de la lactama.

## LACTAMAIMIDA



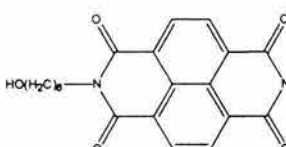
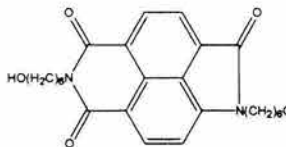
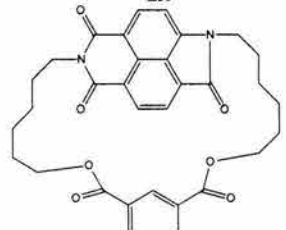
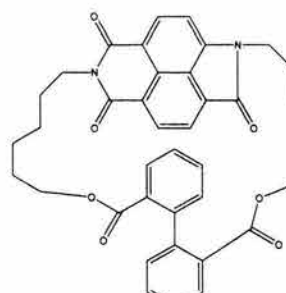
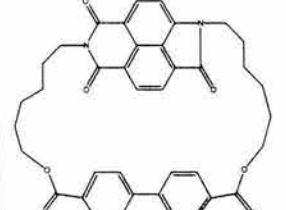
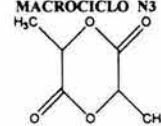
N,N'-Bis(6-hidroxihexil)-1-amino-4,5,8-tricarboxinaftalén-1,8-lactam-4,5-imida

 $^1\text{H-RMN}$ Fig. 14 Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de lactamaimida.

$^{13}\text{C}$ -RMNFig. 15 Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de lactamaimida

La técnica de pseudo alta dilución se ha empleado para sintetizar ésteres macrocíclicos con grupos lactamaimida bien definidos. Varias condiciones de reacción habían sido utilizadas anteriormente: esterificación en piridina, en cloruro de metileno en presencia de trietilamina a temperatura ambiente, dioxano y THF en presencia de trietilamina a reflujo y *o*-diclorobenceno. Se encontró que la acilación a alta temperatura sin catalizadores es más favorable para promover la macrociclización. La reacción fue llevada a cabo en *o*-diclorobenceno (DCB) a ebullición cuando cantidades equimolares del diol sólido y el correspondiente dicloruro de ácido se adicionaron lentamente al DCB caliente. Como se puede ver en la Tabla 3 (pag. 46), esta técnica nos permite obtener macrociclos bien definidos con rendimientos de hasta 40% en el caso del macrociclo N2.

**Tabla 3.** Propiedades de los monómeros y sus materias primas.

	<b>Rendimiento</b>	<b>Punto de Fusión<sup>(a)</sup></b>	<b>Aspecto Físico</b>	<b>M<sup>+</sup>(b)</b>
 <p><b>BISIMIDA BIS6</b></p>	98.28 %	214.42 °C	polvo rosa brillante	466
 <p><b>LACTAMAIMIDA LI6</b></p>	96.39 %	150.33 °C	polvo naranja	438
 <p><b>MACROCICLO N1</b></p>	21.16 %	169 °C	polvo naranja- amarillo	568
 <p><b>MACROCICLO N2</b></p>	38.1 %	234.87 °C	polvo naranja	644
 <p><b>MACROCICLO N3</b></p>	24 %	249.10 °C	polvo naranja	644
 <p><b>LACTIDA</b></p>	Producto comercial	116-119 °C	cristales blancos	144 <sup>(c)</sup>

<sup>(a)</sup>obtenidos por DSC, <sup>(b)</sup>ión molecular. <sup>(c)</sup> de Aldrich.

Para confirmar la naturaleza cíclica de los productos sintetizados, fueron caracterizados por  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN, espectroscopia de masas de alta resolución y de GPC. El hecho de que se haya obtenido un mayor rendimiento para N2 puede deberse a que la conformación adoptada por el monómero durante la ciclización es más favorable. La estructura molecular se reafirma por medio del análisis de los espectros de RMN (Figs. 16-23, pags. 47-53) donde todas las señales pueden ser asignadas a los protones y carbonos de la estructura cíclica correspondiente. En las Figs. 24-26 (pags. 54, 55) se muestran los espectros de masas de los macrociclos, donde el pico más intenso es el ión molecular. Las curvas de GPC (Figs. 27-29, pag. 56) muestran que todos los oligómeros aislados son ciclos prácticamente individuales, ya que sólo se observan pequeñas fracciones de impurezas. En el caso de N1 esta fracción corresponde a un ciclo más grande (dímero).

### Macrociclo N1

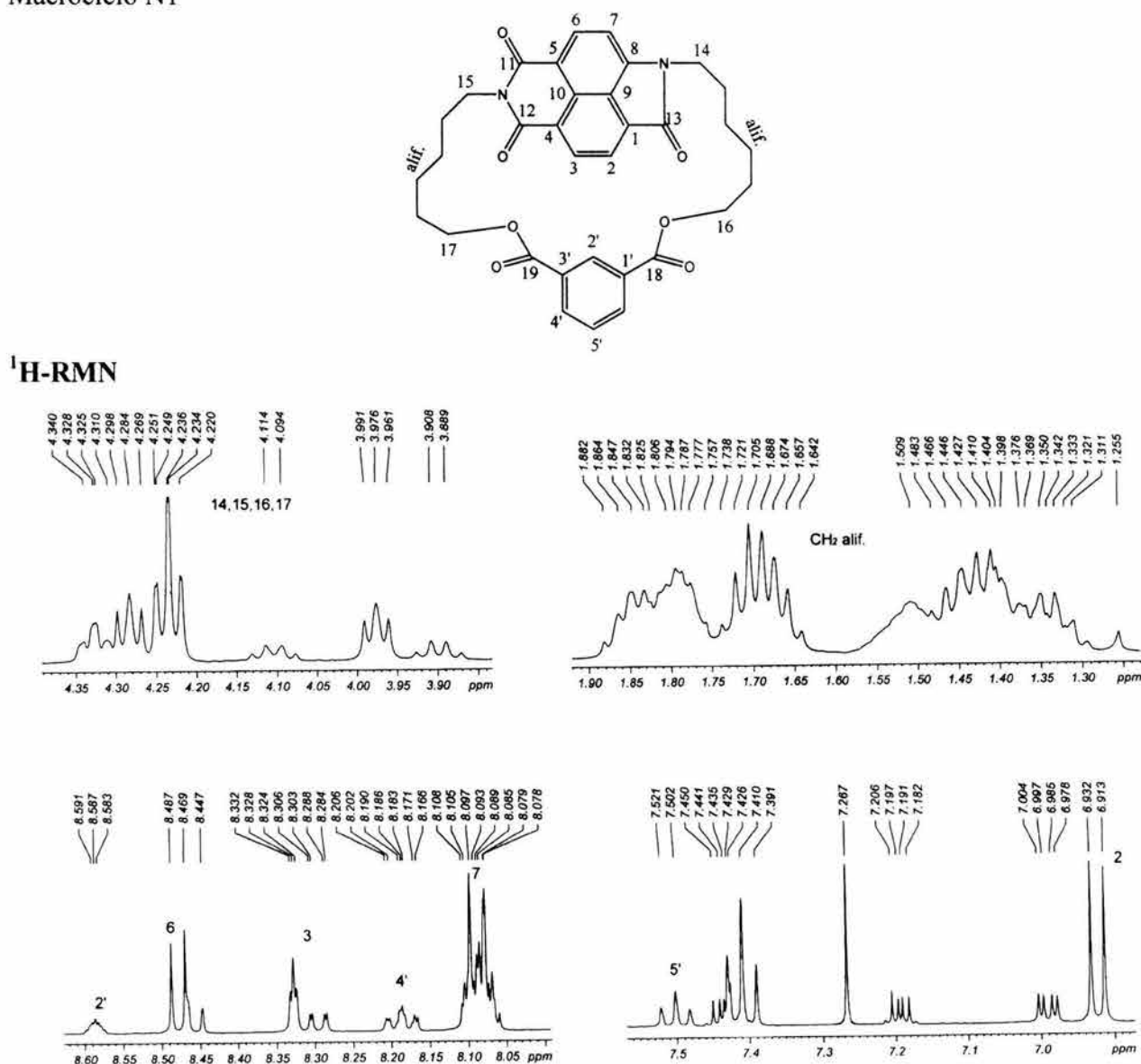
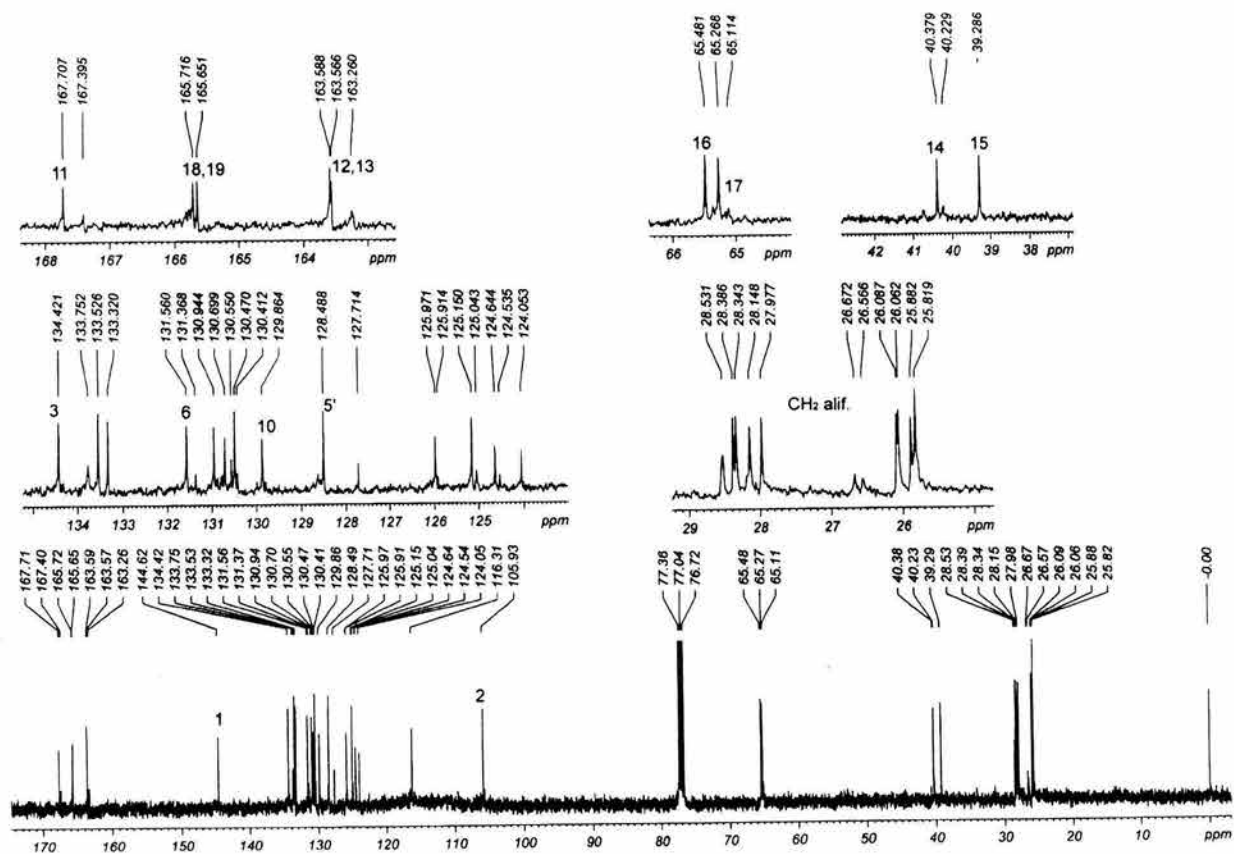
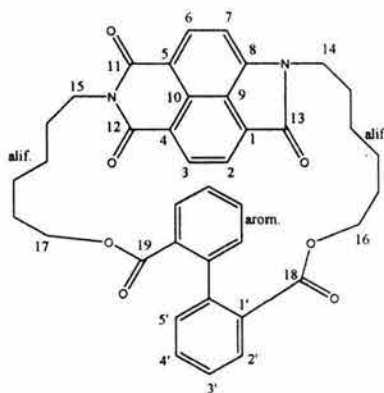
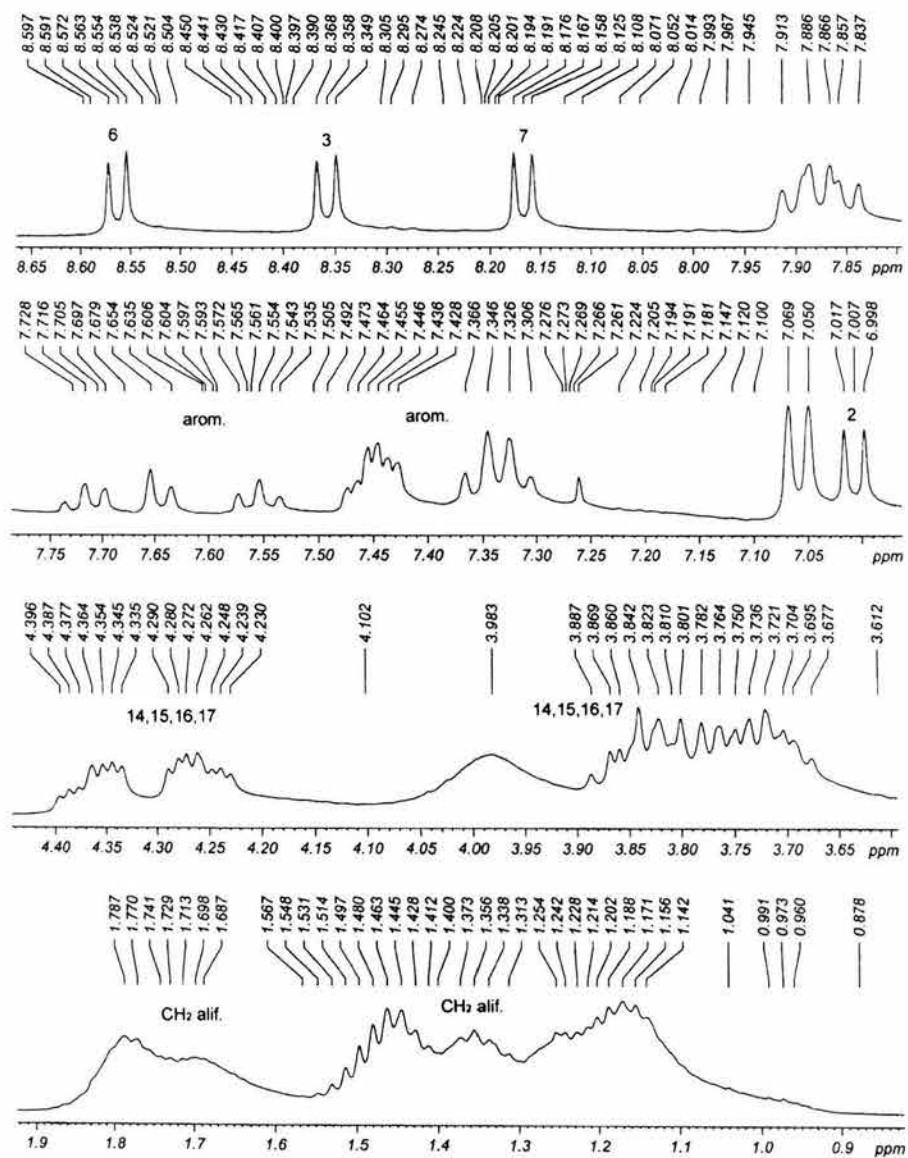


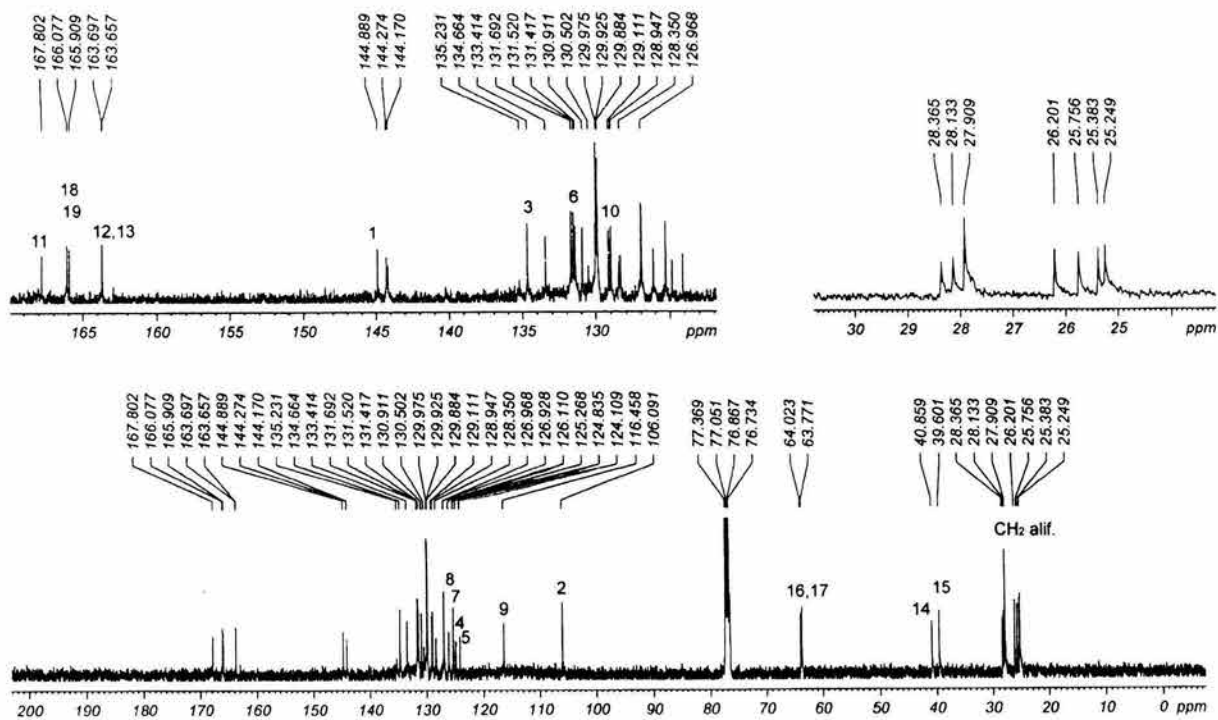
Fig. 16 Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de macrociclo N1



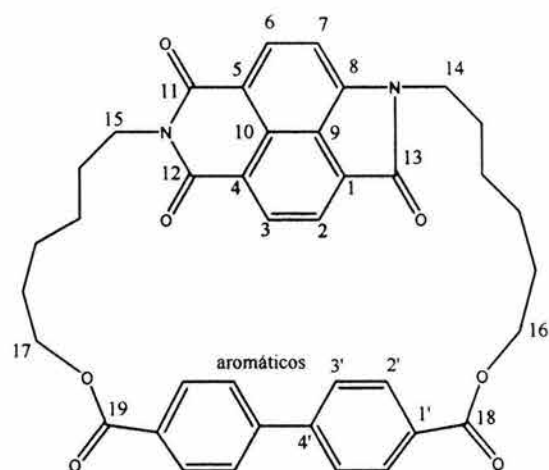
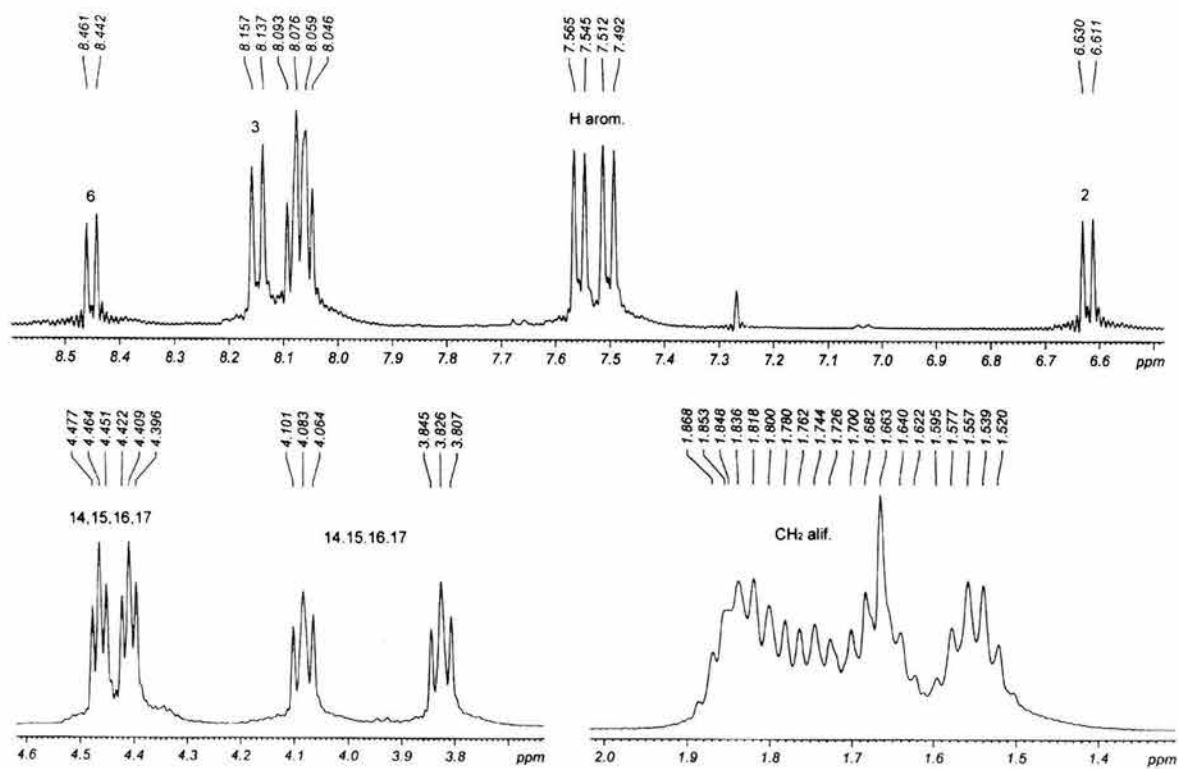
$^{13}\text{C}$ -RMNFig. 17 Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de macrociclo N1

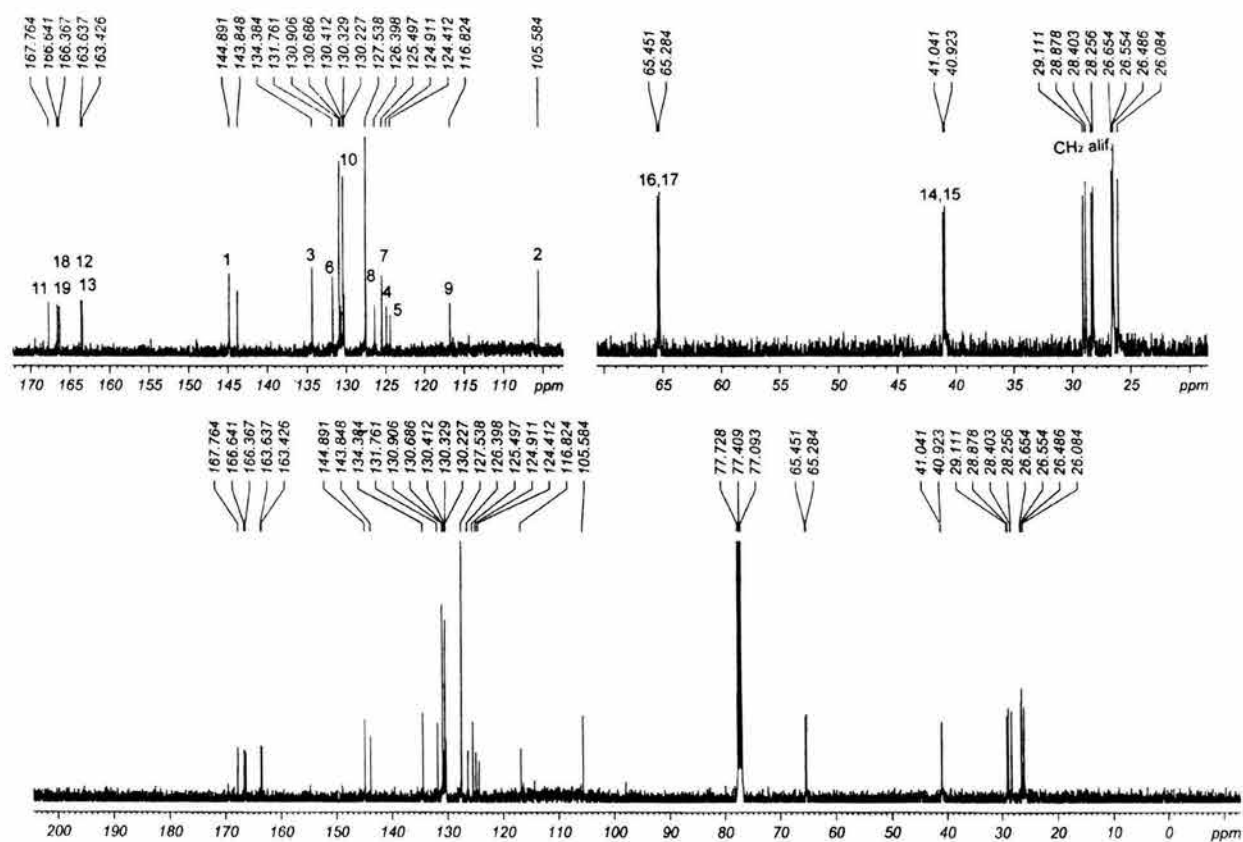
## Macrocielo N2

 $^1\text{H-RMN}$ Fig. 18 Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de macrocielo N2

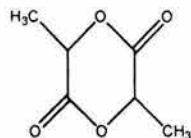
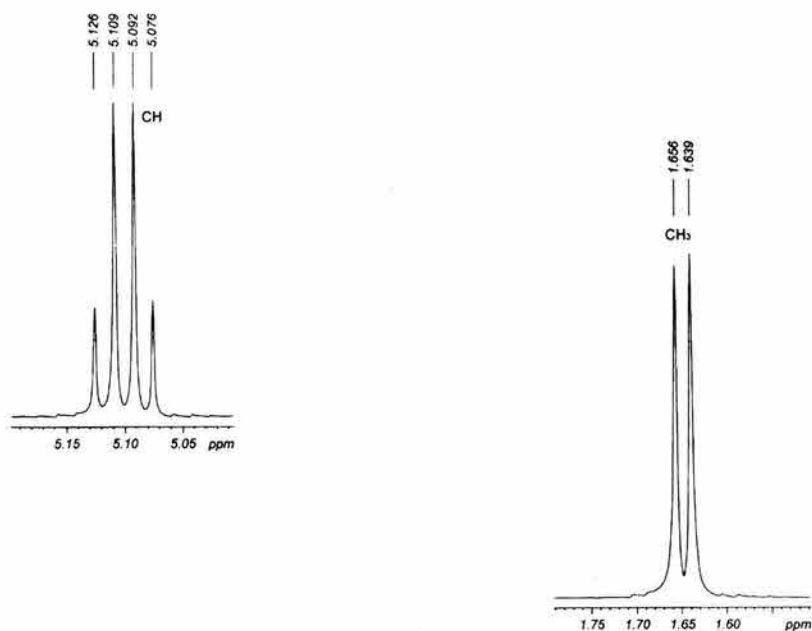
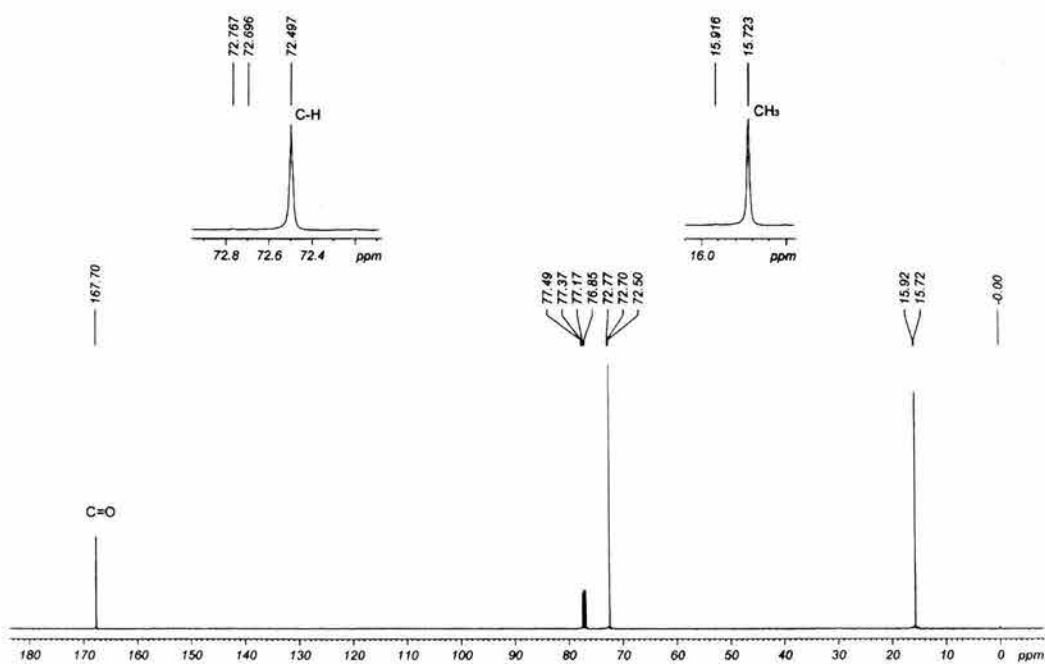
$^{13}\text{C}$ -RMNFig. 19 Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de macrociclo N2

## Macrocielo N3

 $^1\text{H-RMN}$ Fig. 20 Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de macrocielo N3

$^{13}\text{C}$ -RMNFig. 21 Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de macrociclo N3

Ciclo comercial (Lactida N4)

 $^1\text{H}$ -RMNFig. 22 Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de lactida $^{13}\text{C}$ -RMNFig. 23 Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de lactida

## Macrocielo N1

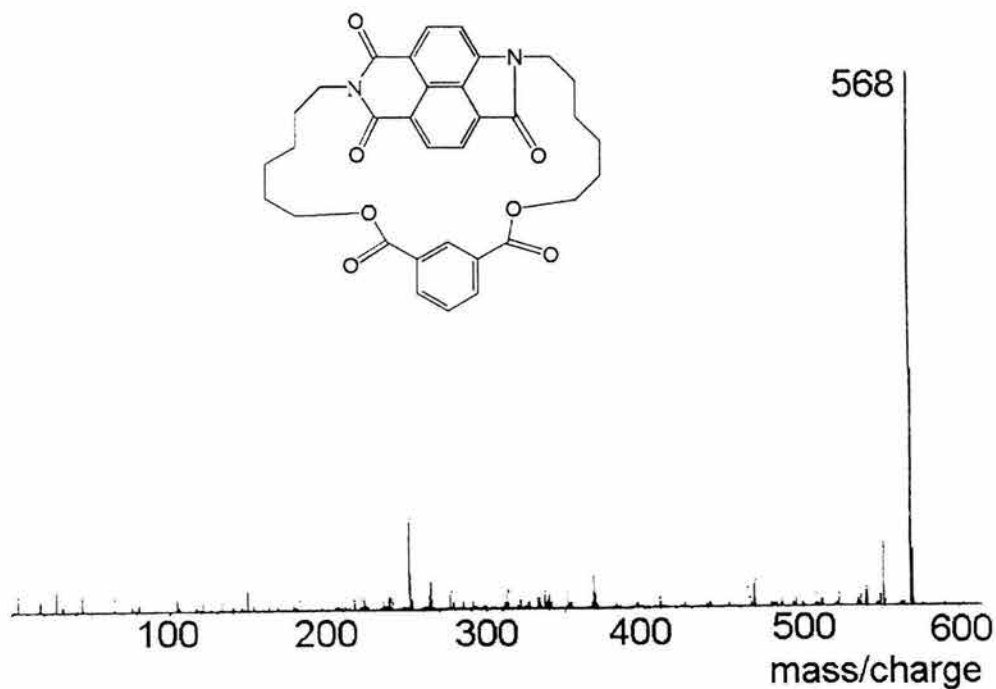


Fig. 24 Espectro de masas de macrocielo N1

## Macrocielo N2

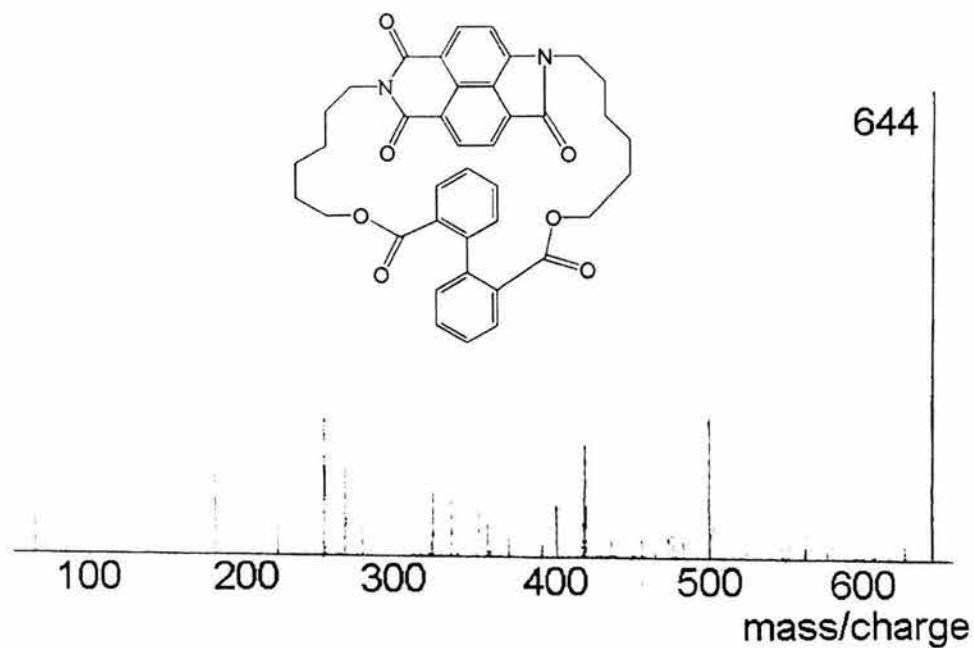


Fig. 25 Espectro de masas de macrocielo N2

## Macrocielo N3

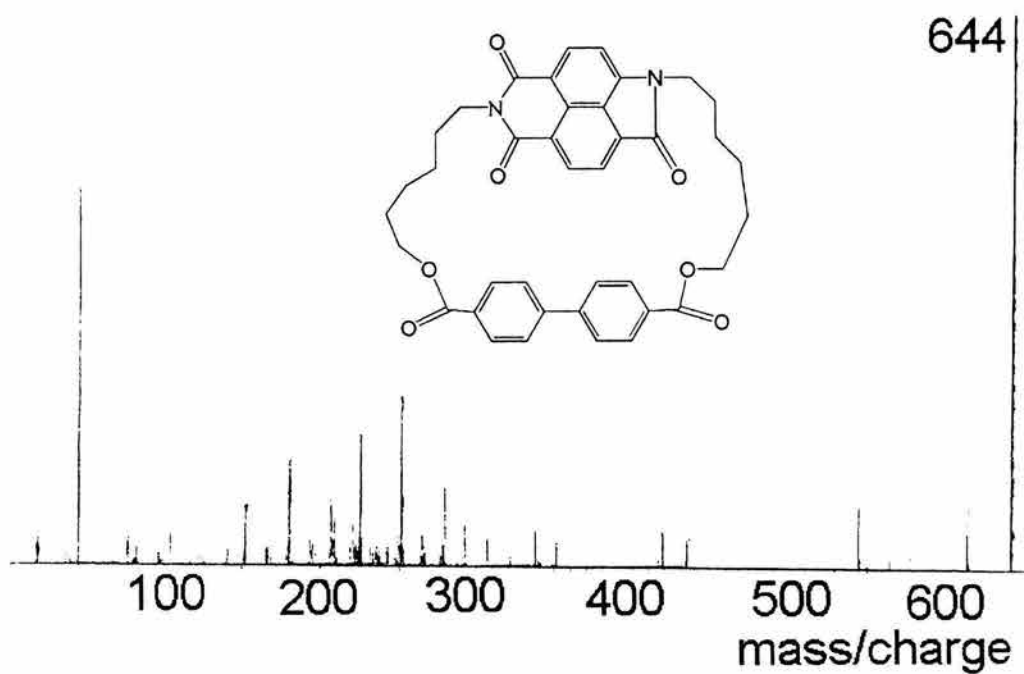


Fig. 26 Espectro de masas de macrocielo N3



## Macrocielo N1

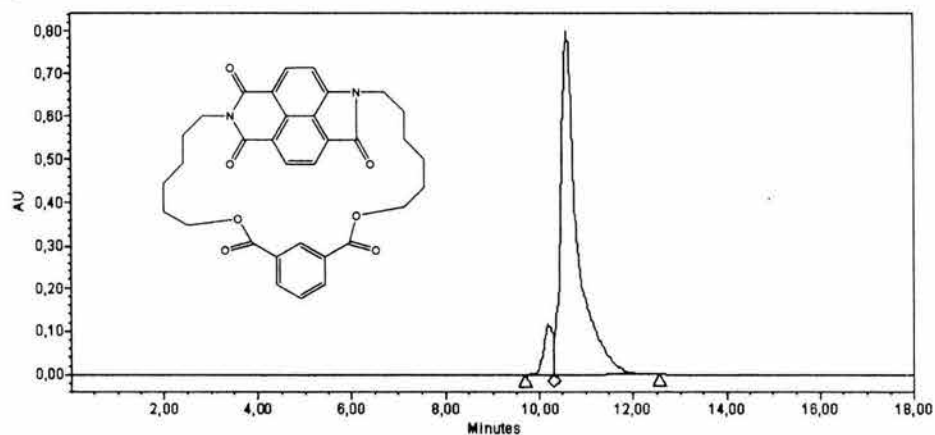


Fig. 27 Curva GPC de macrocielo N1

## Macrocielo N2

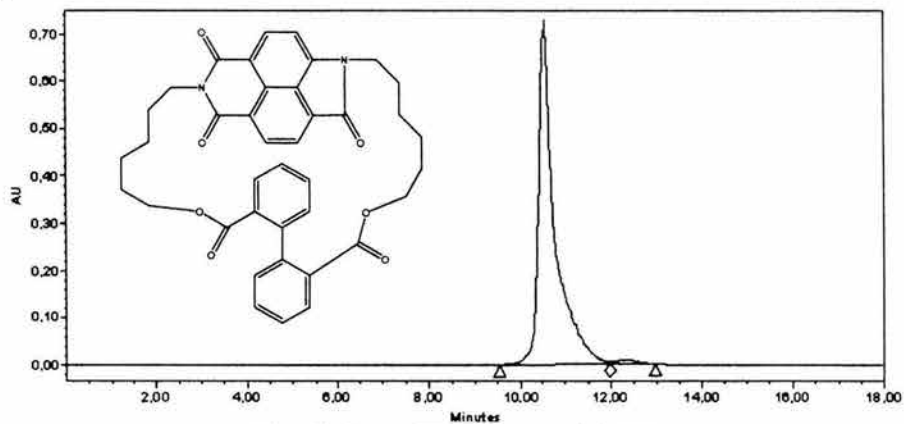


Fig. 28 Curva GPC de macrocielo N2

## Macrocielo N3

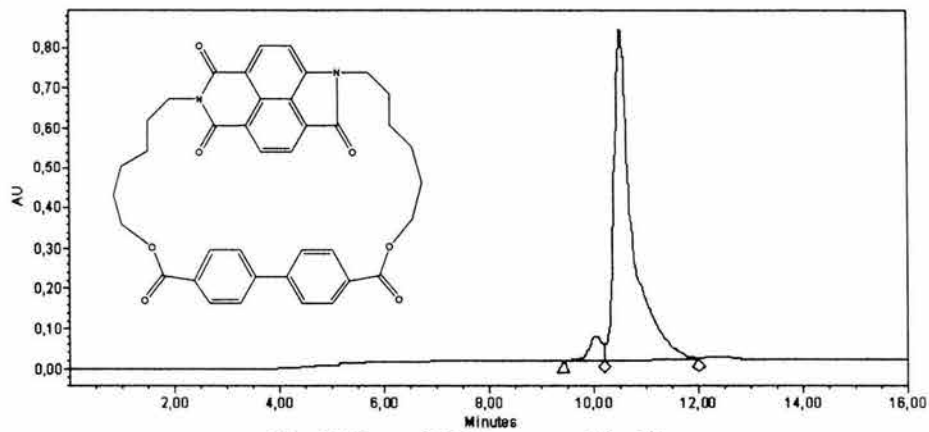
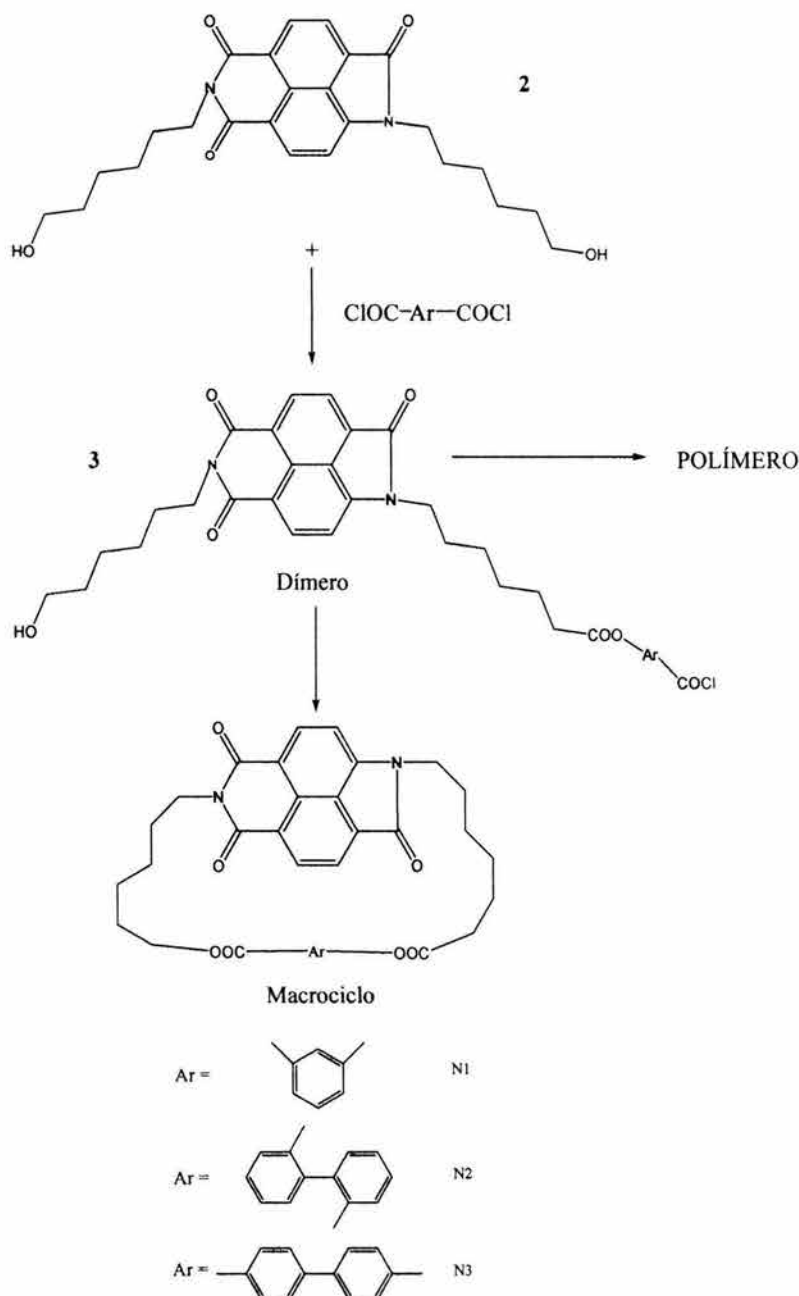


Fig. 29 Curva GPC de macrocielo N3

El Esquema 2 muestra la reacción de ciclización. El dímero formado en la reacción de un equivalente de diol con un equivalente de dicloruro de ácido puede, tanto formar un ciclo o producir un oligómero lineal. Entre más corta sea la distancia entre los sitios reactivos del dímero (carbón del cloruro de ácido y oxígeno del hidroxilo), más baja será la entropía de activación de la ciclización, la cual es de primordial importancia para la formación de una gran cantidad de ciclos. La rigidez es importante porque también contribuye en la disminución de la entropía de ciclización.

Esquema 2

## Macrociclización



La Fig. 30 muestra los conforméromos de menor energía de los precursores diméricos para los macrociclos N2 y N3, encontrados usando el algoritmo de búsqueda conformacional Monte Carlo (dentro de  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), los cuales son los más representativos a la temperatura de reacción de  $170^\circ\text{C}$ . Como se puede ver, las distancias C-O son significativamente más cortas para el precursor del macrociclo N2 que para el macrociclo N3, especialmente en el conforméromo de menor energía. Estos resultados explican el buen rendimiento del macrociclo N2, donde la conformación del conforméromo de menor energía es muy favorable para la formación del ciclo.

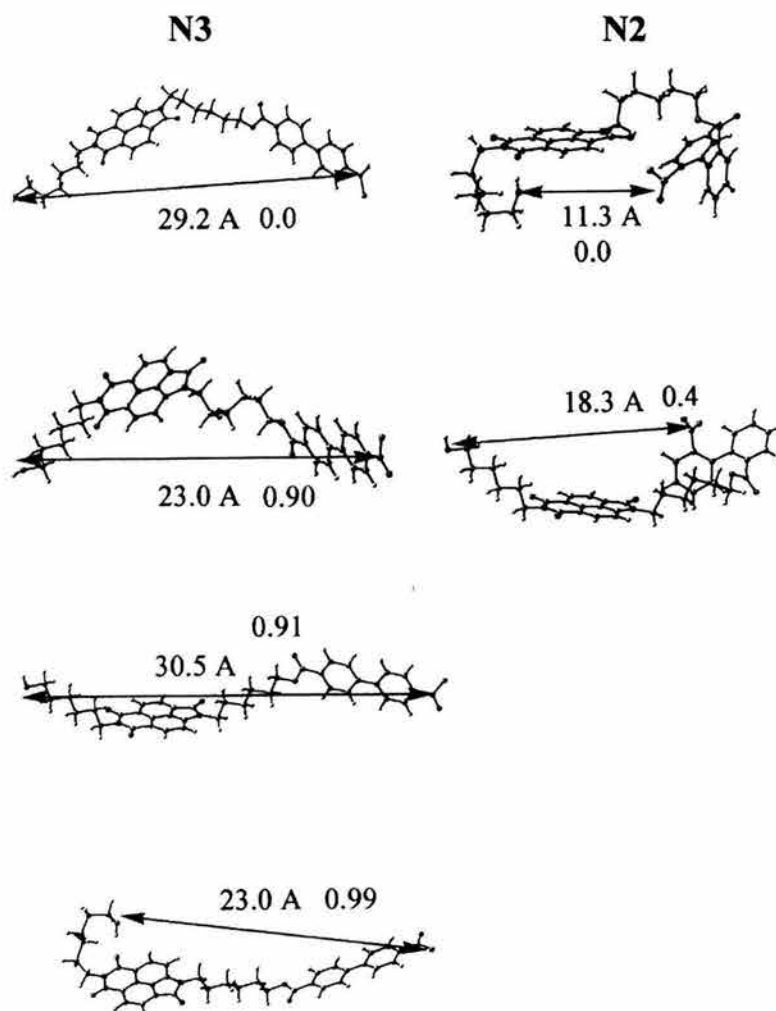


Fig. 30 Conforméromos de baja energía de los precursores de los macrociclos N3 y N2, y sus respectivas energías ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

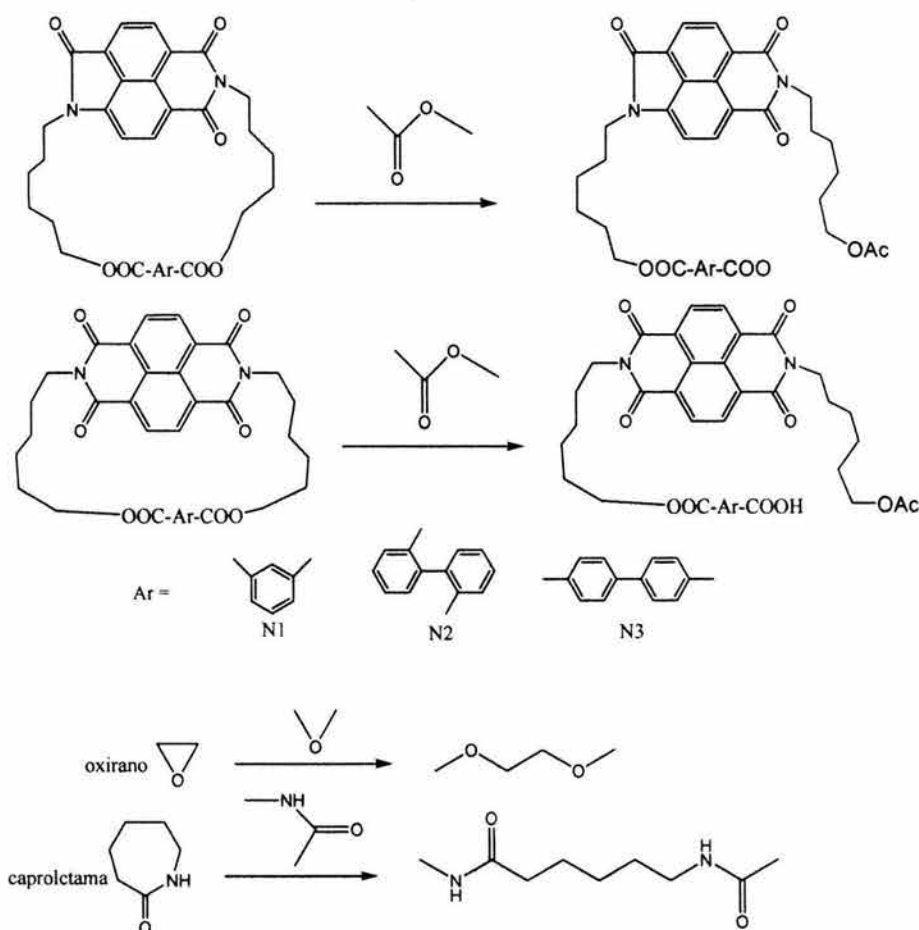
### 3.2 MODELADO MOLECULAR DE MACROCICLOS

Al contar con macrociclos cuyas estructuras están bien definidas y caracterizadas por  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN y FTIR es posible correlacionar su polimerizabilidad con la tensión del anillo de los macrociclos preparados, ya que como se ha mostrado recientemente, la ROP de macrociclos con grupos lactamaimida se debe a la relajación de la tensión del anillo, mas no a la ganancia de entropía<sup>16</sup>.

La aproximación por reacción isodésmica ha sido adoptada para estimar la tensión del anillo<sup>31</sup>. Las reacciones isodésmicas usadas para los cálculos de tensión del anillo son mostradas en el Esquema 3, donde el número de enlaces y tipos de átomos no cambian durante la reacción, por lo tanto el efecto energético de esta transformación representa la tensión del anillo con el signo opuesto. El esquema ha sido probado por comparación de la entalpía experimental de apertura del anillo del oxirano y caprolactama con la energía calculada de tensión del anillo estimada usando el esquema de reacción isodésmica, para los cuales las energías de tensión calculadas son 24.9 y 5.1 kcal mol<sup>-1</sup>, mientras que las entalpías de apertura de anillo experimentales son -25.0 y -4.0 kcal mol<sup>-1</sup> (39).

Esquema 3

Reacciones Isodésmicas usadas para la estimación de tensión del anillo.

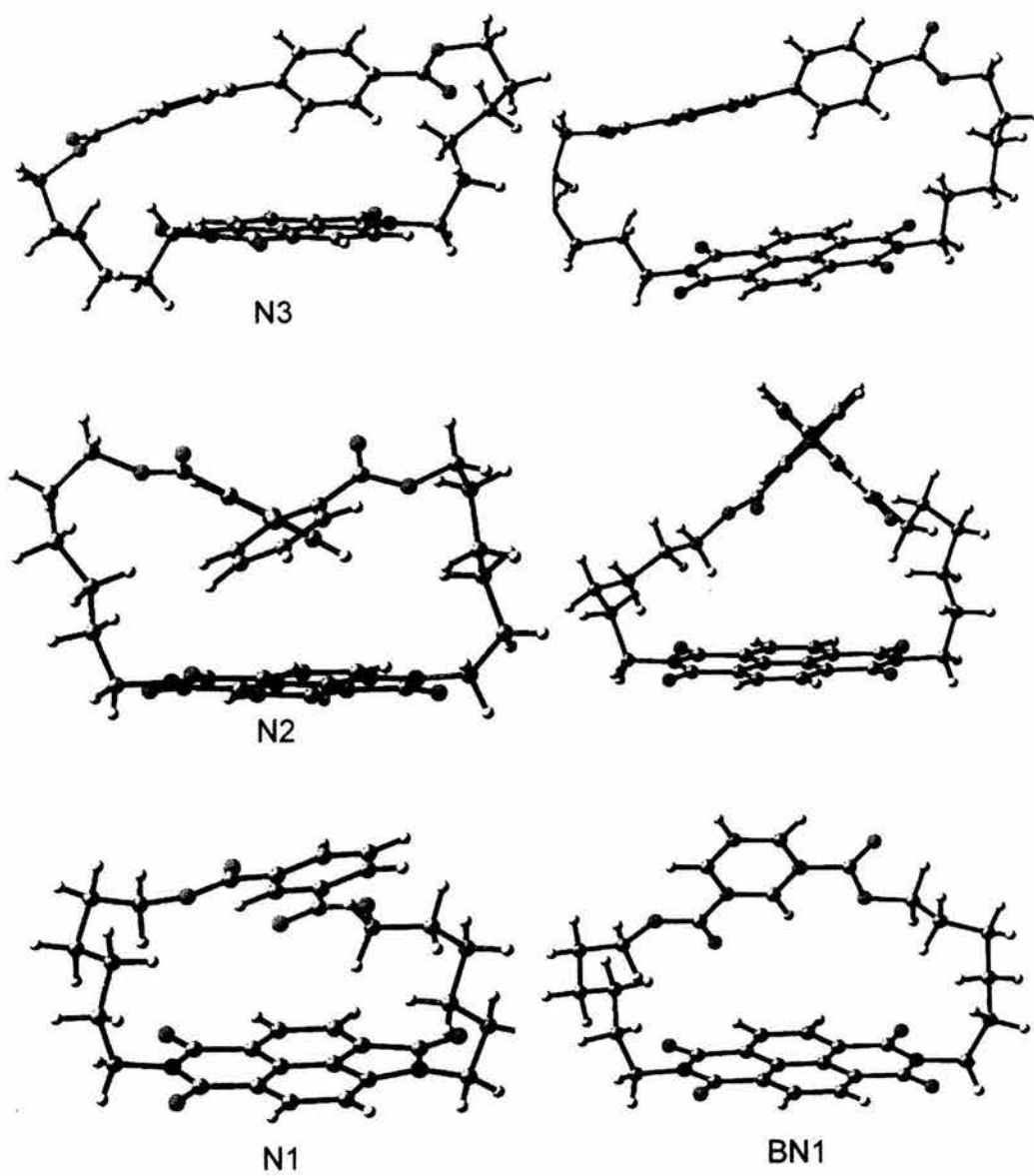


La aproximación por reacción isodésmica usando el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d,p)//HF/3-21G nos permite estimar las energías de tensión entre 2 kcal mol<sup>-1</sup>. La Tabla 4 muestra la energía de tensión calculada de los macrociclos sintetizados y de los ciclos que contienen bisimida que no fueron sintetizados. Los únicos ciclos que muestran energía de tensión significativa son los ciclos con lactamaimidas N2 y N3, donde las energías de tensión son tan altas como 10 kcal mol<sup>-1</sup>. Es interesante que los macrociclos que contienen bisimidias muestran muy bajas energías de tensión, 3.4 y -1.3 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente. La falta de un grupo carbonilo en la lactamaimida causa una considerable diferencia en las energías de tensión de los correspondientes macrociclos. Con los análisis de optimización de geometría de los macrociclos estudiados (Fig. 31), uno puede ver el origen de la tensión en los ciclos N2 y N3. La parte bifenílica no es plana en estos ciclos. Esta desviación en los macrociclos N2 y N3 es del orden de 7-9°, mientras que en los ciclos con bisimida correspondientes la desviación del plano para los anillos de benceno del fragmento bifenílico son 5 y 1° respectivamente. La correlación directa entre las energías de tensión calculadas y los correspondientes cambios geométricos en los macrociclos estudiados indica que la contribución más importante a la energía de tensión de los ciclos preparados viene de la tensión angular. A diferencia de los macrociclos que contienen bifenilos, los macrociclos BN1 y N1 no están tensionados del todo como se puede ver en los cálculos. Aparentemente, la parte de isoftaloilo no es lo suficientemente grande para causar una tensión importante en estas moléculas. A partir de los resultados de modelado molecular, los macrociclos más activos en ROP son N2 y N3, mientras BN1 y N1 son mucho menos activos en ROP.

**Tabla 4** Energías de tensión calculadas a nivel B3LYP/6-311+G(d,p)//HF/3-21G usando el esquema de reacción isodésmica.

Ciclo	Energía de tensión (kcal mol <sup>-1</sup> )
N1	-2.9 (-2.9) <sup>a</sup>
N2	9.9 (3.4) <sup>a</sup>
N3	10.1 (-1.3) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Energía de tensión calculada para los macrociclos que contienen bisimidias.

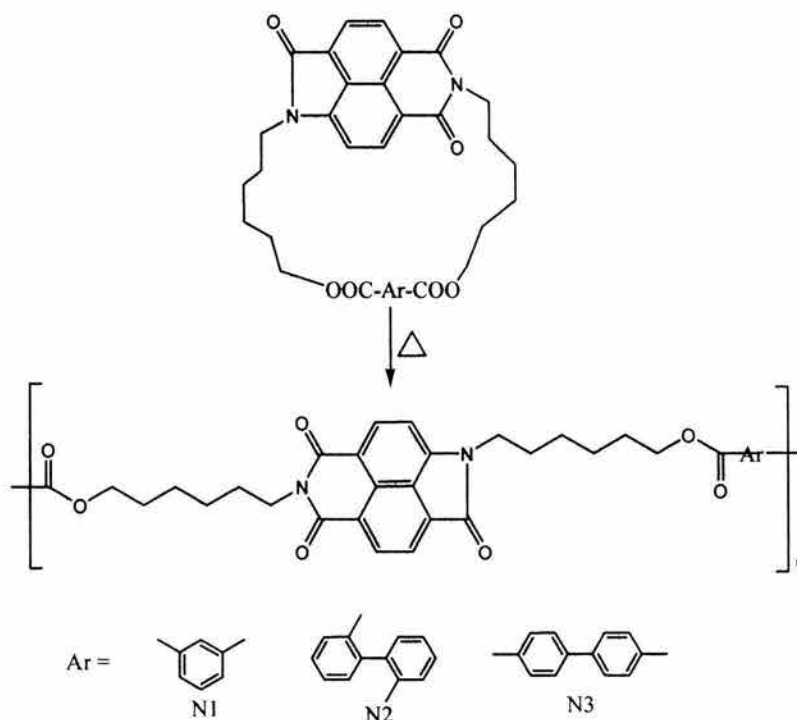


**Fig. 31** Conformeros de menor energía de los macrociclos sintetizados y macrociclos modelo, Optimizados a nivel de teoría HF/3-21G

### 3.3 ROP DE MACROCICLOS

La polimerización de los macrociclos sintetizados, así como de la lactida, se llevó a cabo en estado fundido entre 250 y 260°C por 2.5-3 h bajo flujo de nitrógeno. La ROP de los macrociclos se llevó a cabo térmicamente usando como iniciador  $\text{SbF}_3$ . Los tres macrociclos N1, N2 y N3, así como el ciclo N4, fácilmente reaccionaron por ROP produciendo los polímeros correspondientes (Esquema 4).

**Esquema 4**  
ROP de macrociclos



Los homopolímeros correspondientes a los monómeros N2 y N3 fueron poco solubles en disolventes orgánicos comunes, por lo que sólo se analizó la fracción soluble. En el caso de los macrociclos N1 y N4 se obtuvieron homopolímeros totalmente solubles.

Se obtuvieron fibras resistentes de los polímeros correspondientes a los macrociclos N1, N2 y N3. Dichas fibras se formaron a partir de los polímeros fundidos a temperaturas cercanas a los 300°C. Este hecho es un indicio del alto peso molecular de los polímeros sintetizados.

La estructura de los polímeros puede ser fácilmente corroborada por comparación de los espectros de FT-IR de los monómeros y los polímeros correspondientes (Anexo I). En la Tabla 5 se comparan de las señales principales de ambos, observándose las mismas bandas correspondientes a los grupos lactamaimida, así como bandas en la región comprendida entre 1275-1200  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al C-O del éster. Para el ciclo N4 y su homopolímero se observa además de la banda de C-O a 1262 y 1267  $\text{cm}^{-1}$  del éster, la banda a 1764 y 1757  $\text{cm}^{-1}$  del C=O del éster también.

**Tabla 5** Comparación de las señales principales de los ciclos y homopolímeros correspondientes.

<b>Macrociclo N1</b>		<b>Homopolímero N1</b>	
<b>señal</b>	<b><math>\lambda</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>señal</b>	<b><math>\lambda</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>
CH arom.	3080-3010	CH arom.	3080-3010
CH al.	2937	CH al.	2952
C=O lactama	1716	C=O lactama	1718
C=O imida	1664	C=O imida	1663
C-O éster	1241	C-O éster	1241
<b>Macrociclo N2</b>		<b>Homopolímero N2</b>	
CH arom.	3080-3010	CH arom.	3080-3010
CH al.	2935	CH al.	2929
C=O lactama	1714	C=O lactama	1713
C=O imida	1664	C=O imida	1663
C-O éster	1250	C-O éster	1254
<b>Macrociclo N3</b>		<b>Homopolímero N3</b>	
CH arom.	3080-3010	CH arom.	3080-3010
CH al.	2935	CH al.	2935
C=O lactama	1716	C=O lactama	1711
C=O imida	1664	C=O imida	1664
C-O éster	1271	C-O éster	1273
<b>Ciclo N4</b>		<b>Homopolímero N4</b>	
CH al.	2922	CH al.	2997
C=O éster	1764	C=O éster	1757
C-O éster	1262	C-O éster	1267

En el caso de los macrociclos y los homopolímeros correspondiente se observaron las mismas bandas características de la lactamaimida así como bandas en la región comprendida entre 1275–1200 correspondientes a C-O del éster. Para el cuarto ciclo lactida (N4) y su correspondiente homopolímero se observa además de la banda de C-O a 1262 y 1276 cm<sup>-1</sup> del éster, una banda a 1764 y 1757 cm<sup>-1</sup> de C=O de éster también. Los espectros de los polímeros (Anexo I) son muy parecidos a los de los monómeros en la región de los grupos funcionales (arriba de 1500 cm<sup>-1</sup>), difiriendo únicamente en la región de baja frecuencia debido a los cambios conformacionales en los polímeros.

La estructura de los polímeros sintetizados se confirmó por medio de los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-RMN (Anexo I), todas las señales fueron asignadas a los protones y carbonos correspondientes (ver pags 65 y 66).

En la Tabla 6 (Pag. 64) se muestran los pesos moleculares (M<sub>w</sub>) de los homopolímeros correspondientes a los macrociclos N1, N2 y N3 y del ciclo N4. El homopolímero de N1 (hN1) dio un peso molecular alto, con lo que se puede deducir que el peso molecular de los polímeros de N2 y N3 (hN2 y hN3) debe ser mayor debido a que los anillos de los macrociclos precursores están más



tensionados que N1, por lo que fácilmente deben sufrir ROP, tal vez por ello son parcialmente solubles.

**Tabla 6.** Pesos Moleculares de Homopolímeros.

<b>Pesos Moleculares de Homopolímeros</b>		
	<b>M<sub>w</sub> g/mol</b>	<b>PD</b>
hN1	35969	1.22
hN2 <sup>a</sup>	6229	1.57
hN3 <sup>a</sup>	9712	-----
hN4	9676	1.25

<sup>a</sup>Fracción soluble.

Como se ve en la Tabla 4 (Pag.60) hay una correlación directa entre la polimerizabilidad de los macrociclos con la tensión del anillo calculada, mostrando que la fuerza conductora de la ROP de éstos es la liberación de la tensión del anillo y no la ganancia de entropía durante la apertura del anillo.

En la Tabla 7 se enlistan las propiedades térmicas de los monómeros y polímeros sintetizados. Todos los polímeros son amorfos, ya que no presentan endotermas de fusión, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se encuentra en el intervalo de 65 a 79.71°C y presentan buena estabilidad térmica, la  $T_{10}$  de los homopolímeros hN1, hN2 y hN3 es superior a los 320°C, mientras que para hN4 dicha temperatura se encuentra alrededor de 222°C. De los homopolímeros de los macrociclos sintetizados, hN2 es el que presenta una menor  $T_g$ , debido a la posición en zig-zag de los bifenilos, lo cual permite a la cadena polimérica adoptar un mayor número de conformaciones, dando así mayor flexibilidad a la molécula.

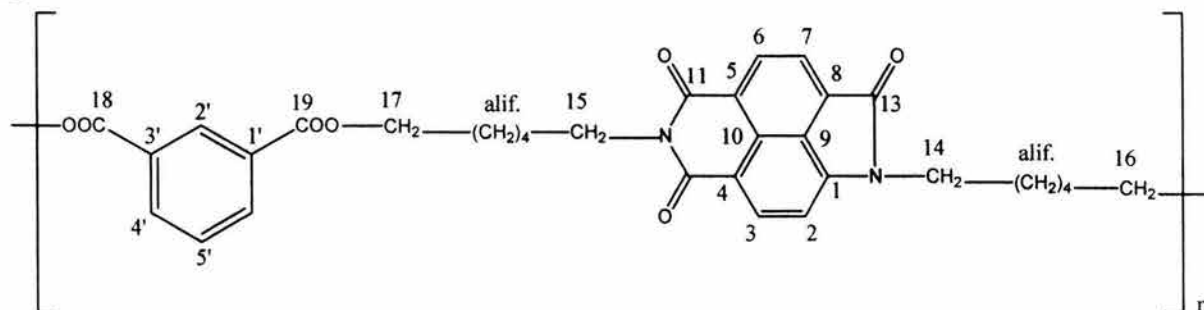
**Tabla 7.** Propiedades térmicas de homopolímeros

<b>ANÁLISIS TÉRMICOS (DSC y TGA)</b>			
<b>Materias Primas</b>			
	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>10</sub> (°C)</b>
Bisismida	---	214.42	279.98
Lactamaimida	---	150.33	288.33
<b>Monómeros</b>			
<b>N1</b>	---	151.42	393.75
<b>N2</b>	---	234.87	300.22
<b>N3</b>	---	249.10	316.02
<b>N4</b>	---	134.00	121.07
<b>Homopolímeros</b>			
<b>hN1</b>	56.78	---	387.05
<b>hN2</b>	65.00	---	329.46
<b>hN3</b>	70.70	---	399.19
<b>hN4</b>	65.18	---	222.21

Nota: los termogramas correspondientes se encuentran en el Anexo II.

Asignación de señales de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN

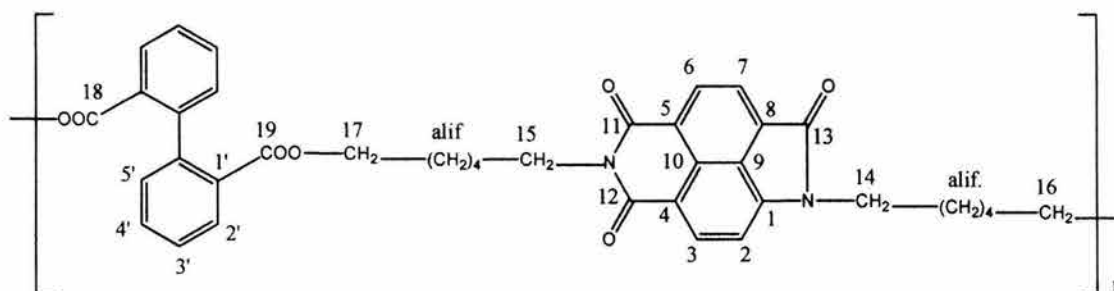
## hN1



**$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  = 8.61-8.57 (m,  $\text{H}^{2'}$ ), 8.48 (d, 7.2 Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 8.35-8.28 (m, 1H,  $\text{H}^3$ ), 8.14-8.08 (m,  $\text{H}^7$ ), 8.22-8.06 (m, arom.), 7.54-7.38 (m, arom.), 6.94 (d, 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}^2$ ), 4.37-3.95 (m,  $\text{H}^{14}$ ,  $\text{H}^{15}$ ,  $\text{H}^{16}$ ,  $\text{H}^{17}$ ), 1.90-1.25 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$  alif.)ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta$  = 167.72 ( $\text{C}^{11}$ ), 165.73, 165.66 ( $\text{C}^{18}$ ,  $\text{C}^{19}$ ), 163.59, 163.58 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{13}$ ), 144.60 ( $\text{C}^1$ ), 134.43 ( $\text{C}^3$ ), 131.58 ( $\text{C}^6$ ), 129.86 ( $\text{C}^{10}$ ), 128.50 ( $\text{C}^{5'}$ ), 125.95 ( $\text{C}^8$ ), 125.17 ( $\text{C}^7$ ), 124.64 ( $\text{C}^4$ ), 124.04 ( $\text{C}^5$ ), 116.29 ( $\text{C}^9$ ), 105.95 ( $\text{C}^2$ ), 64.48, 65.28 ( $\text{C}^{16}$ ,  $\text{C}^{17}$ ), 40.37, 39.28 ( $\text{C}^{14}$ ,  $\text{C}^{15}$ ), 28.54, 28.40, 28.15, 27.98, 26.68, 26.57, 26.10, 26.07, 25.89, 25.81 ( $\text{CH}_2$  alif.)ppm.

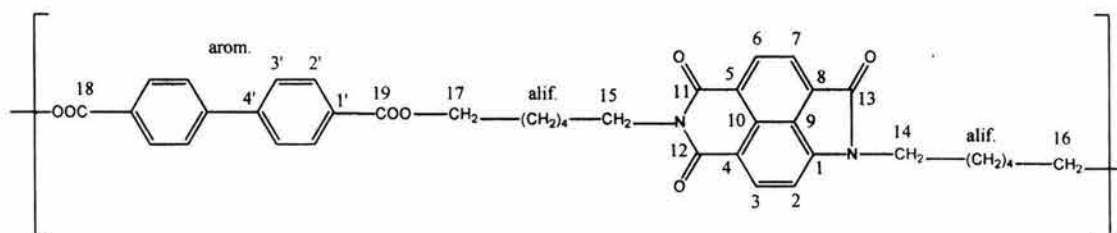
## hN2



**$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  = 8.56 (d, 7.2 Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 8.36 (d, 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ), 8.18 (d, 7.2 Hz, 1H,  $\text{H}^7$ ), 8.06-7.03 (m, arom.), 7.01 (d, 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}^2$ ), 4.42-3.60 (m,  $\text{H}^{14}$ ,  $\text{H}^{15}$ ,  $\text{H}^{16}$ ,  $\text{H}^{17}$ ), 1.90-1.00 (m,  $\text{CH}_2$  alif.)ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta$  = 167.83 ( $\text{C}^{11}$ ), 166.10, 165.93 ( $\text{C}^{18}$ ,  $\text{C}^{19}$ ), 163.73, 163.68 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{13}$ ), 144.91 ( $\text{C}^1$ ), 134.68 ( $\text{C}^3$ ), 131.51 ( $\text{C}^6$ ), 128.50 ( $\text{C}^{10}$ ), 126.14 ( $\text{C}^8$ ), 125.29 ( $\text{C}^7$ ), 124.86 ( $\text{C}^4$ ), 124.14 ( $\text{C}^5$ ), 116.49 ( $\text{C}^9$ ), 106.10 ( $\text{C}^2$ ), 64.05, 63.79 ( $\text{C}^{16}$ ,  $\text{C}^{17}$ ), 40.87, 39.62 ( $\text{C}^{14}$ ,  $\text{C}^{15}$ ), 28.36, 28.13, 27.93, 26.21, 25.78, 25.39, 25.26 ( $\text{CH}_2$  alif.)ppm.

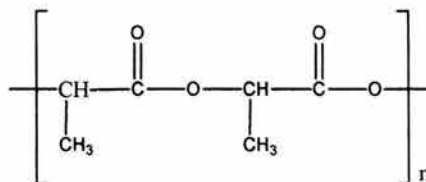
## hN3



**$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  = 8.52 (d, 7.2 Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 8.36 (d, 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ), 8.20-8.03 (m, 1H,  $\text{H}^7$ ; 4H, H arom.), 7.72-7.48 (m, 4H, arom.), 7.03 (d, 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}^2$ ), 4.50-3.85 (m, 8H,  $\text{H}^{14}$ ,  $\text{H}^{15}$ ,  $\text{H}^{16}$ ,  $\text{H}^{17}$ ), 1.90-1.40 (m, 16H,  $\text{CH}_2$  alif.)ppm.

**$^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta$  = 167.49 ( $\text{C}^{11}$ ), 166.30 ( $\text{C}^{18}$ ,  $\text{C}^{19}$ ), 163.36 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{13}$ ), 144.66 ( $\text{C}^1$ ), 134.38 ( $\text{C}^3$ ), 131.47 ( $\text{C}^6$ ), 129.88 ( $\text{C}^{10}$ ), 126.04 ( $\text{C}^8$ ), 125.13 ( $\text{C}^7$ ), 124.65 ( $\text{C}^4$ ), 124.10 ( $\text{C}^5$ ), 116.56 ( $\text{C}^9$ ), 105.74 ( $\text{C}^2$ ), 65.15, 64.92 ( $\text{C}^{16}$ ,  $\text{C}^{17}$ ), 40.77, 40.34 ( $\text{C}^{14}$ ,  $\text{C}^{15}$ ), 28.64, 28.57, 28.26, 26.77, 26.60, 25.85, 25.75 ( $\text{CH}_2$  alif.)ppm.

## hN4



**$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  = 5.28-5.10 (m, CH), 1.74-1.43 (m,  $\text{CH}_3$ )ppm.

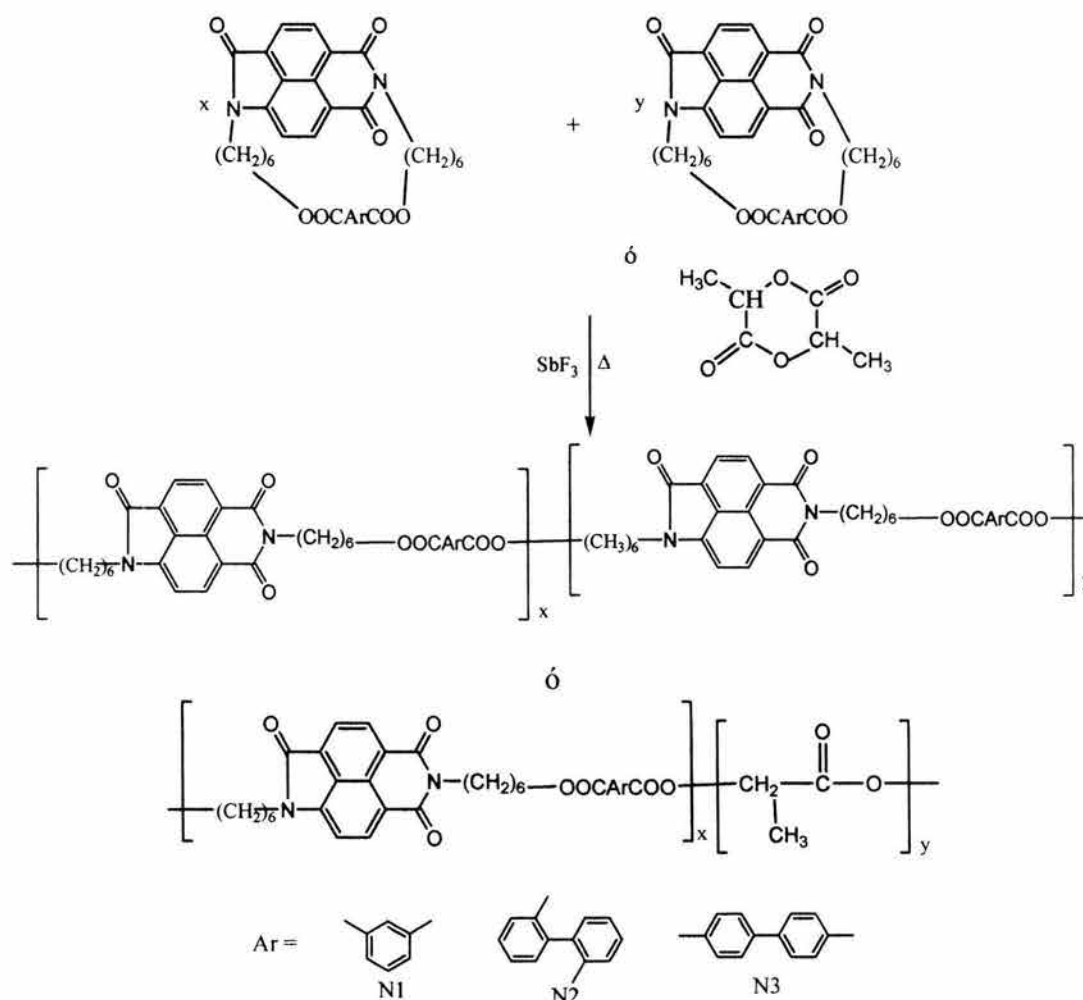
**$^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta$  = 169.74 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 69.7 ( $\text{C-H}$ ), 17.10 ( $\text{CH}_3$ )ppm.

### 3.4 COPOLIMERIZACIÓN

Se obtuvieron copolímeros a partir de los macrociclos sintetizados y una lactona comercial a distintos porcentajes en mol. Las condiciones de reacción fueron las mismas que se manejaron para las homopolimerizaciones vía ROP. Los copolímeros se prepararon con la finalidad de obtener materiales procesables, ya que los macrociclos que contienen bifenilos en el anillo (N2 y N3) producen polímeros muy poco solubles en disolventes orgánicos comunes. El Esquema 5 muestra la ruta sintética para la obtención de estos copolímeros.

Esquema 5

#### Copolimerización por apertura de anillo



Los copolímeros obtenidos a partir de los tres macrociclos fueron parcialmente solubles en disolventes orgánicos comunes y como era de esperarse, aquellos que se prepararon con N4 fueron solubles debido a que disminuye la fuerte interacción dipolar entre los fragmentos lactamaimida. Además al aumentar el número de enlaces sencillos la cadena polimerizada será más flexible, y por lo tanto el polímero será más soluble. Esto se debe a que entre más flexible sea una molécula, ésta adoptará un mayor número de conformaciones, lo cual le permite ser más soluble que una molécula rígida. La caracterización se llevó a cabo utilizando la fracción soluble de los copolímeros obtenidos a partir de los tres macrociclos.

La estructura de los copolímeros se puede corroborar por comparación de los espectros de IR de monómeros y polímeros. En la Tabla 8 (Pag. 69) se muestran las señales principales de los distintos copolímeros (espectros en Anexo I) donde se observan las mismas bandas características correspondientes a los monómeros, ya que la estructura lactamaimida no cambia y además al llevarse a cabo la polimerización por apertura de anillo se rompe el enlace éster-etilo, por lo tanto todos los espectros presentarán las mismas señales debido a que todos los grupos funcionales se conservan. Al igual que con los homopolímeros los espectros son parecidos en la región correspondiente a los grupos funcionales (arriba de  $1500\text{ cm}^{-1}$ ), difiriendo sólo en la región de baja frecuencia debido a los cambios conformacionales en los polímeros.

Los espectros de RMN (Anexo II) confirman la estructura de los copolímeros, ya que al asignar protones y carbonos se encontraron señales correspondientes a los monómeros de partida (asignación de señales en pags. 73-77).

La Tabla 9 (Pag. 70) muestra los pesos moleculares ( $M_w$ ) obtenidos para los diferentes copolímeros. Para los copolímeros solubles (con N4) los pesos moleculares más altos se obtuvieron con el monómero N3, mientras que con N1 y N2 se obtuvieron copolímeros de bajo peso molecular, lo cual nos indica que las condiciones de reacción manejadas no son las más favorables para dichas reacciones de copolimerización vía ROP.

En la Tabla 10 (Pag. 71) se muestran los análisis térmicos (termogramas en Anexo II). Se observa que todos los copolímeros son amorfos ya que ninguno presenta endotermas de fusión, además se puede decir que se trata de copolímeros al azar por el hecho de presentar un solo valor de temperatura de transición vítrea, la cual se encuentra en el intervalo comprendido por las  $T_g$  de los homopolímeros correspondientes, tomando valores entre 50 y  $70^\circ\text{C}$ . Esta propiedad presenta una tendencia lineal con la concentración de los monómeros. (Fig. 32, pag. 72).

En general los copolímeros presentaron buena estabilidad térmica, ya que la temperatura de descomposición de 10% en peso ( $T_{10}$ ) se mantiene cercana a los homopolímeros correspondientes (mayor a  $300^\circ\text{C}$ ).

Tabla 8 Señales principales de IR de copolímeros.

<b>N1-N2 (cm<sup>-1</sup>)</b>			
<b>Señal</b>	<b>50-50% mol</b>	<b>25-75% mol</b>	<b>75-25% mol</b>
CH arom.	3080-3010	3080-3010	3080-3010
CH al.	2938	2936	2936
C=O lactama	1718	1719	1719
C=O imida	1701 y 1664	1701 y 1665	1701 y 1665
C-O éster	1243	1242	1242
<b>N1-N3</b>			
<b>Señal</b>	<b>50-50% mol</b>	<b>25-75% mol</b>	<b>75-25% mol</b>
CH arom.	3080-3010	3080-3010	3080-3010
CH al.	2934	2932	2935
C=O lactama	1719	1718	1720
C=O imida	1665	1664	1665
C-O éster	1267 y 1241	1270 y 1242	1242
<b>N2-N3</b>			
<b>Señal</b>	<b>50-50% mol</b>	<b>25-75% mol</b>	<b>75-25% mol</b>
CH arom.	3080-3010	3080-3010	3080-3010
CH al.	2935	2934	2936
C=O lactama	1719	1715	1719
C=O imida	1664	1664	1665
C-O éster	1268	1269	1244
<b>N1-N4</b>			
<b>Señal</b>	<b>50-50% mol</b>	<b>25-75% mol</b>	<b>75-25% mol</b>
CH arom.	3080-3010	3080-3010	3080-3010
CH al.	2938	2932	2935
C=O lactama	1718	1716	1716
C=O imida	1665	1664	1663
C-O éster	1242	1242	1242
<b>N2-N4</b>			
<b>Señal</b>	<b>50-50% mol</b>	<b>25-75% mol</b>	<b>75-25% mol</b>
CH arom.	3080-3010	3080-3010	3080-3010
CH al.	2929	2928	2931
C=O lactama	1714	1715	1715
C=O imida	1663	1664	1664
C-O éster	1253	1254	1250
<b>N3-N4</b>			
<b>Señal</b>	<b>50-50% mol</b>	<b>25-75% mol</b>	<b>75-25% mol</b>
CH arom.	3080-3010	3080-3010	3080-3010
CH al.	2937	2936	2934
C=O éster	1765	1764	----
C=O lactama	1718	1718	1716
C=O imida	1664	1664	1664
C-O éster	1272	1271	1272

**Tabla 9** Pesos Moleculares de Copolímeros.

<b>Copolímeros</b>	<b>M<sub>w</sub> g/mol</b>	<b>PD</b>
<b>N1-N2 (% mol)</b>		
0-100	6229	1.57
25-75	3973	1.46
50-50	2423	1.05
75-25	3119	1.11
100-0	35969	1.22
<b>N1-N3 (% mol)</b>		
0-100	9712	-----
25-75	4412	1.09
50-50	6747	1.24
75-25	2487	1.19
100-0	35969	1.22
<b>N1-N4 (% mol)</b>		
0-100	9676	1.25
25-75	3542	1.48
50-50	5667	1.52
75-25	2272	1.14
100-0	35969	1.22
<b>N2-N3 (% mol)</b>		
0-100	9712	-----
25-75	1377	1.05
50-50	2353	1.07
75-25	1422	1.05
100-0	6229	1.57
<b>N2-N4 (% mol)</b>		
0-100	9676	1.25
25-75	1453	1.04
50-50	1011	1.25
75-25	1173	1.03
100-0	6229	1.57
<b>N3-N4 (% mol)</b>		
0-100	9676	1.25
25-75	9406	1.69
50-50	9049	1.50
75-25	5224	1.27
100-0	9712	-----

Tabla 10. Análisis Térmicos.

<b>Copolímeros</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>10</sub> (°C)</b>
<b>N1-N2 (%mol)</b>		
0-100	65.00	329.46
25-75	65.01	323.53
50-50	58.15	359.65
75-25	56.80	359.56
100-0	56.78	387.05
<b>N1-N3 (%mol)</b>		
0-100	70.70	399.19
25-75	67.54	320.99
50-50	67.52	312.17
75-25	60.86	302.32
100-0	56.78	387.05
<b>N1-N4 (%mol)</b>		
0-100	65.18	221.21
25-75	54.29	295.00
50-50	52.14	247.32
75-25	52.13	323.03
100-0	56.78	387.05
<b>N2-N3 (%mol)</b>		
0-100	70.70	399.19
25-75	67.85	318.63
50-50	64.18	304.70
75-25	66.87	289.97
100-0	65.00	329.46
<b>N2-N4 (%mol)</b>		
0-100	65.18	222.21
25-75	67.17	371.69
50-50	64.17	375.26
75-25	67.55	365.48
100-0	65.00	329.46
<b>N3-N4 (%mol)</b>		
0-100	65.18	222.21
25-75	50.89	321.43
50-50	53.10	317.07
75-25	66.81	325.88
100-0	70.70	399.19



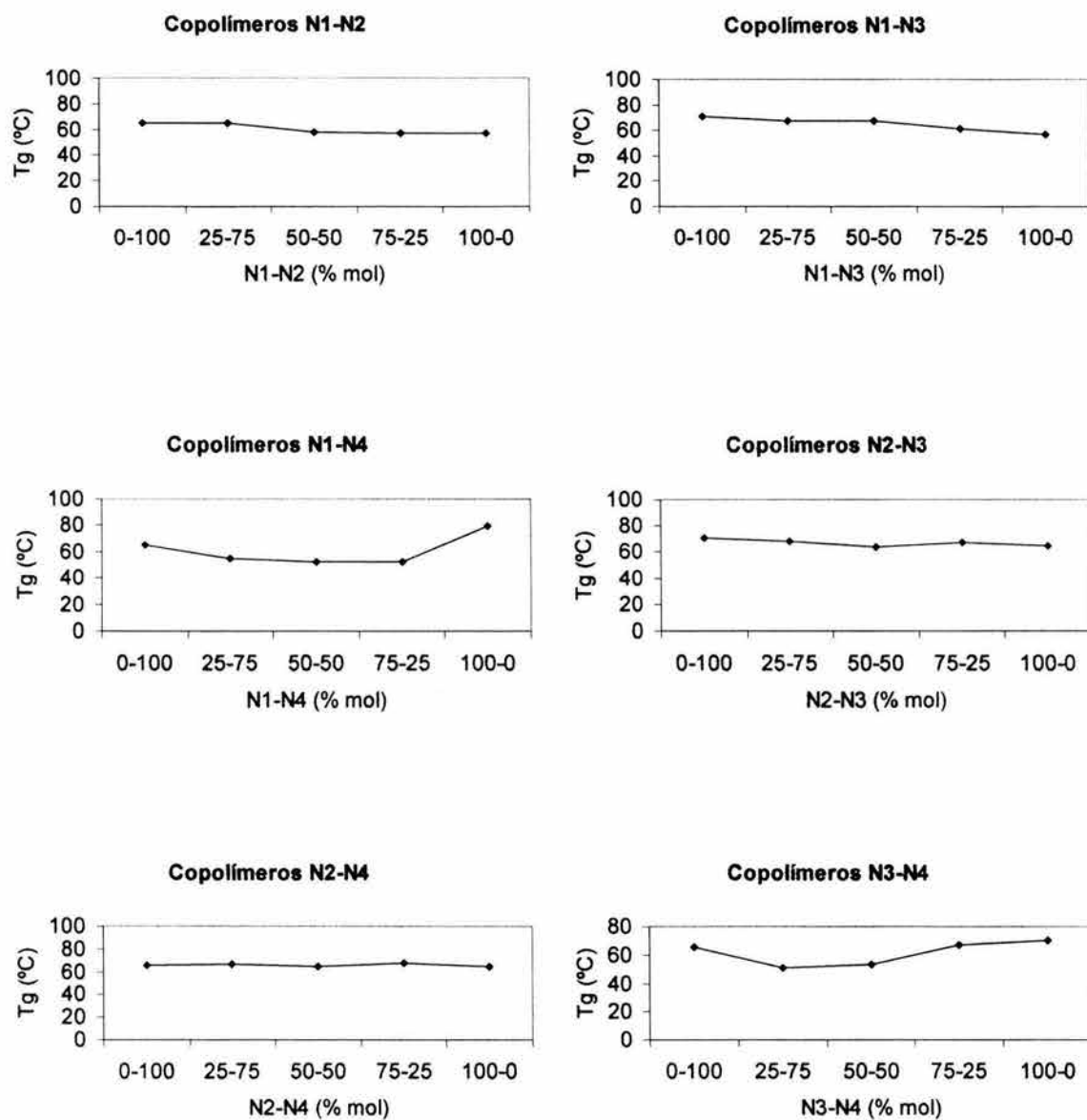


Fig.32 Variación de Tg en copolímeros

Asignación de señales de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN de copolímeros

### N1-N2

#### 50-50%

**$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$ = 8.57 (d, 7.2 Hz,  $\text{H}^6$  (N2)), 8.49 (d, 7.2 Hz,  $\text{H}^6$  (N1)), 8.40-8.30 (m,  $\text{H}^3$  (N1, N2)), 8.25-8.03 (m,  $\text{H}^7$  (N1, N2)), 8.00-7.10 (m, arom. (N1, N2)), 6.93 (d, 7.6 Hz,  $\text{H}^2$  (N1, N2)), 4.45-3.55 (m,  $\text{C}^{14}$ ,  $\text{C}^{15}$ ,  $\text{C}^{16}$ ,  $\text{C}^{17}$  (N1, N2)), 1.95-0.95 (m,  $\text{CH}_2$  alif. (N1, N2))ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta$ = 167.84 ( $\text{C}^{11}$  (N2)), 167.73 ( $\text{C}^{11}$ (N1)), 166.09, 165.92 ( $\text{C}^{18}$ ,  $\text{C}^{19}$  (N2)), 163.74, 163.60 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{13}$  (N1, N2)), 144.91 ( $\text{C}^1$  (N2)), 144.20 ( $\text{C}^1$ (N1)), 134.70 ( $\text{C}^3$ (N2)), 134.44 ( $\text{C}^3$  (N1)), 131.54 ( $\text{C}^6$ (N2)), 128.95 ( $\text{C}^{10}$  (N1)), 128.50 ( $\text{C}^{10}$ (N2)), 126.13 ( $\text{C}^8$  (N1, N2)), 125.31 ( $\text{C}^7$  (N2)), 125.182 ( $\text{C}^7$  (N1)), 124.86 ( $\text{C}^4$  (N1, N2)), 124.13 ( $\text{C}^5$  (N1, N2)), 116.48 ( $\text{C}^9$  (N2)), 116.30 ( $\text{C}^9$  (N1)), 106.11 ( $\text{C}^2$  (N2)), 105.96 ( $\text{C}^2$  (N1)), 65.49, 65.28 ( $\text{C}^{16}$ ,  $\text{C}^{17}$  (N1)), 64.03, 63.79 ( $\text{C}^{16}$ ,  $\text{C}^{17}$  (N2)), 40.89, 39.63, 39.29 ( $\text{C}^{14}$ ,  $\text{C}^{15}$  (N1, N2)), 28.59, 28.40, 28.16, 27.92, 26.22, 26.10, 25.89, 25.77, 25.40, 25.27 ( $\text{CH}_2$  alif. (N1, N2))ppm.

#### 25-75%

**$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$ = 8.54 (d, 7.2 Hz,  $\text{H}^6$  (N2)), 8.50 (d, 7.2 Hz,  $\text{H}^6$  (N1)), 8.40-8.30 (m,  $\text{H}^3$  (N1, N2)), 8.30-8.22 (m,  $\text{H}^7$  (n1, N2)), 8.22-7.00 (m, arom. (N1, N2)), 6.94 (d, 7.6 Hz,  $\text{H}^2$  (N1, N2)), 4.44-3.88 (m,  $\text{C}^{14}$ ,  $\text{C}^{15}$ ,  $\text{C}^{16}$ ,  $\text{C}^{17}$  (N1, N2)), 2.24-1.20 (m,  $\text{CH}_2$  alif.)ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta$ = 167.70 ( $\text{C}^{11}$  (N2)), 167.50 ( $\text{C}^{11}$  (N1)), 165.80 ( $\text{C}^{18}$ ,  $\text{C}^{19}$  (N1, N2)), 163.56, 163.34 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{13}$  (N1, N2)), 144.56 ( $\text{C}^1$  (N2)), 134.40 ( $\text{C}^3$  (N1, N2)), 131.55 ( $\text{C}^6$  (N1, N2)), 128.57 ( $\text{C}^{10}$  (N1, N2)), 125.90 ( $\text{C}^8$  (N1, N2)), 125.15 ( $\text{C}^7$  (N1, N2)), 124.57 ( $\text{C}^4$  (N1, N2)), 124.02 ( $\text{C}^5$  (N1, N2)), 116.46 ( $\text{C}^9$  (N1, N2)), 105.94, 105.76 ( $\text{C}^2$  (N1, N2)), 65.64, 65.44, 65.24 ( $\text{C}^{16}$ ,  $\text{C}^{17}$  (N1, N2)), 40.71, 40.28, 39.25 ( $\text{C}^{14}$ ,  $\text{C}^{15}$  (N1, N2)), 28.50, 28.31, 28.17, 27.93, 26.66, 26.53, 26.02, 25.84, 25.73 ( $\text{CH}_2$  alif. (N1, N2))ppm.

#### 75-25%

**$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$ = 8.80–8.40 (m,  $\text{H}^6$  (N1, N2)), 8.40-8.20 (m,  $\text{H}^3$  (N1, N2)), 8.20-8.00 (m,  $\text{H}^7$  (N1, N2)), 8.00-7.10 (m, arom.), 7.10-6.90 (m,  $\text{H}^2$  (N1, N2)), 4.50-3.50 (m,  $\text{C}^{14}$ ,  $\text{C}^{15}$ ,  $\text{C}^{16}$ ,  $\text{C}^{17}$  (N1, N2)), 1.95-1.10 (m,  $\text{CH}_2$  alif. (N1, N2))ppm.

### N1-N3

#### 50-50%

**$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$ = 8.60-8.42 (m,  $\text{H}^6$  (N1, N3)), 8.42-8.30 (m,  $\text{H}^3$  (N1, N3)), 8.30-8.05 (m,  $\text{H}^7$  (N1, N3)), 8.05-7.00 (m, arom.), 6.93 (d, 7.6 Hz,  $\text{H}^2$  (N1, N3)), 4.60-3.75 (m,  $\text{C}^{14}$ ,  $\text{C}^{15}$ ,  $\text{C}^{16}$ ,  $\text{C}^{17}$  (N1, N3)), 2.00-1.00 (m,  $\text{CH}_2$  alif. (N1, N3))ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta$ = 166.21 ( $\text{C}^{18}$ ,  $\text{C}^{19}$  (N1, N3)), 163.80, 163.58 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{13}$  (N1, N3)), 144.74 ( $\text{C}^1$  (N1, N3)), 134.63 ( $\text{C}^3$  (N1, N3)), 131.61 ( $\text{C}^6$  (N1, N3)), 130.07 ( $\text{C}^{10}$ , (N1, N3)), 126.25

(C<sup>8</sup> (N1, N3)), 125.37 (C<sup>7</sup> (N1, N3)), 124.85 (C<sup>4</sup> (N1, N3)), 124.26 (C<sup>5</sup> (N1, N3)), 116.76 (C<sup>9</sup> (N1, N3)), 105.97, 105.43 (C<sup>2</sup> (N1, N3)), 65.69, 65.48, 65.29, 65.12 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N1, N3)), 40.88, 40.76, 40.57, 39.49 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup> (N1, N3)), 28.94, 28.77, 28.55, 28.42, 28.35, 28.23, 28.17, 28.09, 29.93, 26.79, 26.48, 26.39, 26.32, 25.92 (CH<sub>2</sub> alif. (N1, N3))ppm.

#### 25-75%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ= 8.60-8.40 (m, H<sup>6</sup> (N1, N3)), 8.40-8.20 (m, H<sup>3</sup> (N1, N3)), 8.20-8.15 (m, H<sup>7</sup> (N1, N3)), 7.75-7.25 (m arom.), 7.02 (d, 7.6 Hz, H<sup>2</sup> (N1)), 6.62 (d, 7.6 Hz, H<sup>2</sup> (N3)), 4.55-3.48 (m, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup> (N1, N3)), 1.92-1.00 (m, CH<sub>2</sub> alif. (N1, N3))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ= 167.68 (C<sup>11</sup> (N1, N3)), 166.47, 166.19 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup> (N1, N3)), 163.54, 165.25 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup> (N1, N3)), 144.83 (C<sup>1</sup> (N3)), 144.71 (C<sup>1</sup> (N1)), 134.57 (C<sup>3</sup> (N1, N3)), 131.65 (C<sup>6</sup> (N1, N3)), 130.23 (C<sup>10</sup> (N3)), 130.05 (C<sup>10</sup> (N1)), 126.21 (C<sup>8</sup> (N1, N3)), 125.33 (C<sup>7</sup> (N1, N3)), 124.82 (C<sup>4</sup> (N1, N3)), 124.23 (C<sup>5</sup> (N1, N3)), 116.76 (C<sup>9</sup> (N1, N3)), 105.41 (C<sup>2</sup> (N1, N3)), 65.34, 65.25, 65.11 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N1, N3)), 40.96, 40.88, 40.75, 40.53 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup> (N1, N3)), 28.93, 28.88, 28.76, 28.45, 28.23, 28.08, 26.96, 26.79, 26.48, 26.38, 26.31, 26.04, 25.92 (CH<sub>2</sub> alif. (N1, N3))ppm.

#### 75-25%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ= 8.80-8.40 (m, H<sup>6</sup> (N1, N3)), 8.40-8.20 (m, H<sup>3</sup> (N1, N3)), 8.20-8.15 (m, H<sup>7</sup> (N1, N3)), 8.15-7.00 (m, arom.) 6.92 (d, H<sup>2</sup>, 7.6 Hz (N1)), 6.62 (d, H<sup>2</sup>, 7.6 Hz, (N3)), 4.55-3.80 (m, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup> (N1, N3)), 2.20-1.20 (m, CH<sub>2</sub> alif. (N1, N3))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ= 167.68 (C<sup>11</sup> (N1, N3)), 166.01 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup> (N1, N3)), 163.53 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup> (N1, N3)), 144.82 (C<sup>1</sup> (N3)), 144.69 (C<sup>1</sup> (N1)), 134.61 (C<sup>3</sup> (N1, N3)), 131.64 (C<sup>6</sup> (N1, N3)), 130.22 (C<sup>10</sup> (N3)), 130.03 (C<sup>10</sup> (N1)), 126.16 (C<sup>8</sup> (N1, N3)), 125.34 (C<sup>7</sup> (N1, N3)), 124.78 (C<sup>4</sup> (N1, N3)), 124.20 (C<sup>5</sup> (N1, N3)), 116.67 (C<sup>9</sup> (N1, N3)), 105.98 (C<sup>2</sup> (N1, N3)), 65.67, 65.46 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N1, N3)), 40.95, 40.56 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup> (N1, N3))ppm.

### N1- N4

#### 50-50

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ= 8.75-8.60 (m, H<sup>21</sup>), 8.60-8.40 (m, H<sup>6</sup>), 8.40-8.28 (m, H<sup>3</sup>), 8.28-8.15 (m, arom. (N1)), 8.15-8.05 (m, H<sup>7</sup>), 7.60-7.00 (m, arom. (N1)), 6.92 (d, 7.2 Hz, H<sup>2</sup>), 5.50-5.00 (m, CH (N4)), 4.45-3.85 (m, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup> (N1)), 1.95-1.20 (m, CH<sub>2</sub> alif. (N1), CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ= 167.73 (C<sup>11</sup>(N1)), 167.54 (C=O (N4)), 165.72, 165.66 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup>), 163.57, 163.35 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>), 144.58 (C<sup>1</sup>), 134.43 (C<sup>3</sup>), 131.56 (C<sup>6</sup>), 129.81 (C<sup>10</sup>), 128.49 (C<sup>5</sup>), 125.91 (C<sup>8</sup>), 125.18 (C<sup>7</sup>), 124.58 (C<sup>4</sup>), 123.99 (C<sup>5</sup>), 116.27 (C<sup>9</sup>), 105.99 (C<sup>2</sup>), 65.50, 65.29 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup>), 40.38, 39.29 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>), 28.57, 28.36, 28.32, 28.13, 27.96, 27.72, 26.58, 26.05, 25.86, 25.82 (CH<sub>2</sub> alif.), 16.50 (CH<sub>3</sub> (N4)), 14.32 (CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

## 25-75%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$ = 8.70-8.60 (m, arom. (N1)), 8.55-8.46 (m, C<sup>6</sup> (N1)), 8.40-8.30 (m, C<sup>3</sup> (N1)), 8.30-8.15 (m, arom. (N1)), 8.15-8.05 (m, C<sup>7</sup> (N1)), 7.60-7.00 (m, arom. (N1)), 6.93 (d, 7.6 Hz, C<sup>7</sup>), 5.50-5.00 (m, CH (N4)), 4.45-3.85 (m, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup> (N1)), 1.90-1.25 (m, CH<sub>2</sub> alif. (N1), CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

## 75-25%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$ = 8.80-8.60 (m, arom. (N1)), 8.55-8.44 (m, H<sup>6</sup> (N1)), 8.40-8.30 (m, H<sup>3</sup> (N1)), 8.30-8.15 (m, arom. (N1)), 8.15-8.05 (m, H<sup>7</sup> (N1)), 7.60-7.00 (m, arom. (N1)), 6.97- 6.88 (m, H<sup>2</sup> (N1)), 6.50-5.00 (m, CH (N4)), 4.45-3.85 (m, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup> (N1)), 1.90-1.20 (m, CH<sub>2</sub> alif. (N1), CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):**  $\delta$ = 167.72 (C<sup>11</sup> (N1)), 167.50 (C=O (N4)), 165.72, 165.65 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup>), 163.55, 163.34 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>), 144.57 (C<sup>1</sup>), 134.42 (C<sup>3</sup>), 131.55 (C<sup>6</sup>), 129.81 (C<sup>10</sup>), 128.48 (C<sup>5</sup>), 125.90 (C<sup>8</sup>), 125.17 (C<sup>7</sup>), 124.56 (C<sup>4</sup>), 123.97 (C<sup>5</sup>), 116.26 (C<sup>9</sup>), 105.98 (C<sup>2</sup>), 69.70 (CH (N4)), 65.50, 65.29 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup>), 40.37, 39.29 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>), 28.56, 28.36, 28.31, 28.21, 28.13, 27.96, 26.73, 26.58, 20.05, 25.89, 25.82, 25.77, 25.72 (CH<sub>2</sub> alif.), 14.32 (CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

## N2-N3

## 50-50%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$ = 8.65-8.50 (m, H<sup>6</sup> (N2)), 8.45 (d, 7.2 Hz, H<sup>6</sup> (N3)), 8.36 (d, 7.6 Hz, H<sup>3</sup> (N2)), 8.25-8.10 (m, H<sup>7</sup> (N2)), 8.10-8.00 (m, H<sup>7</sup> (N3)), 8.00-7.05 (m, arom.), 7.06 (d, 7.6 Hz, H<sup>2</sup> (N2)), 6.62 (d, 7.6 Hz, H<sup>2</sup> (N3)), 4.55-3.60 (m, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup> (N2, N3)), 1.95-1.10 (m, CH<sub>2</sub> alif. (N2, N3))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):**  $\delta$ = 166.27 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup> (N2, N3)), 163.89 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup> (N2, N3)), 144.67 (C<sup>1</sup> (N2, N3)), 134.85 (C<sup>3</sup> (N2)), 134.19 (C<sup>3</sup> (N3)), 131.70 (C<sup>6</sup> (N3)), 131.59 (C<sup>6</sup> (N2)), 130.22 (C<sup>10</sup> (N3)), 130.07 (C<sup>10</sup> (N2)), 127.35 (C<sup>7</sup> (N2, N3)), 127.50 (C<sup>7</sup> (N2, N3)), 125.46 (C<sup>4</sup> (N2, N3)), 125.31 (C<sup>5</sup> (N2, N3)), 116.65 (C<sup>9</sup> (N2, N3)), 106.28 (C<sup>2</sup> (N2)), 105.40 (C<sup>2</sup> (N3)), 65.27, 65.10, 63.97 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N2, N3)), 65.27, 65.10, 63.97 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N2, N3)), 41.05, 40.85, 40.72, 39.79 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup> (N2, N3)), 28.92, 28.69, 28.54, 28.31, 28.22, 28.20, 26.46, 26.36, 26.30, 25.90, 25.57, 25.44 (CH<sub>2</sub> alif. (N2, N3))ppm.

## 25-75%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$ = 8.57 (d, 7.2 Hz, H<sup>6</sup> (N2)), 8.37 (d, 7.6 Hz, H<sup>3</sup> (N2)), 8.20-8.10 (m, H<sup>3</sup> (N3)), 8.15-8.00 (m, H<sup>7</sup> (N2, N3)), 8.00-7.10 (m, arom.), 7.01 (d, 7.6 Hz, H<sup>2</sup> (N2)), 6.62 (d, 7.6 Hz, H<sup>2</sup> (N3)), 4.55-3.60 (m, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup> (N2, N3)), 1.95-1.10 (m, CH<sub>2</sub> alif. (N2, N3))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):**  $\delta$ = 167.60 (C<sup>11</sup> (N2, N3)), 166.47 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup> (N2, N3)), 163.46, 163.25 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup> (N2, N3)), 144.70 (C<sup>1</sup> (N2, N3)), 134.67 (C<sup>3</sup> (N2)), 134.21 (C<sup>3</sup> (N3)), 131.90 (C<sup>6</sup>

(N3)), 131.59 (C<sup>6</sup> (N2)), 130.23 (C<sup>10</sup> (N2, N3)), 126.20 (C<sup>8</sup> (N2, N3)), 125.33 (C<sup>7</sup> (N2, N3)), 124.72 (C<sup>4</sup> (N2, N3)), 124.22 (C<sup>5</sup> (N2, N3)), 116.63 (C<sup>9</sup> (N2, N3)), 105.42 (C<sup>2</sup> (N2, N3)), 65.28, 65.11 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N2, N3)), 40.85, 40.74, 39.80 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup> (N2, N3)), 28.93, 28.69, 28.21, 28.06, 26.47, 26.37, 26.29, 25.89, 25.57 (CH<sub>2</sub> alif. (N2, N3))ppm.

#### 75-25%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ= 8.57 (d, 7.2 Hz, H<sup>6</sup> (N2)), 8.46 (d, 7.6 Hz, H<sup>6</sup> (N3)), 8.37 (d, 7.6 Hz, H<sup>3</sup> (N2)), 8.25-8.13 (m, H<sup>3</sup> (N3)), 8.13-7.15 (m, arom.), 7.01 (d, 7.6 Hz, H<sup>2</sup> (N2)), 6.62 (d, 7.6 Hz, H<sup>2</sup> (N3)), 4.55-3.65 (m, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup> (N2, N3)), 1.95-1.05 (m, CH<sub>2</sub> alif.)ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ= 167.81 (C<sup>11</sup> (N2, N3), 166.08 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup> (N2, N3)), 163.71 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup> (N2, N3)), 144.90 (C<sup>1</sup> (N2, N3)), 134.66 (C<sup>3</sup> (N2, N3)), 131.50, 131.40 (C<sup>6</sup> (N2, N3)), 130.53 (C<sup>10</sup> (N2, N3)), 126.13 (C<sup>8</sup> (N2, N3)), 125.3 (C<sup>7</sup> (N2, N3)), 124.85 (C<sup>4</sup> (N2, N3)), 124.13 (C<sup>5</sup> (N2, N3)), 116.48 (C<sup>9</sup> (N2, N3)), 106.09 (C<sup>2</sup> (N2, N3)), 64.03, 63.77 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N2, N3)), 40.87, 39.61 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup> (N2, N3)), 28.35, 28.12, 27.92, 26.20, 25.76, 25.38, 25.25 (CH<sub>2</sub> alif. (N2, N3))ppm.

### N2-N4

#### 50-50%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ= 8.57-8.50 (m, H<sup>6</sup>), 8.41-8.30 (m, H<sup>3</sup>), 8.30-8.15 (m, arom. (N2)), 8.15-8.00 (m, H<sup>7</sup>), 5.80-5.60 (m, CH (N4)), 4.55-3.48 (m, H<sup>14</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup> (N2)), 1.90-1.40 (m, CH<sub>2</sub> alif., CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ= 167.52 (C<sup>11</sup>, C=O (N4)), 166.76, 166.70 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup>), 163.38 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>), 144.65 (C<sup>1</sup>), 134.43 (C<sup>3</sup>), 131.51 (C<sup>6</sup>), 129.92 (C<sup>10</sup>), 126.20 (C<sup>8</sup>), 125.18 (C<sup>7</sup>), 124.67 (C<sup>4</sup>), 124.14 (C<sup>5</sup>), 116.57 (C<sup>9</sup>), 105.72 (C<sup>2</sup>), 65.68, 65.45 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup>), 40.74, 40.33 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>), 28.56, 28.24, 26.72, 26.58, 26.39, 25.84, 25.77 (CH<sub>2</sub> alif.)ppm.

#### 25-75%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ= 8.58 (d, 8 Hz, H<sup>6</sup> (N2)), 8.38 (d, 8 Hz, H<sup>3</sup> (N2)), 8.18 (d, 8 Hz, H<sup>7</sup> (N2)), 8.15-7.10 (m, arom. (N2)), 7.06 (d, 8 Hz, H<sup>3</sup> (N2)), 5.27-4.93 (m, CH (N4)), 4.43-3.65 (m, C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>, C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N2)), 1.90-1.00 (m, CH<sub>2</sub> alif. (N2), CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ= 167.90 (C<sup>11</sup>, C=O (N4)), 166.11, 165.94 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup>), 163.75, 163.70 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>), 144.91 (C<sup>1</sup>), 134.70 (C<sup>3</sup>), 131.51 (C<sup>6</sup>), 129.93 (C<sup>10</sup>), 126.13 (C<sup>8</sup>), 125.32 (C<sup>7</sup>), 124.86 (C<sup>4</sup>), 124.13 (C<sup>5</sup>), 116.49 (C<sup>9</sup>), 106.13 (C<sup>2</sup>), 69.20 (CH (N4)), 64.04, 63.78 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup>), 40.87, 39.62 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>), 28.34, 28.11, 27.91, 26.20, 25.75, 25.38, 25.24 (CH<sub>2</sub> alif. (N2)), 16.72 (CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

## 75-25%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ= 8.57 (d, 8 Hz, H<sup>6</sup> (N2)), 8.37 (d, ( Hz, H<sup>3</sup> (N2)), 8.17 (d, 8 Hz, H<sup>7</sup> (N2)), 8.15-7.10 (m, arom. (N2)), 7.06 (d, 8 Hz, H<sup>2</sup> (N2)), 5.10-4.90 (m, CH (N4)), 4.45-3.65 (m, C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>, C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N2)), 1.90-1.05 (m, CH<sub>2</sub> alif. (N2), CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ= 167.83 (C<sup>11</sup>, C=O (N4)), 166.10, 165.93 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup>), 163.73, 163.67 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>), 144.91 (C<sup>1</sup>), 134.68 (C<sup>3</sup>), 131.51 (C<sup>6</sup>), 129.94 (C<sup>10</sup>), 126.14 (C<sup>8</sup>), 125.30 (C<sup>7</sup>), 124.89 (C<sup>4</sup>), 124.14 (C<sup>5</sup>), 116.49 (C<sup>9</sup>), 106.11 (C<sup>2</sup>), 64.05, 63.79 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup>), 40.88, 39.62 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>), 28.36, 28.13, 27.93, 26.21, 25.77, 25.39, 25.26 (CH<sub>2</sub> alif. (N2))ppm.

## N3-N4

## 50-50%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ= 8.60-8.45 (m, H<sup>6</sup>), 8.42-8.30 (m, H<sup>3</sup>), 8.20-8.00 (m, H<sup>7</sup>), 7.80-7.10 (m, arom. (N3)), 6.70-6.50 (m, H<sup>2</sup>), 6.63 (d, 7.6 Hz, H<sup>2</sup>), 5.50-4.90 (m, CH (N4)), 4.55-3.75 (m, C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>, C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N3)), 2.00-1.20 (m, CH<sub>2</sub> alif., CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ= 167.00 (C<sup>11</sup>, C=O (N4)), 165.0 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup>), 145.00 (C<sup>1</sup>), 134.5 (C<sup>3</sup>), 131.5 (C<sup>6</sup>), 126.22 (C<sup>8</sup>), 152.35 (C<sup>7</sup>), 124.5 (C<sup>5</sup>), 116.8 (C<sup>9</sup>), 65.12 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup>), 40.54 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>), 28.82, 26.79, 25.94 (CH<sub>2</sub> alif.)ppm.

## 25-75%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ= 8.60-8.40 (m, H<sup>6</sup>), 8.40-8.30 (m, H<sup>3</sup>), 8.20-8.00 (m, H<sup>7</sup>), 7.80-7.20 (arom. (N3)), 6.62 (d, 7.6 Hz, H<sup>2</sup>), 5.55-5.00 (m, CH (N4)), 4.55-3.80 (m, C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>, C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N3)), 1.95-0.95 (m, CH<sub>2</sub> alif. (N3), CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ= 167.5 (C<sup>11</sup>, C=O (N4)), 166.48 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup>), 163.55 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>), 144.83 (C<sup>1</sup>), 134.21 (C<sup>3</sup>), 131.62 (C<sup>6</sup>), 130.23 (C<sup>10</sup>), 126.20 (C<sup>8</sup>), 125.33 (C<sup>7</sup>), 124.50 (C<sup>4</sup>), 124.23 (C<sup>5</sup>), 116.64 (C<sup>9</sup>), 105.42 (C<sup>2</sup>), 76.10 (CH<sub>3</sub> (N4)), 69.60 (CH (N4)), 65.12 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup>), 40.96, 40.52 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>), 28.93, 28.84, 28.70, 28.45, 28.22, 28.07, 26.96, 26.47, 26.30, 25.94 (CH<sub>2</sub> alif (N3)), 17.5 (CH<sub>3</sub> (N4)), 17.20 (CH (N4))ppm.

## 75-25%

**<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ= 8.45 (d, 7.2 Hz, H<sup>6</sup>), 8.40-8.30 (m, H<sup>3</sup>), 8.25-8.00 (m, H<sup>7</sup>), 7.80-7.10 (m, arom. (N3)), 6.62 (d, 7.6 Hz, H<sup>2</sup>), 5.50-5.00 (CH (N4)), 4.55-3.88 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>, C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup> (N3)), 1.95-1.00 (CH<sub>2</sub> alif. (N3), CH<sub>3</sub> (N4))ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ= 167.67, 167.60 (C<sup>11</sup>, C=O (N4)), 166.47, 166.20 (C<sup>18</sup>, C<sup>19</sup>), 163.56 (C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>), 144.84 (C<sup>1</sup>), 134.58 (C<sup>3</sup>), 131.76 (C<sup>6</sup>), 130.24 (C<sup>10</sup>), 126.21 (C<sup>8</sup>), 125.33 (C<sup>7</sup>), 124.82 (C<sup>4</sup>), 124.28 (C<sup>5</sup>), 116.74 (C<sup>9</sup>), 105.95 (C<sup>2</sup>), 72.10 (CH<sub>3</sub> (N4)), 72.00 (CH (N4)), 65.35, 65.12 (C<sup>16</sup>, C<sup>17</sup>), 40.96, 40.76 (C<sup>14</sup>, C<sup>15</sup>), 28.94, 28.85, 28.77, 28.71, 28.46, 28.23, 28.08, 26.96, 26.79, 26.48, 26.38, 26.31, 26.05, 25.95 (CH<sub>2</sub> alif. (N3)), 17.5 (CH<sub>3</sub> (N4)), 17.20 (CH (N4))ppm.

## **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

Se sintetizaron tres nuevos monómeros macrocíclicos bien definidos y caracterizados que contienen fragmentos N,N'-Bis(n-hexil) - 1 - amino - 4,5,8 - tricarboxinaftalén - 1,8 - lactama - 4,5-imida por acilación a alta temperatura a partir de los dioles correspondientes con dicloruros de ácido empleando la técnica de pseudo-alta dilución.

Los análisis conformacionales de las estructuras de menor energía correspondientes a los precursores macrocíclicos sugieren que la ciclización está gobernada por un factor entálpico y no por la entropía de ciclización.

Tanto los resultados experimentales como los datos de modelado molecular sugieren que la fuerza conductora de la polimerización por apertura de anillo en los macrociclos sintetizados es la liberación de la tensión durante la apertura del anillo y no la ganancia de entropía.

La ROP de macrociclos que contienen lactamaimidas es un medio eficiente para obtener los polímeros correspondientes, los cuales serían difíciles de obtener por otros métodos. De esta manera se facilita el procesamiento reactivo de dichos polímeros.

Se obtuvieron polímeros procesables al copolimerizar los tres macrociclos sintetizados con el éster cíclico comercial lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona).



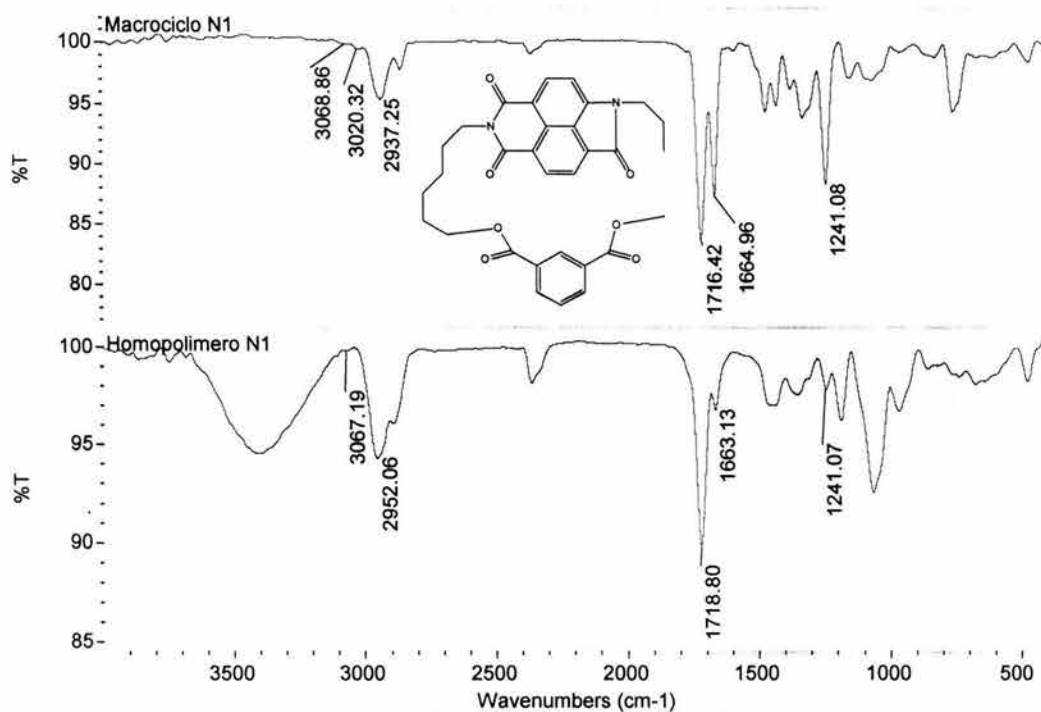
**Anexo I**

**CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA**

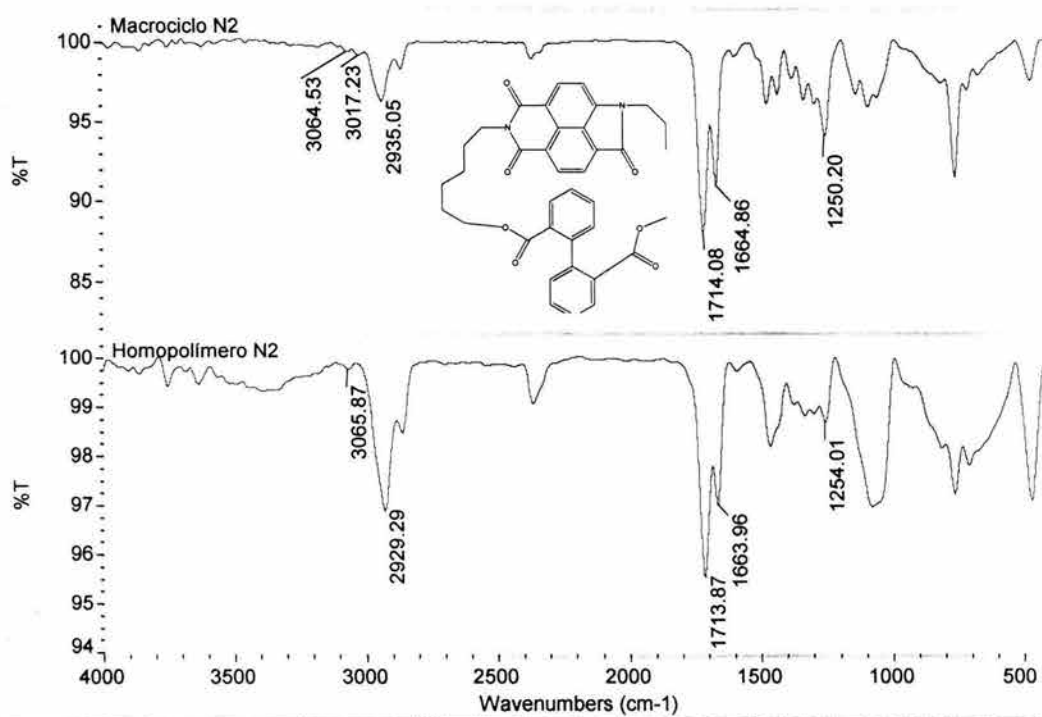
## Espectros de Infrarrojo

## Ciclos y homopolímeros

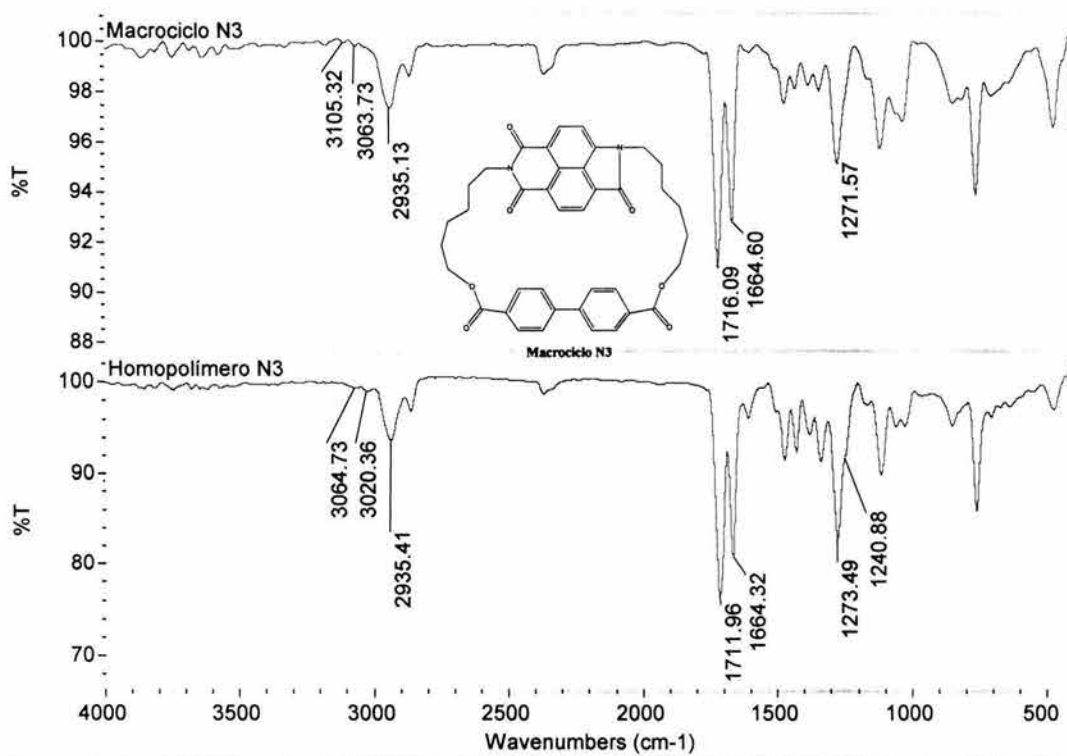
## N1, hN1



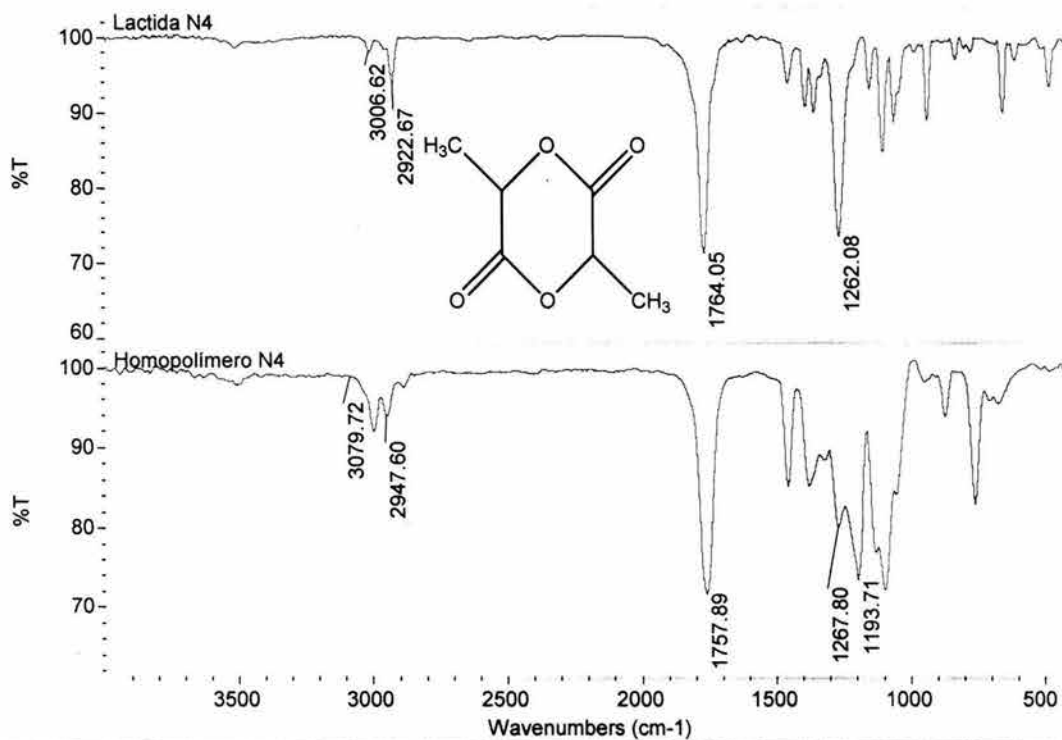
## N2, hN2



### N3, hN3

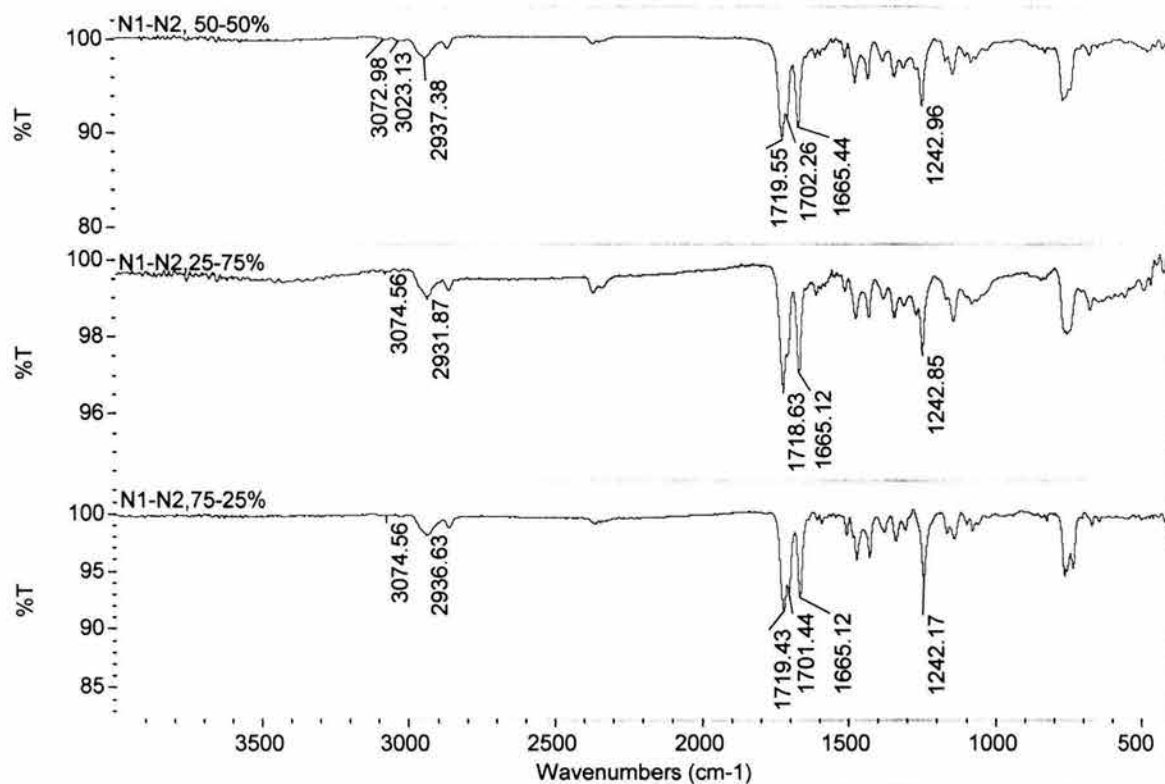


### N4, hN4

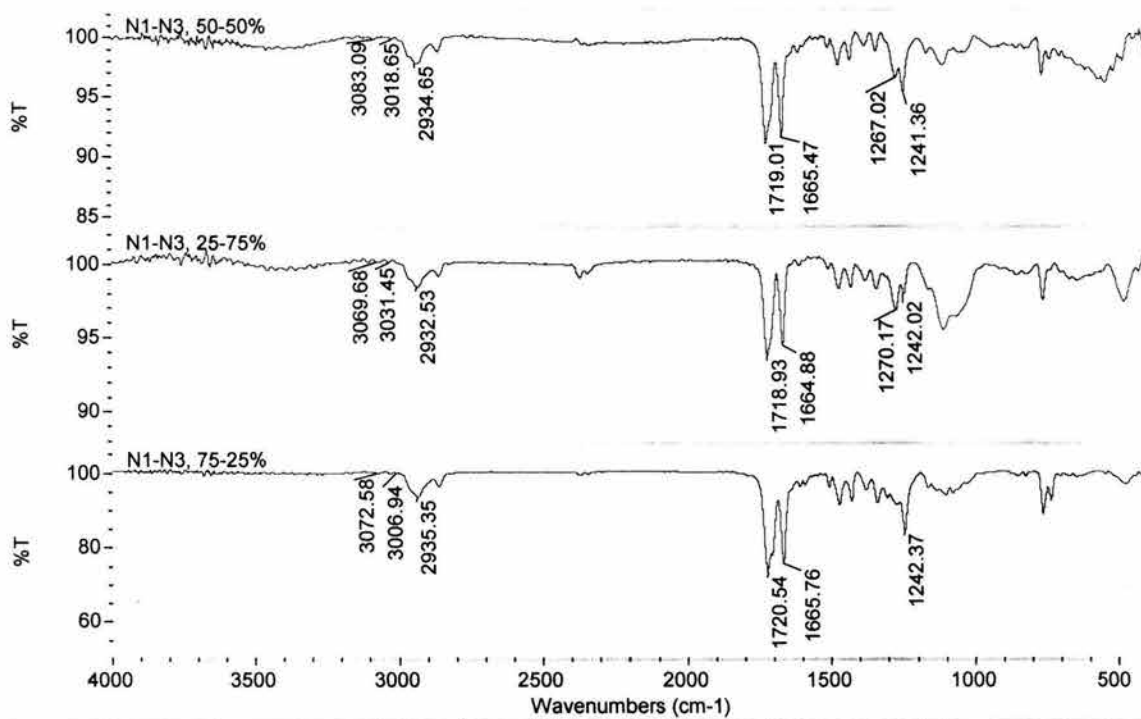


Copolímeros

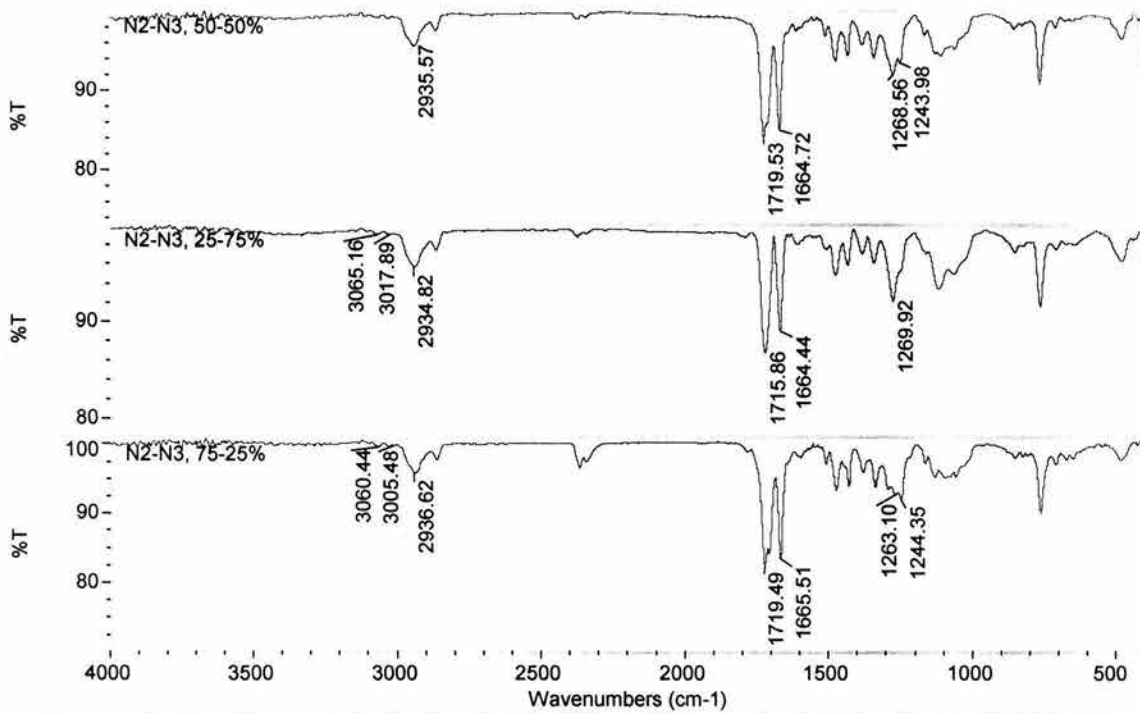
N1-N2



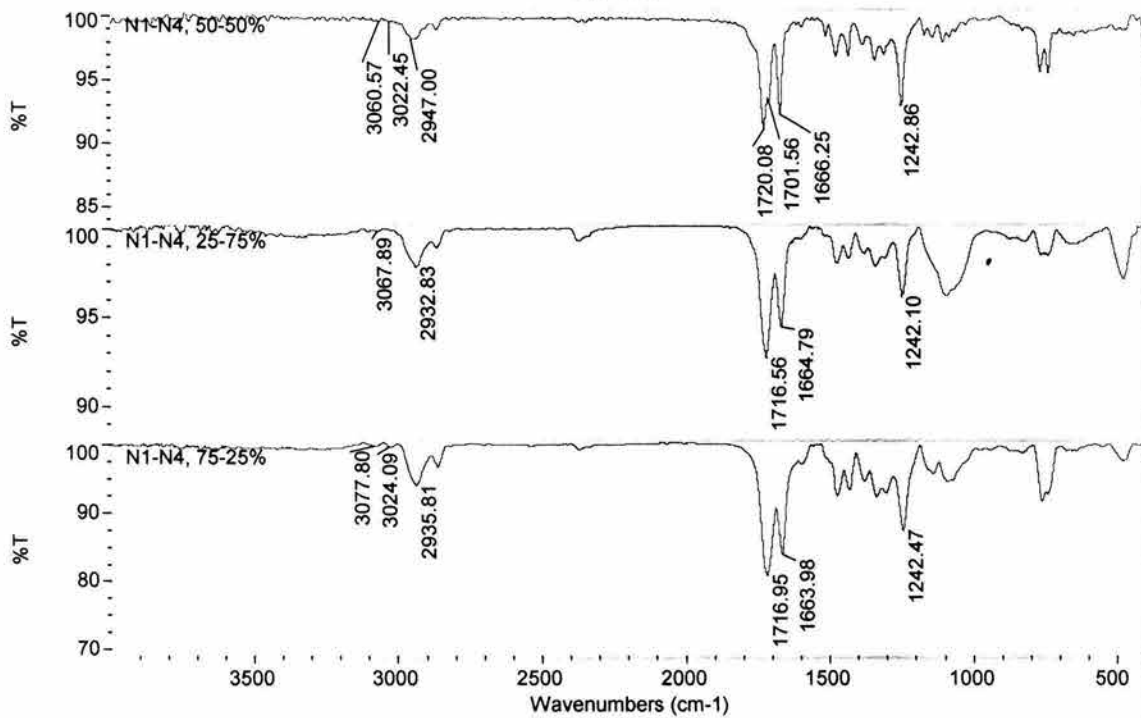
N1-N3



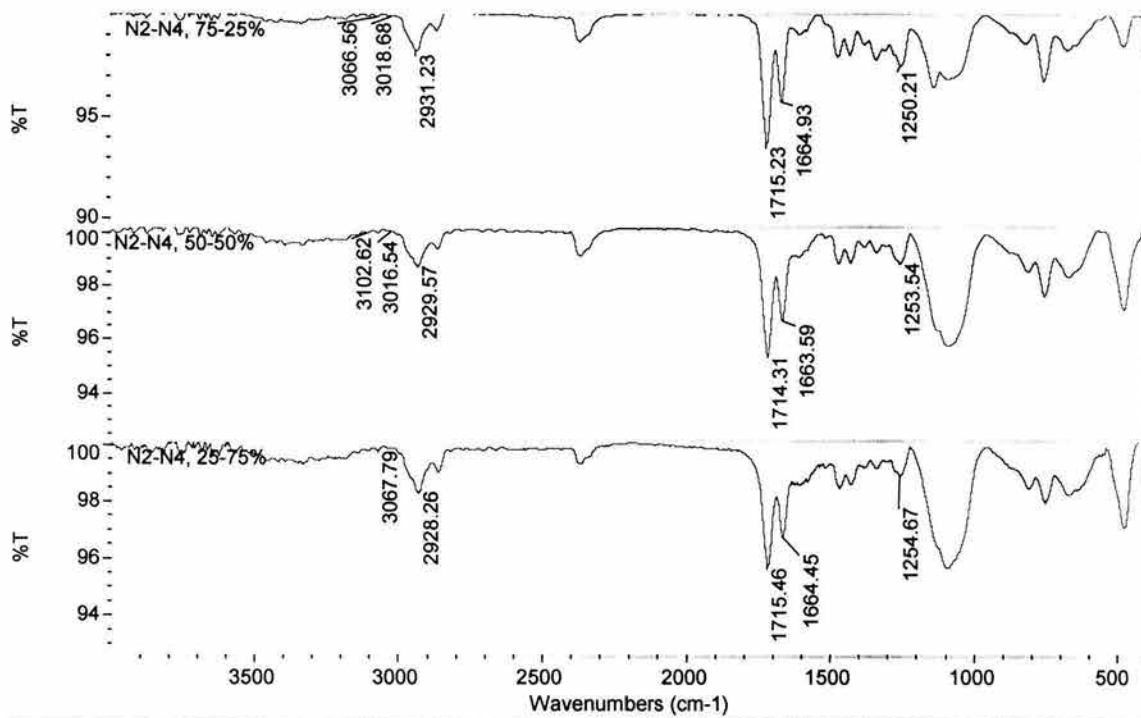
### N2-N3



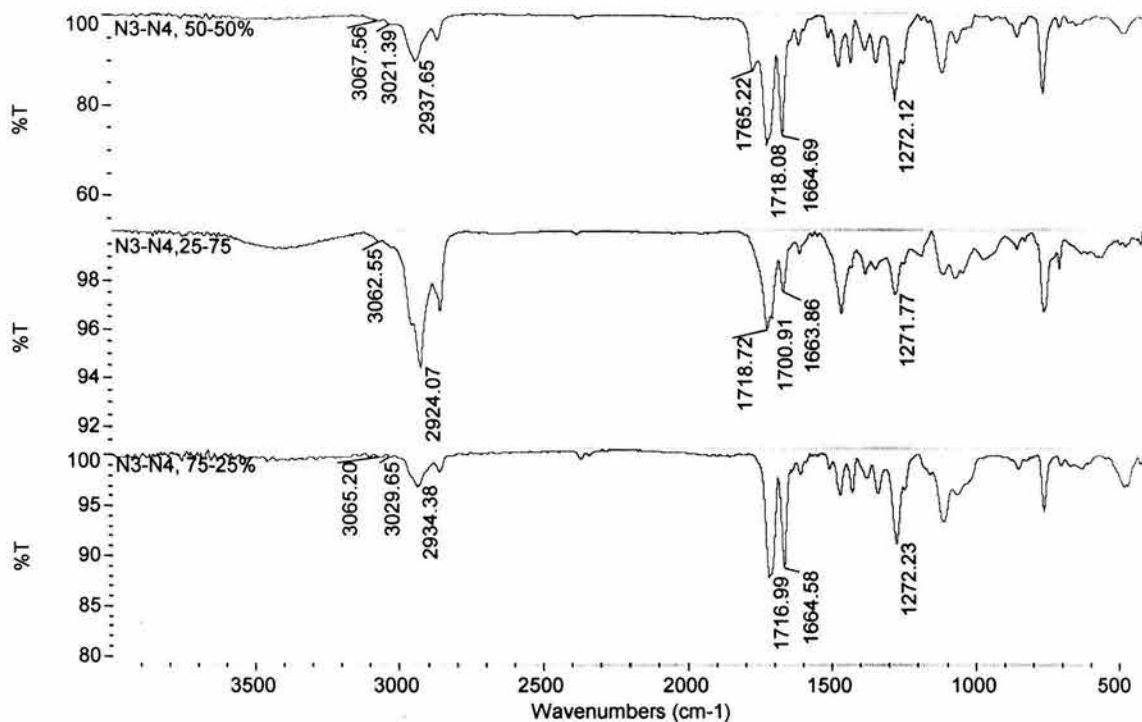
### N1-N4



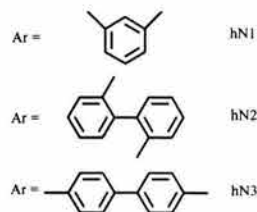
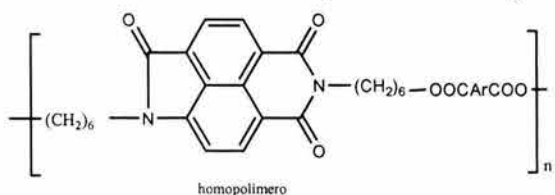
### N2-N4



### N3-N4



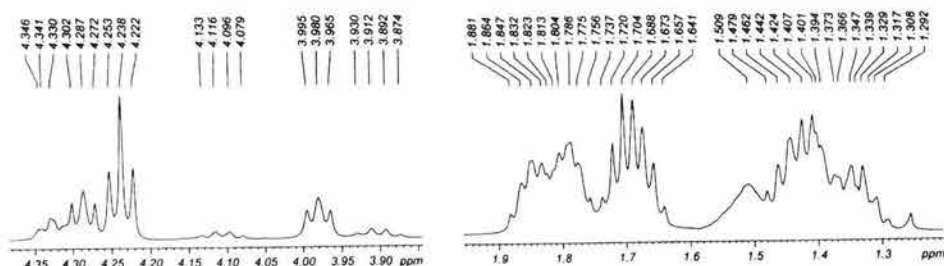
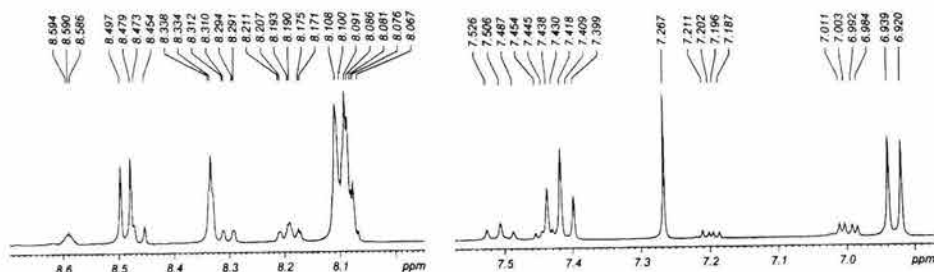
### Espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>CRMN



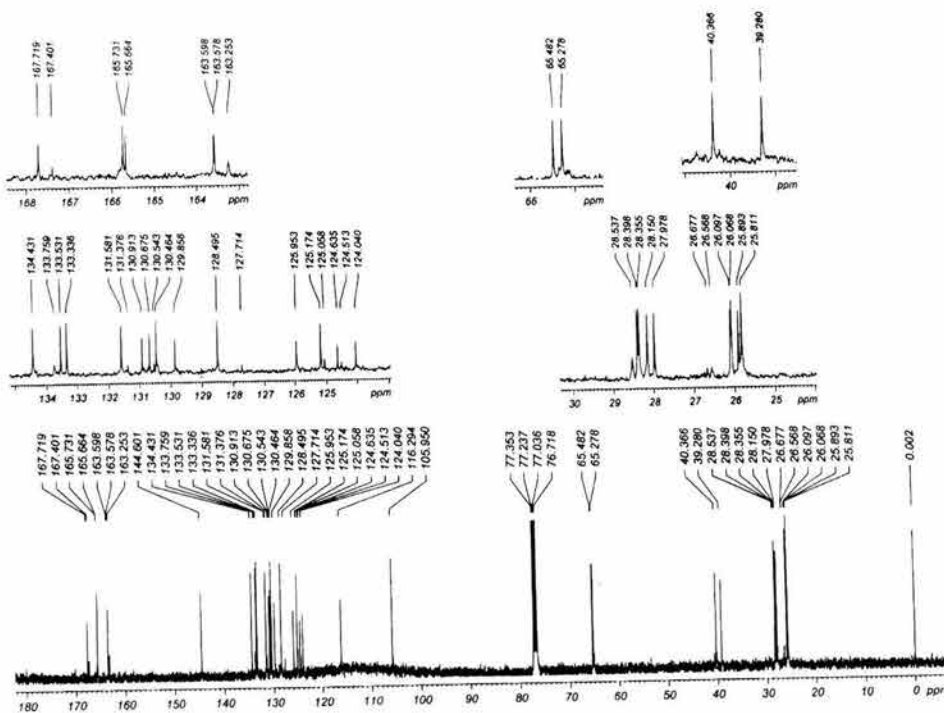
### Homopolímeros

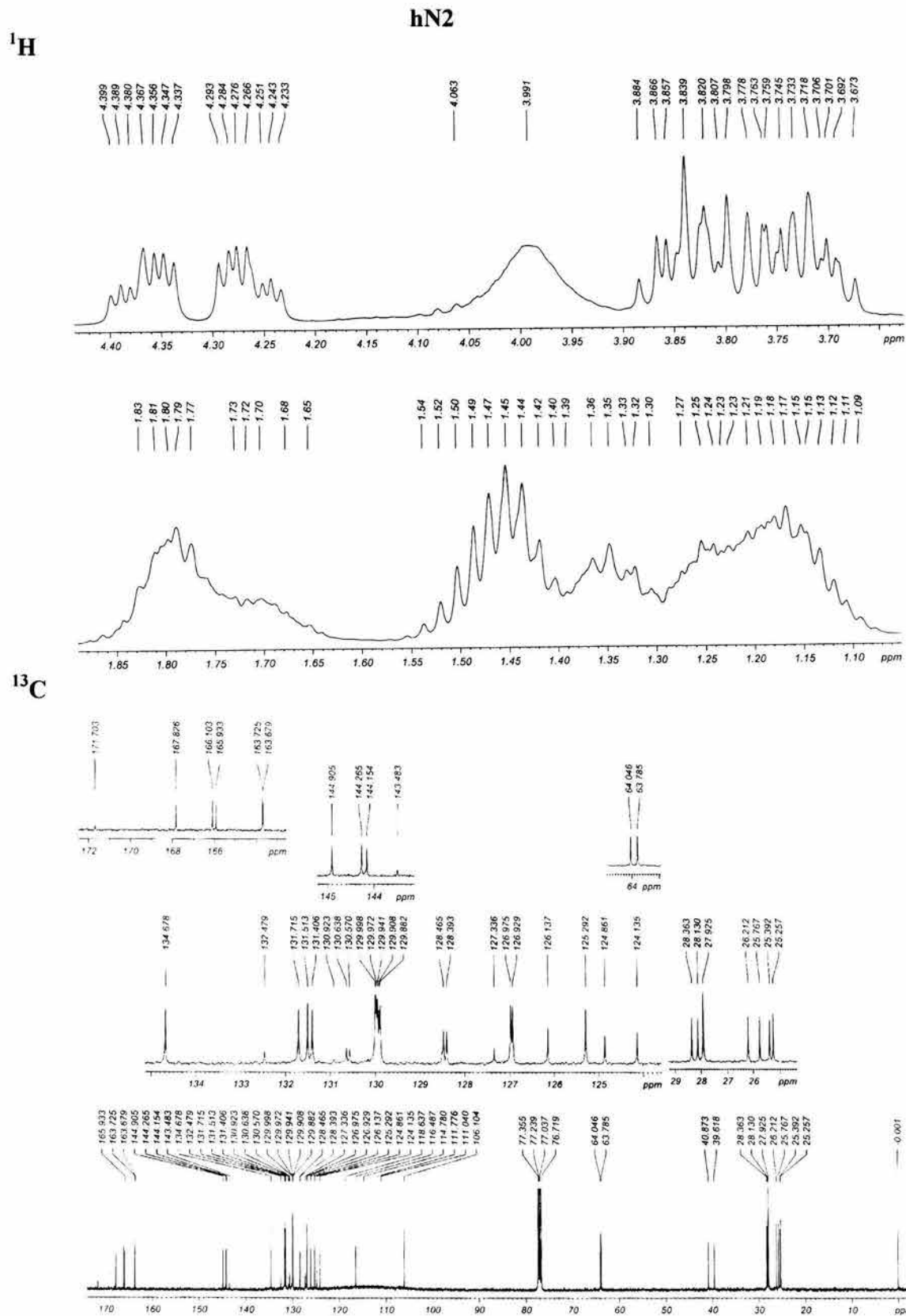
<sup>1</sup>H

hN1

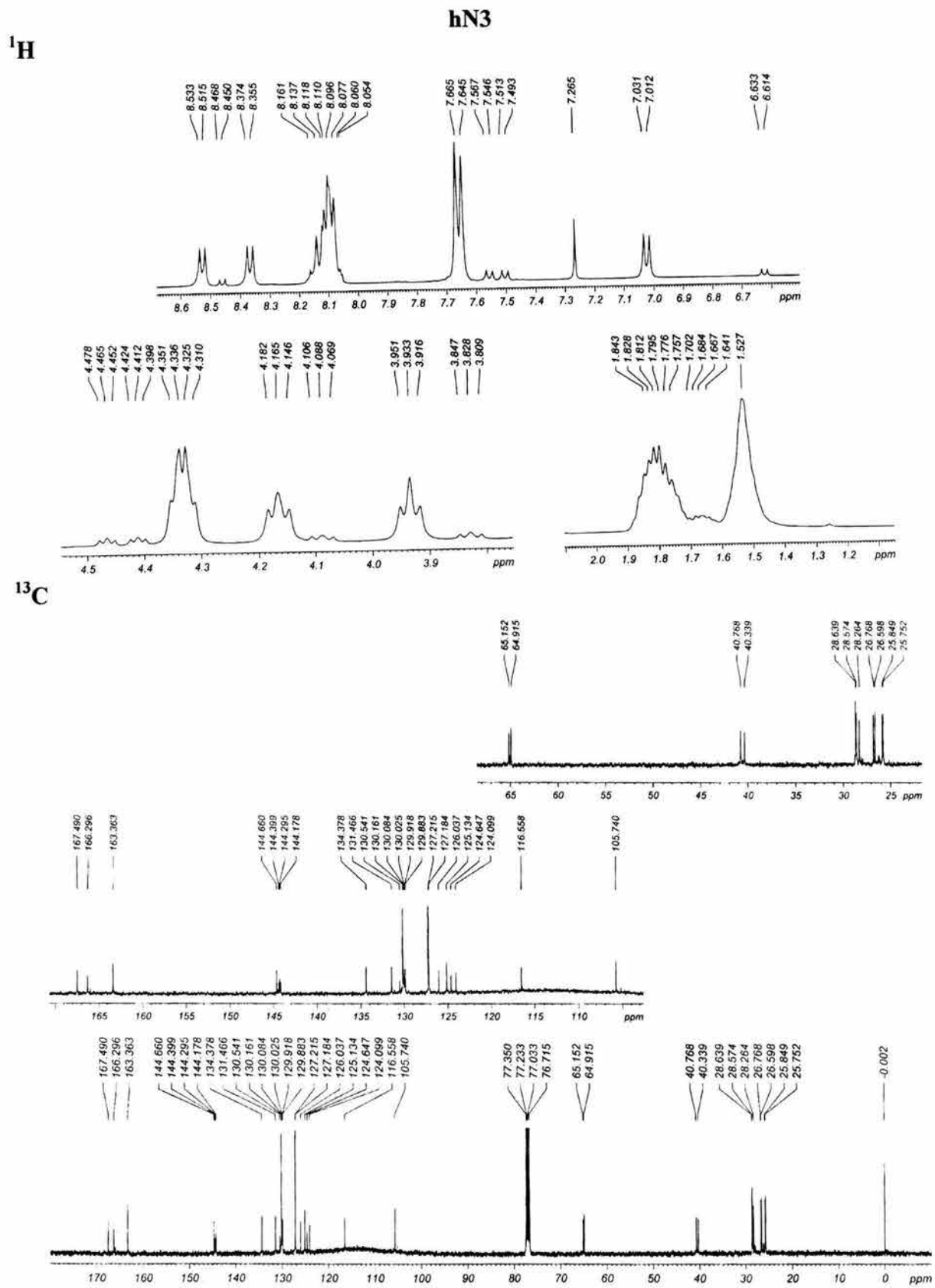


<sup>13</sup>C

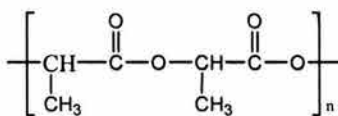




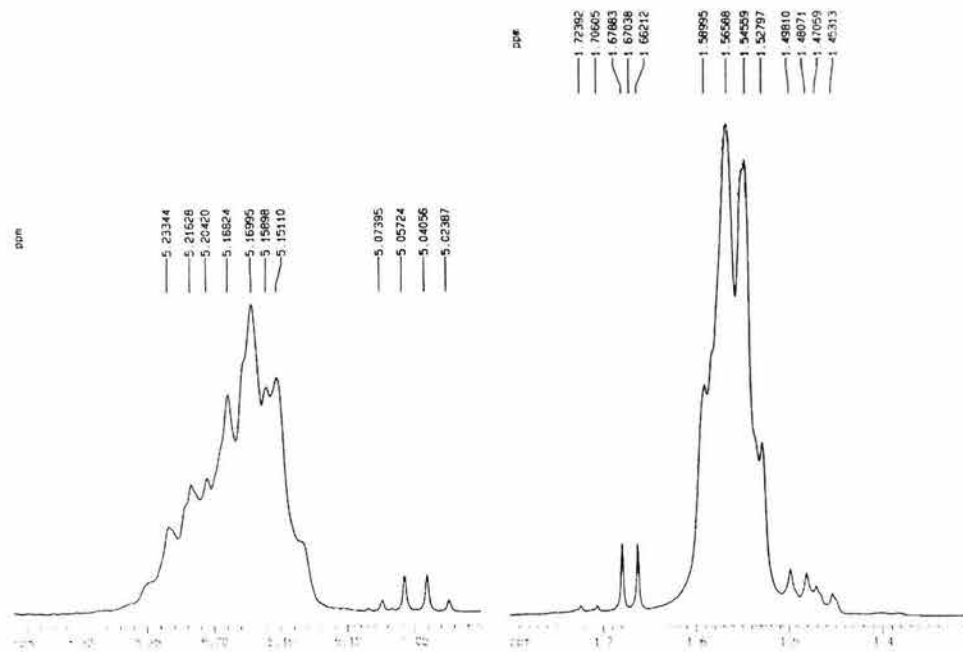




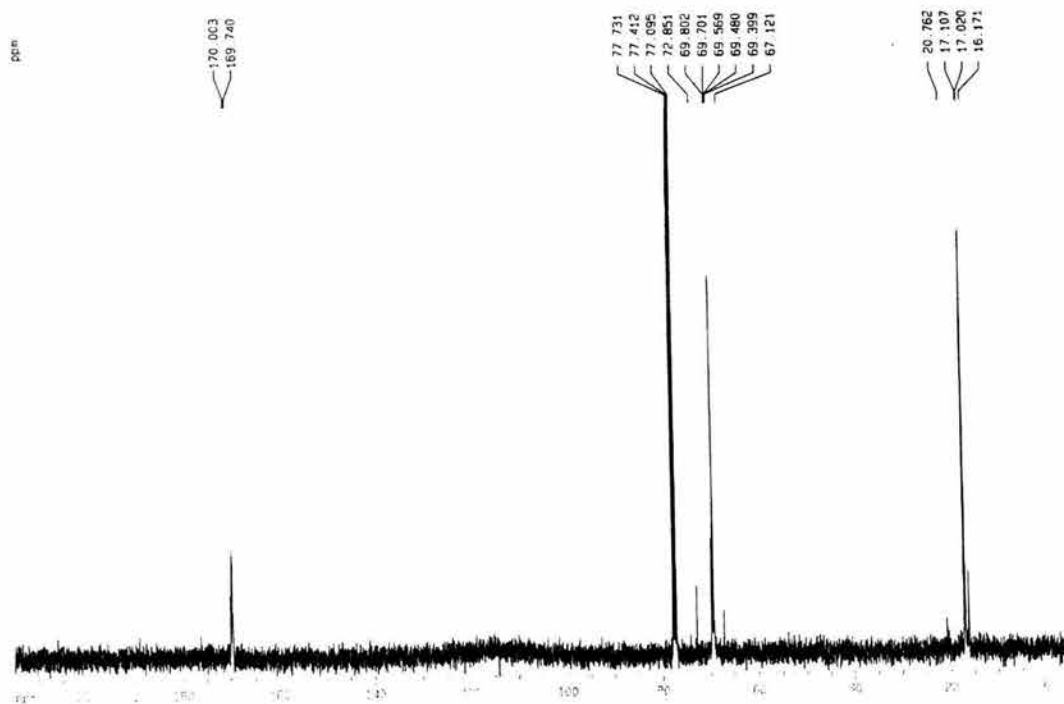
**hN4**



**<sup>1</sup>H**



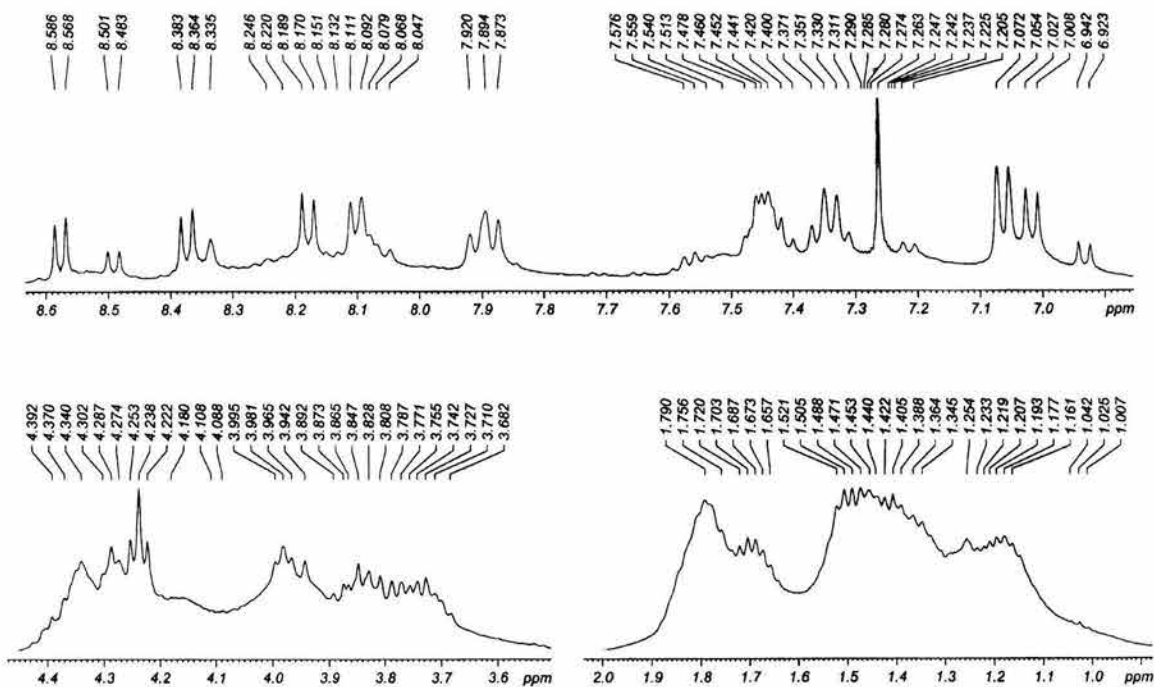
**<sup>13</sup>C**



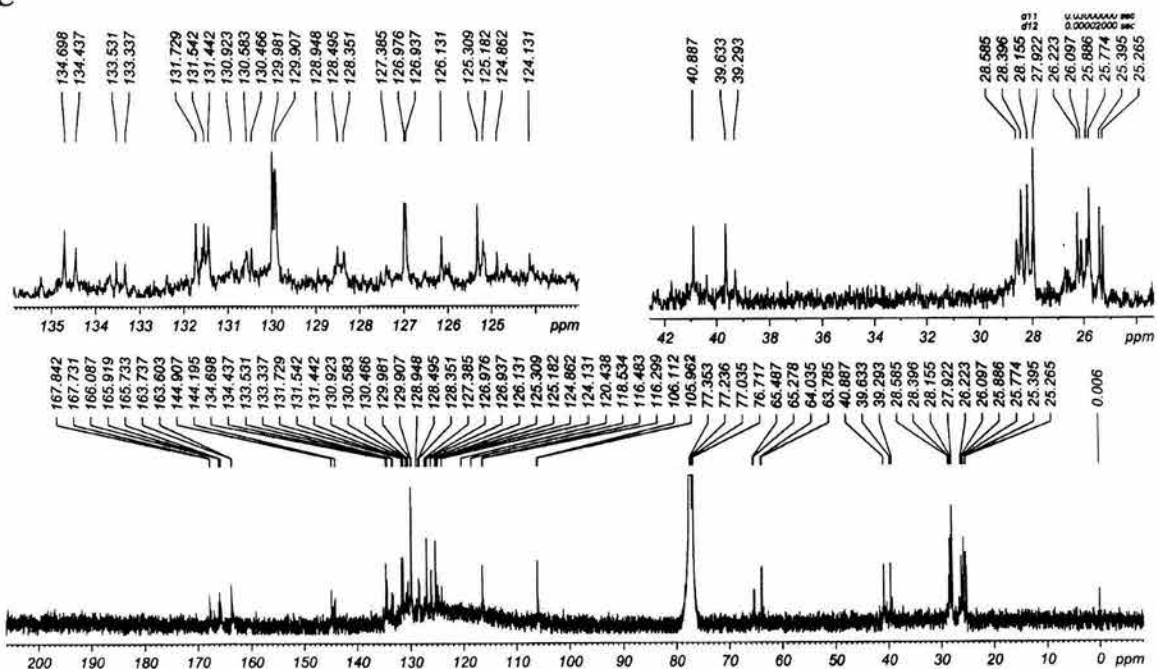
Copolimeros

N1-N2  
50-50%

<sup>1</sup>H

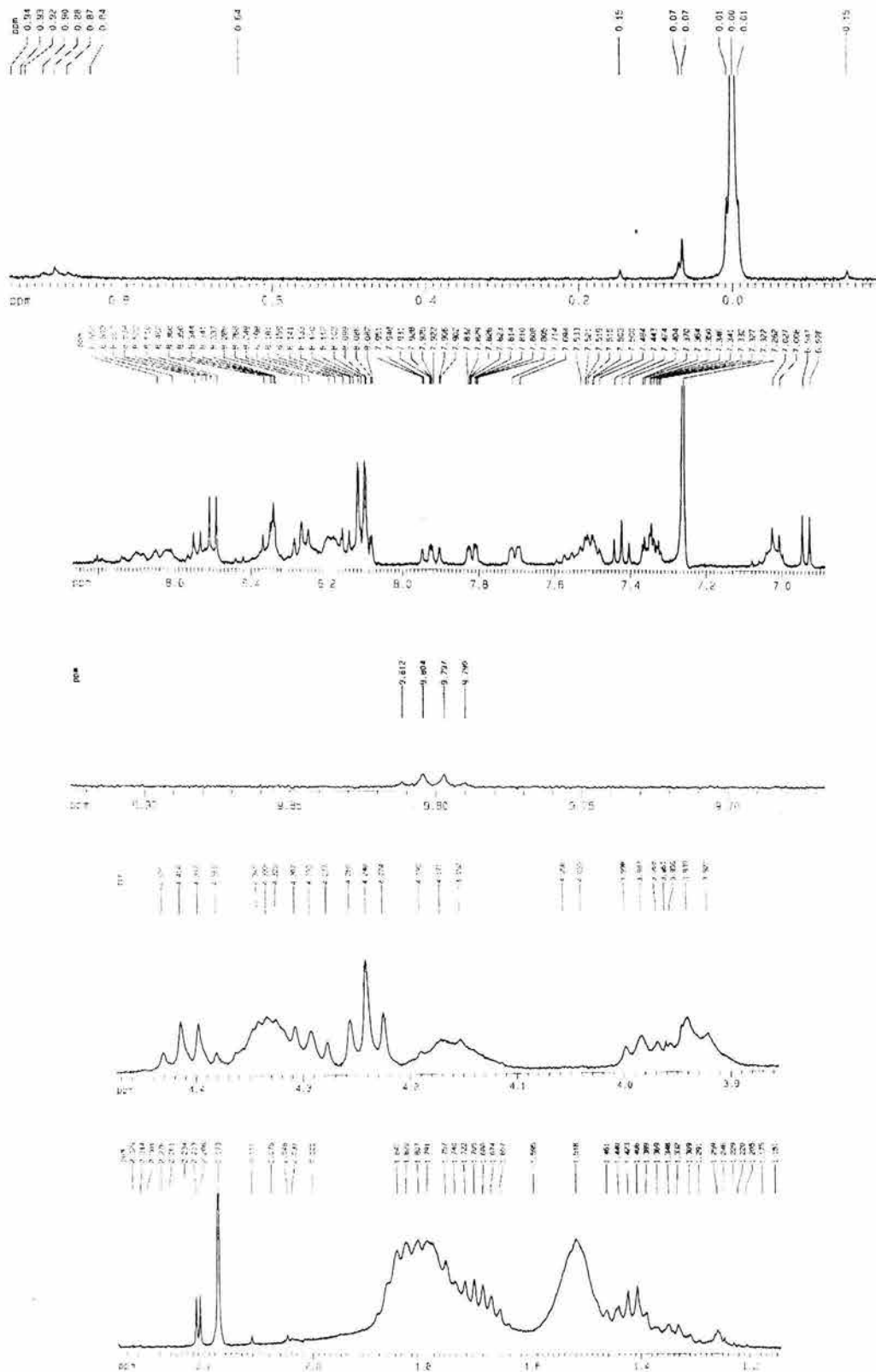


<sup>13</sup>C

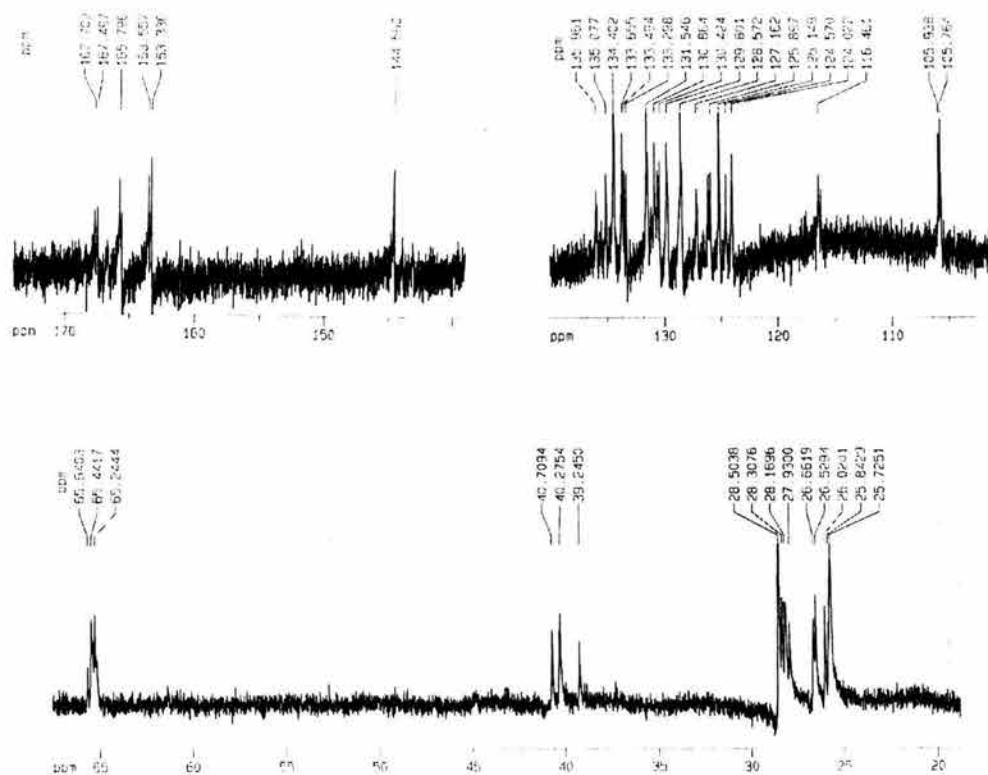


<sup>1</sup>H

25-75%

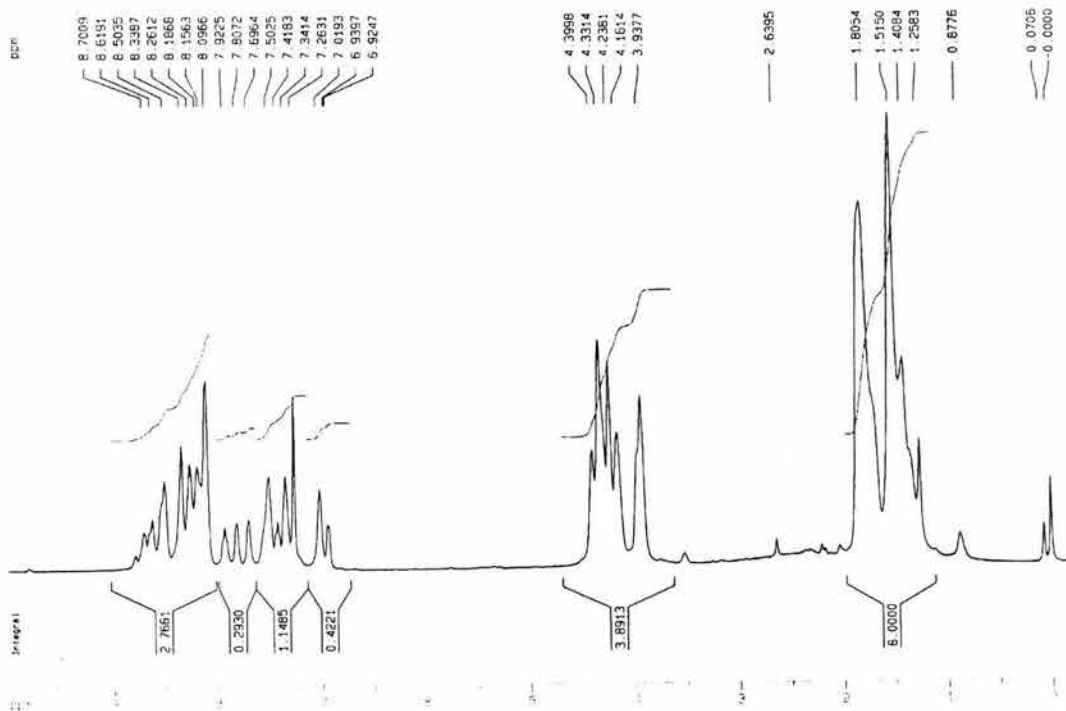


<sup>13</sup>C



75-25%

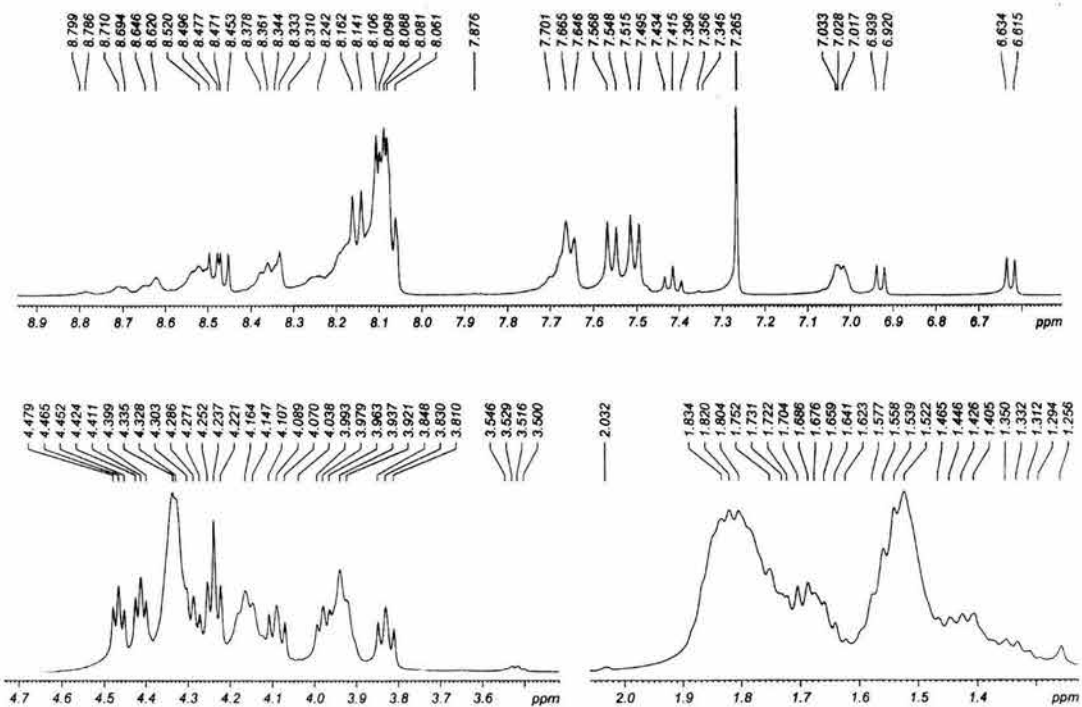
<sup>1</sup>H



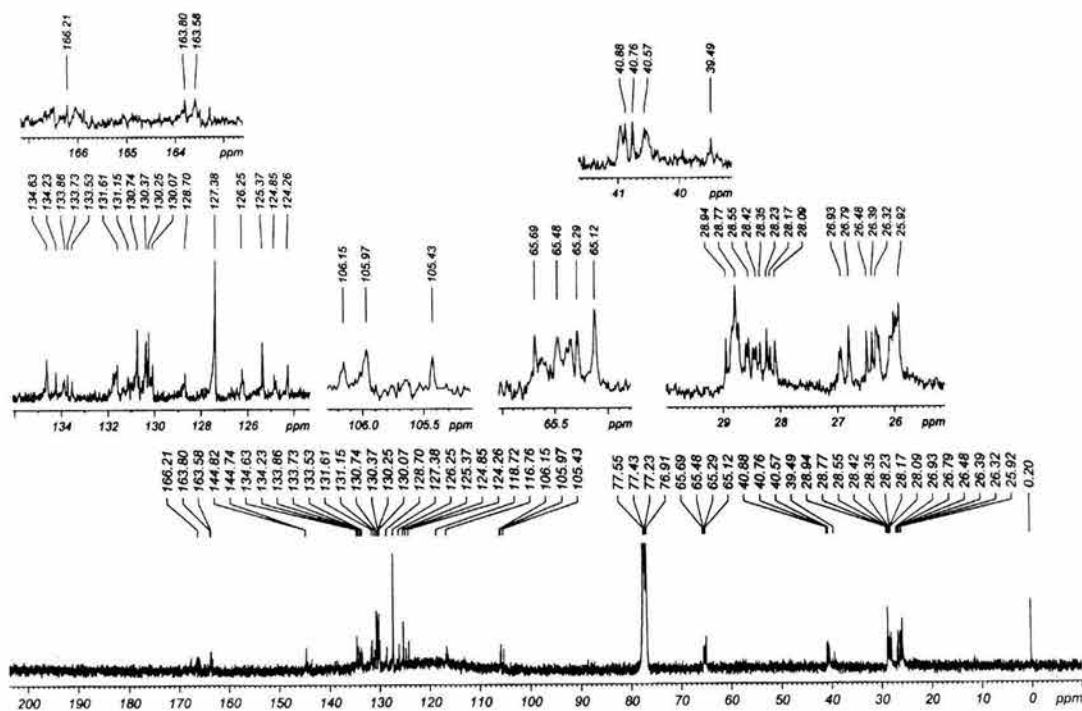
N1-N3

50-50%

<sup>1</sup>H

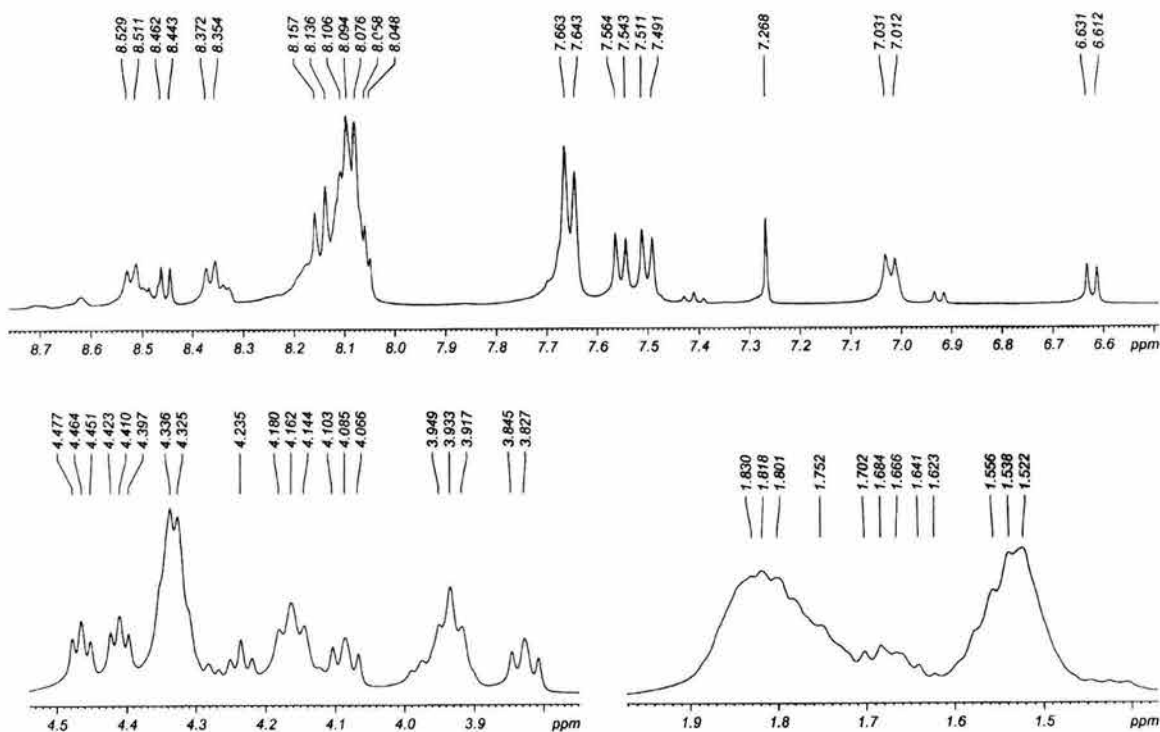


<sup>13</sup>C

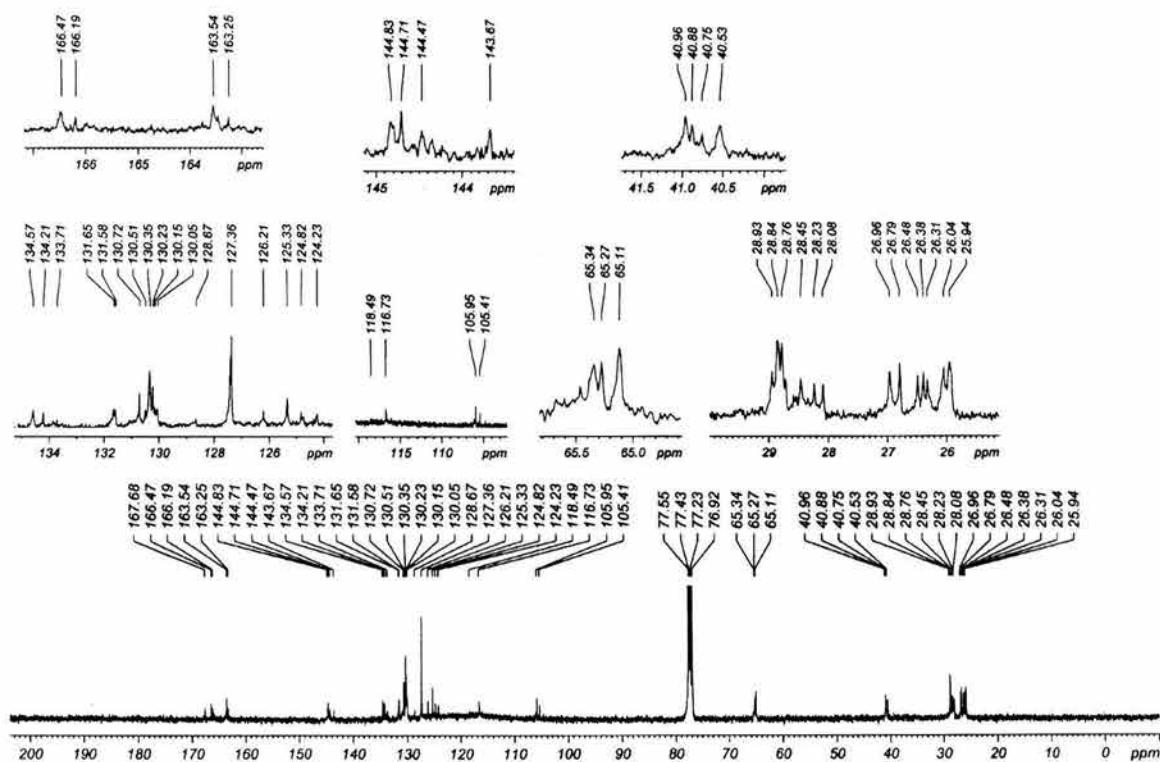


25-75%

<sup>1</sup>H

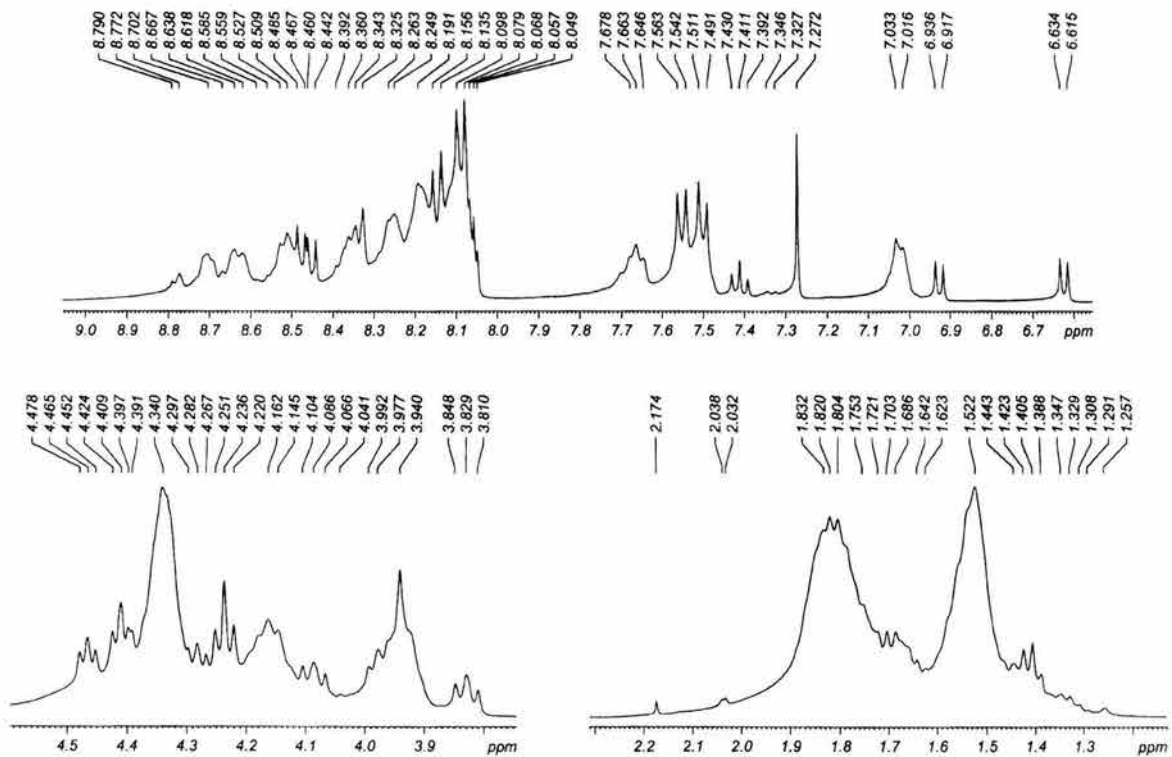


<sup>13</sup>C

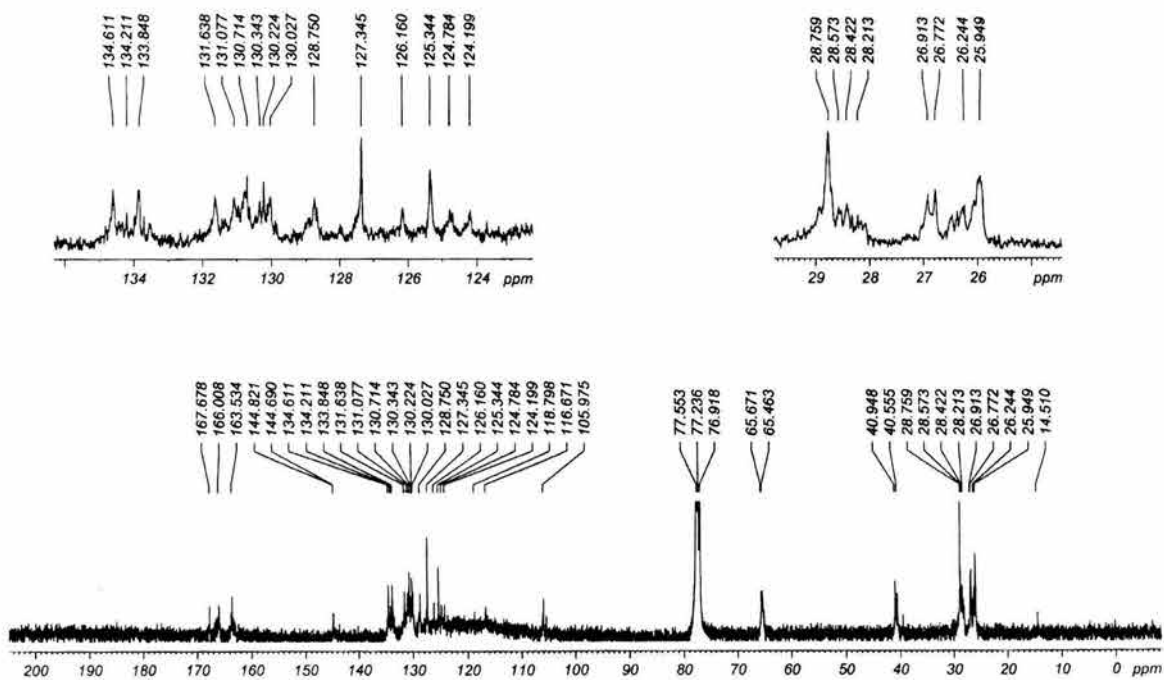


75-25%

<sup>1</sup>H



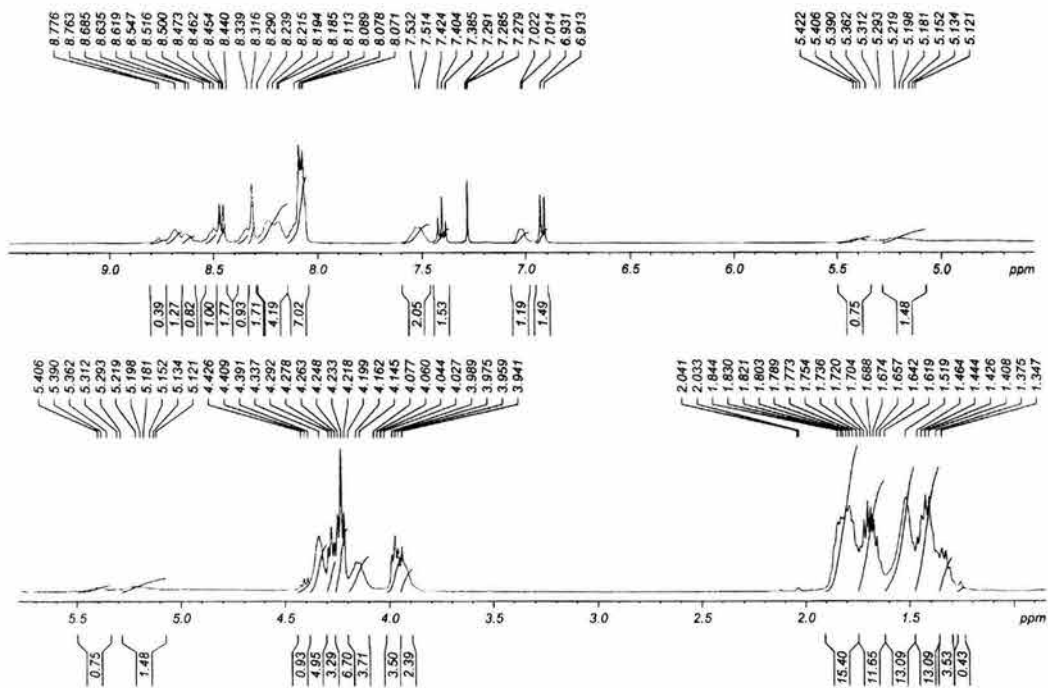
<sup>13</sup>C



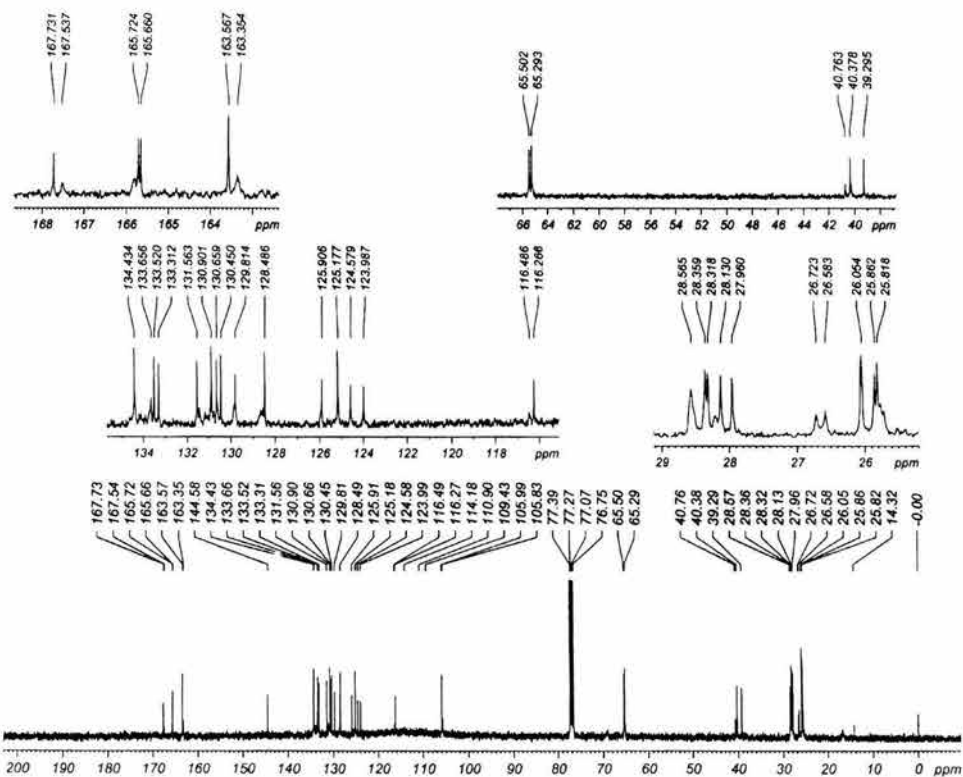


N1-N4  
50-50%

<sup>1</sup>H

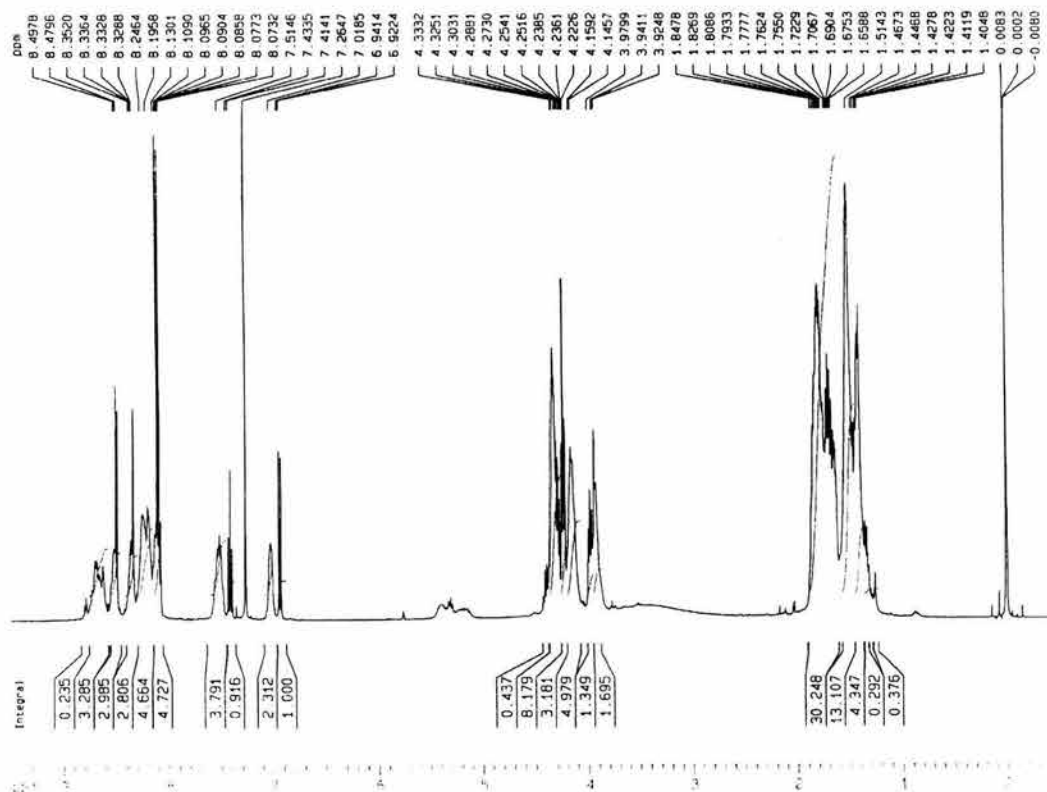


<sup>13</sup>C



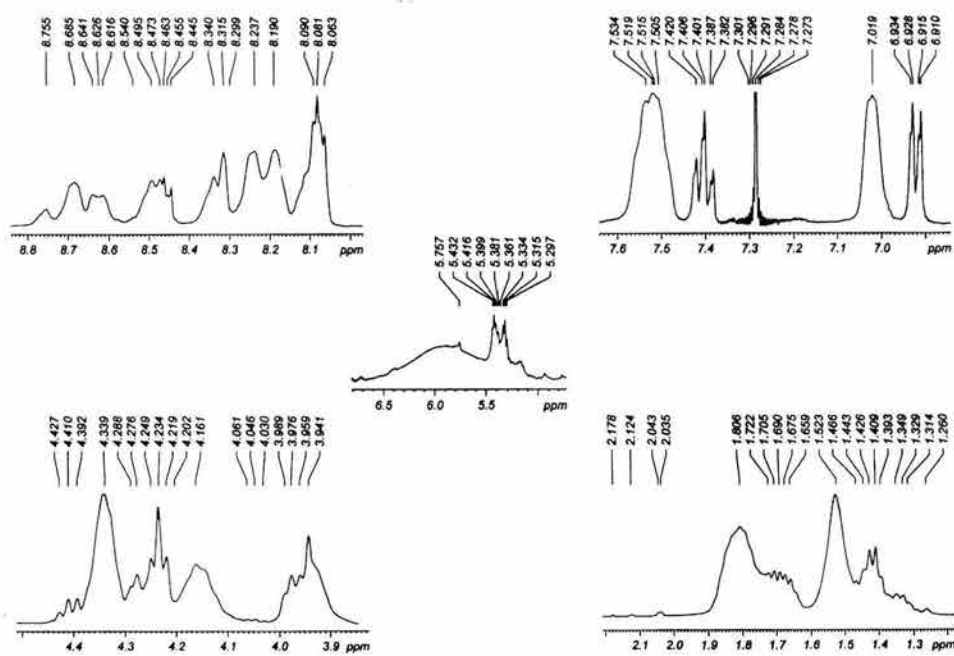
<sup>1</sup>H

25-75%

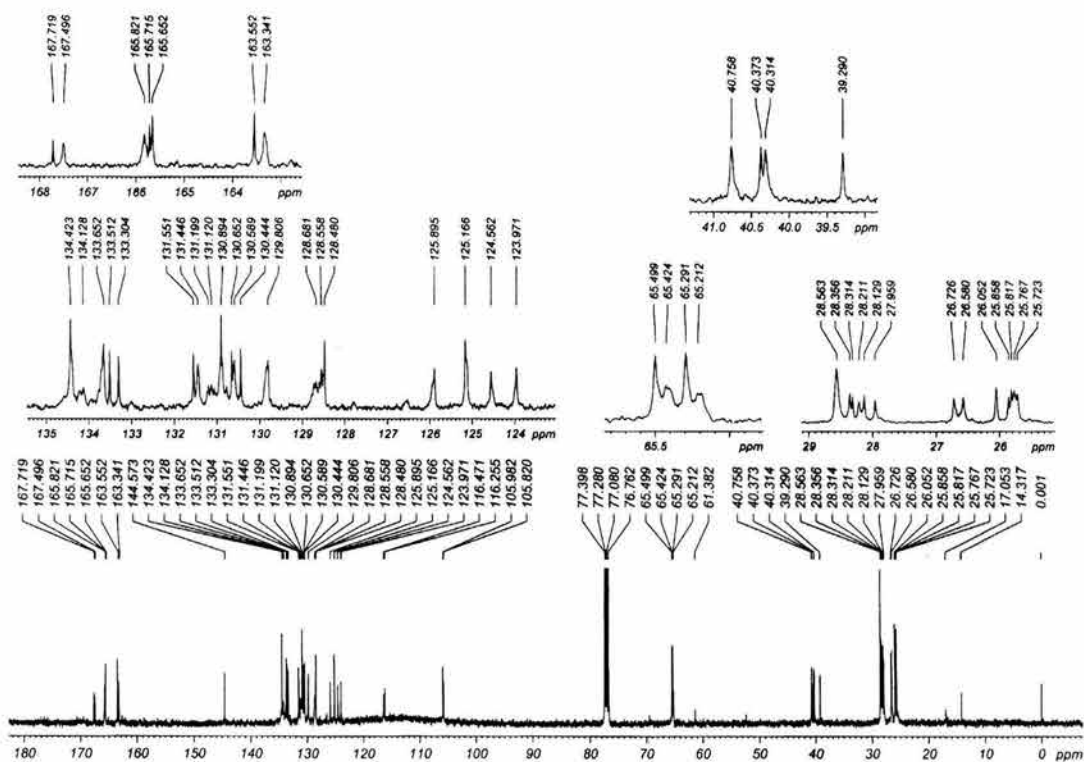


<sup>1</sup>H

75-25%



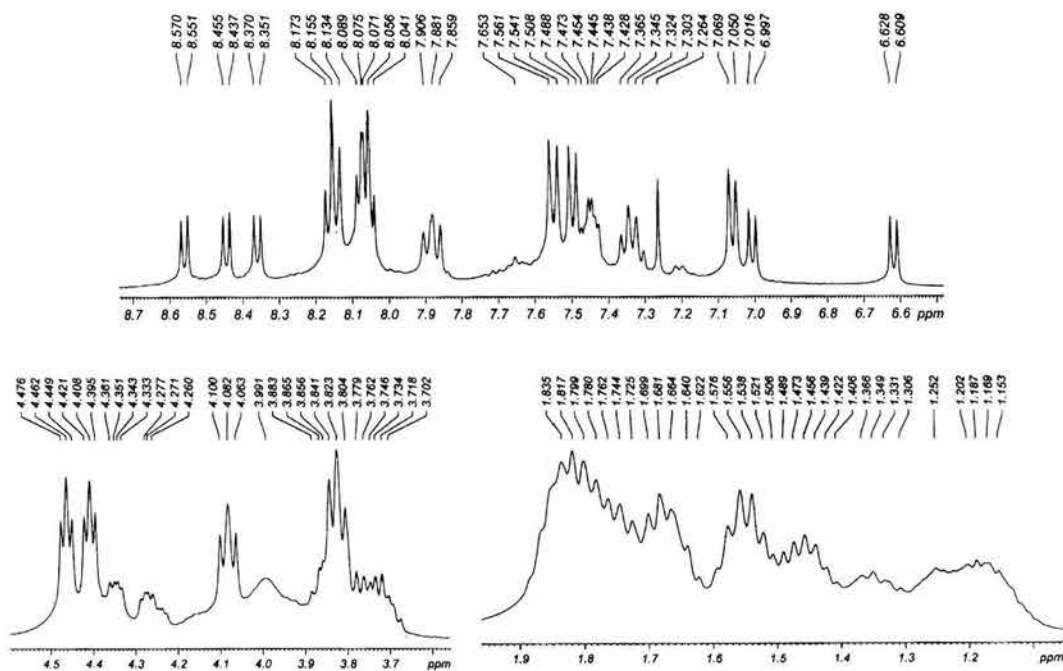
<sup>13</sup>C



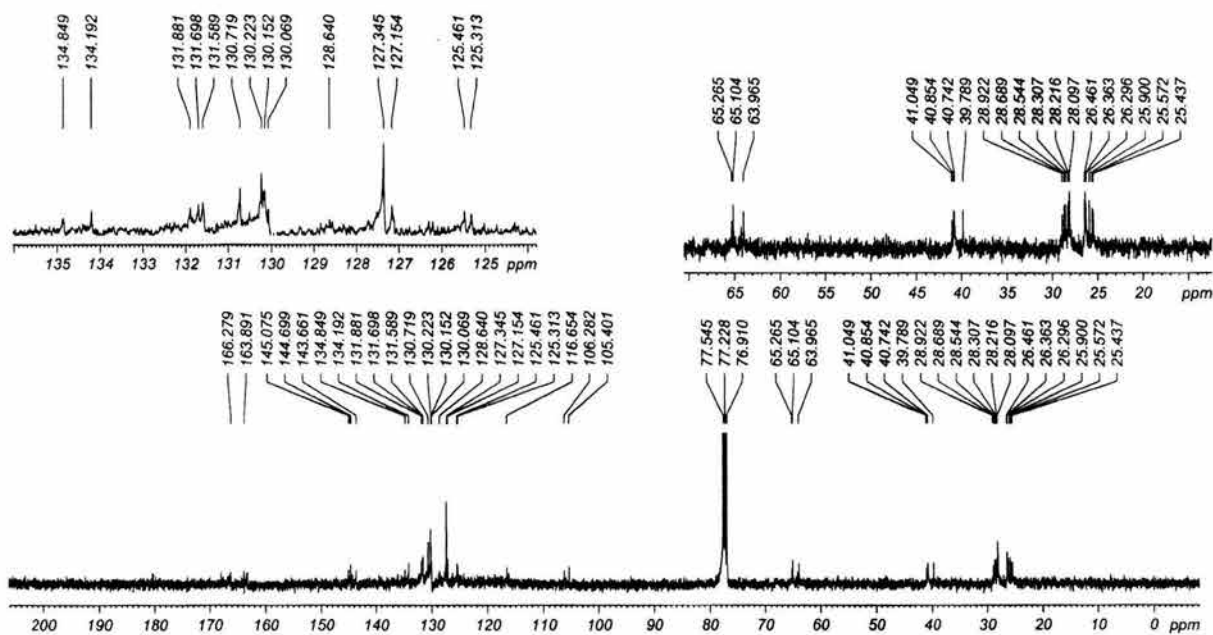
N2-N3

50-50%

<sup>1</sup>H

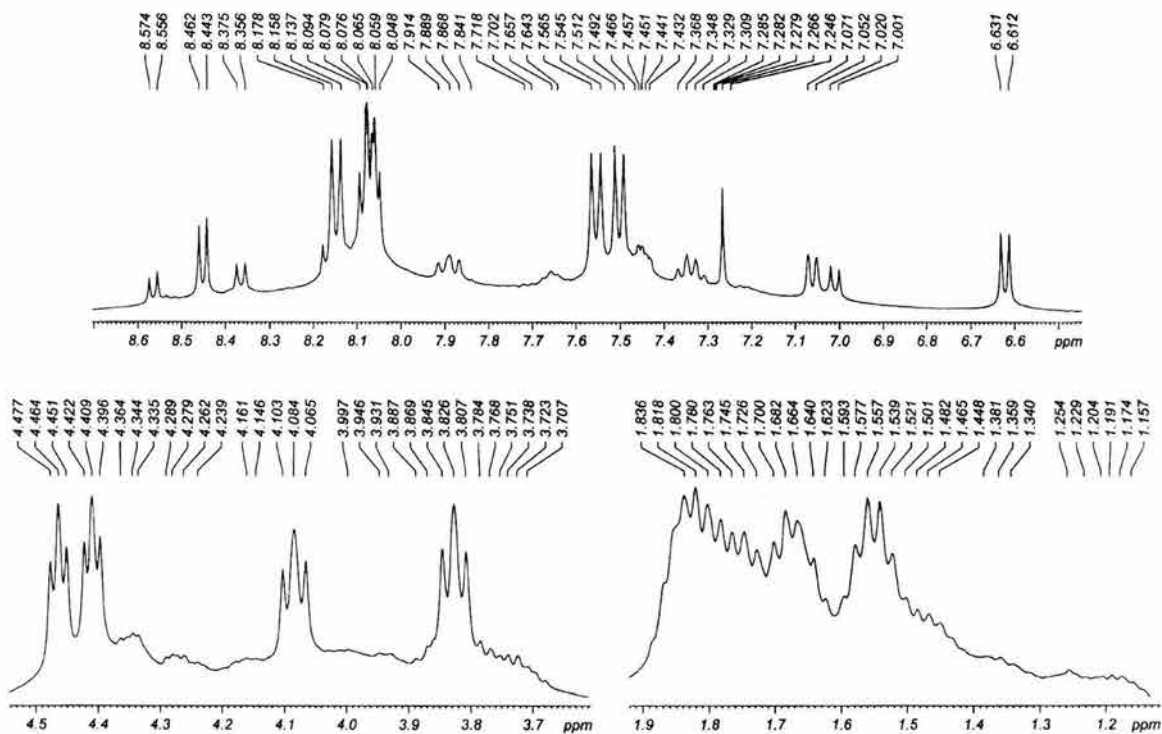


<sup>13</sup>C

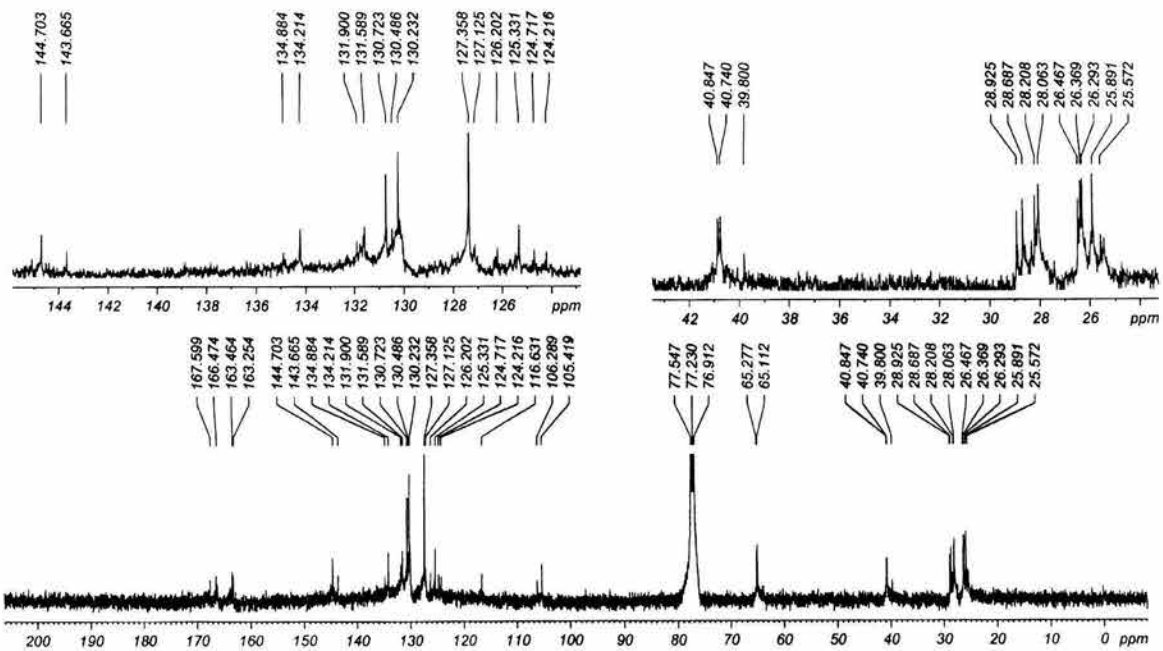


25-75%

<sup>1</sup>H

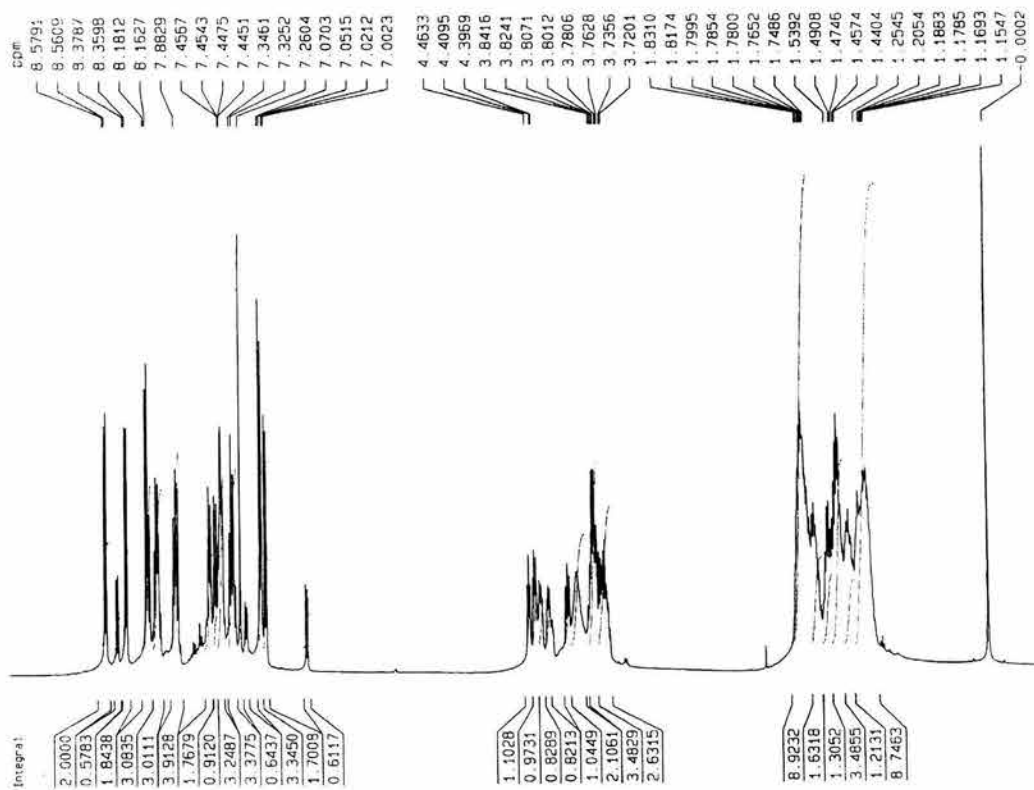


<sup>13</sup>C

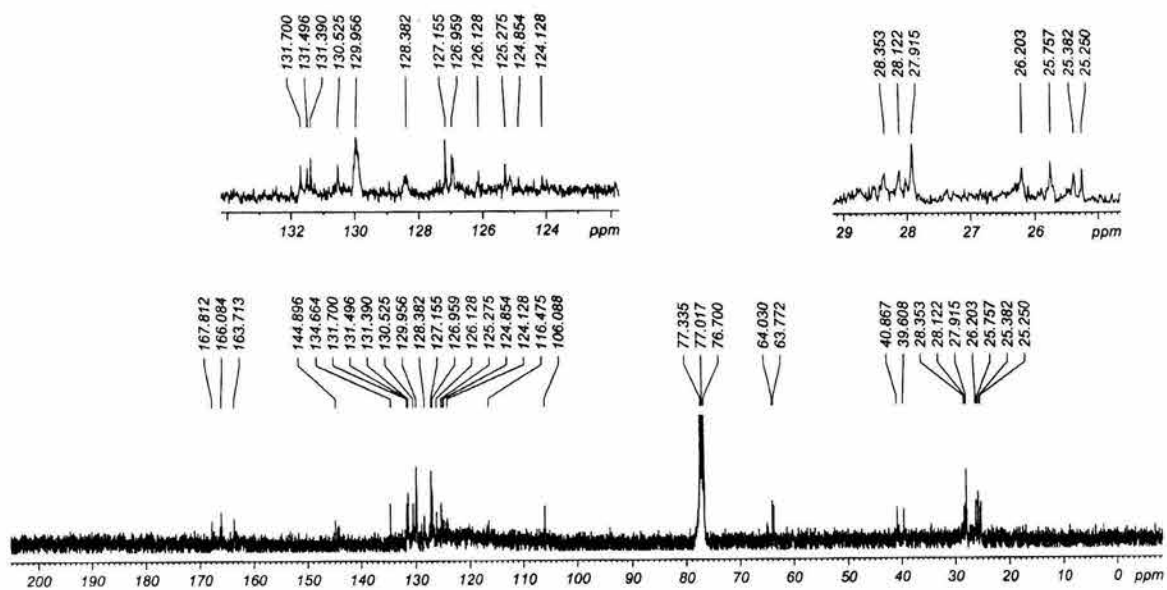


75-25%

<sup>1</sup>H

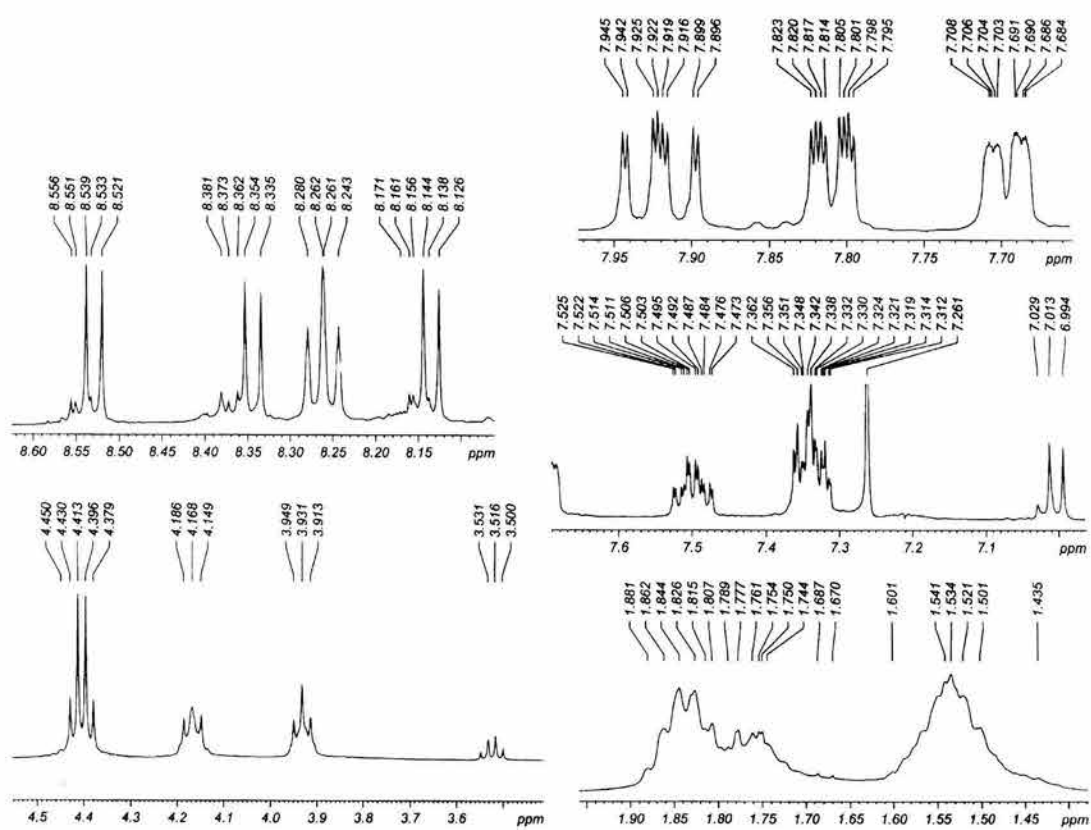


<sup>13</sup>C

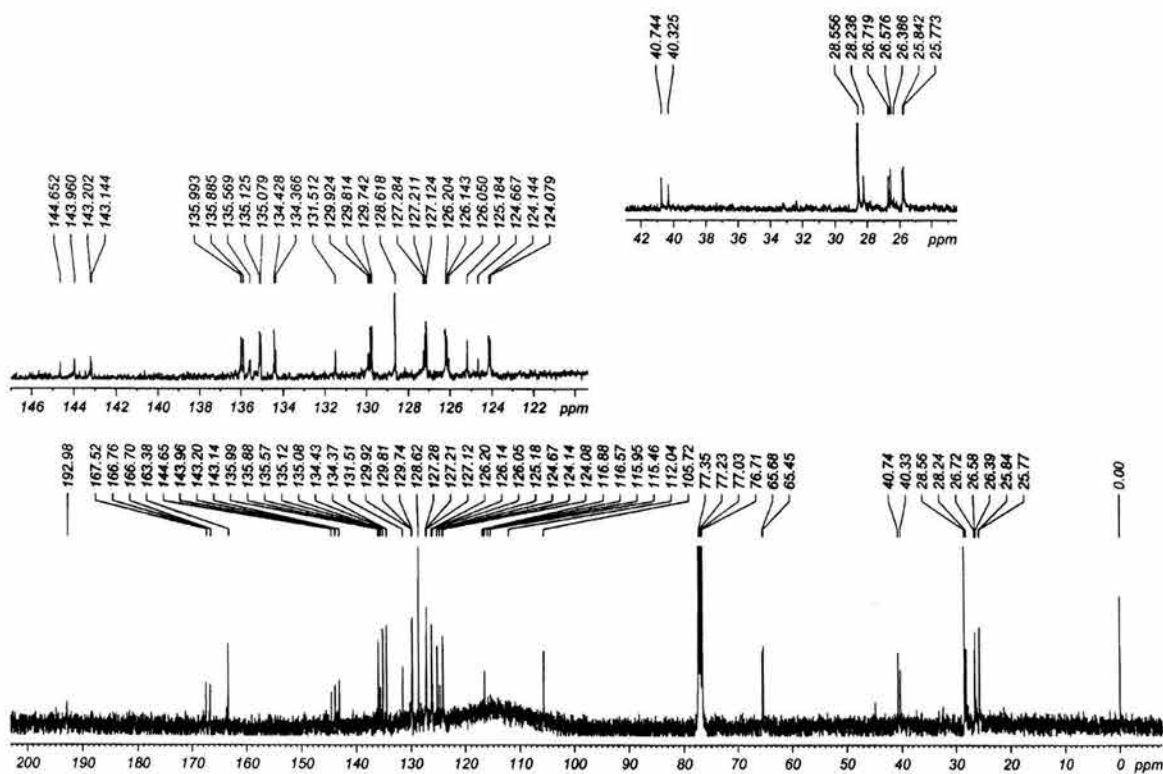


**N2-N4**  
**50-50%**

<sup>1</sup>H

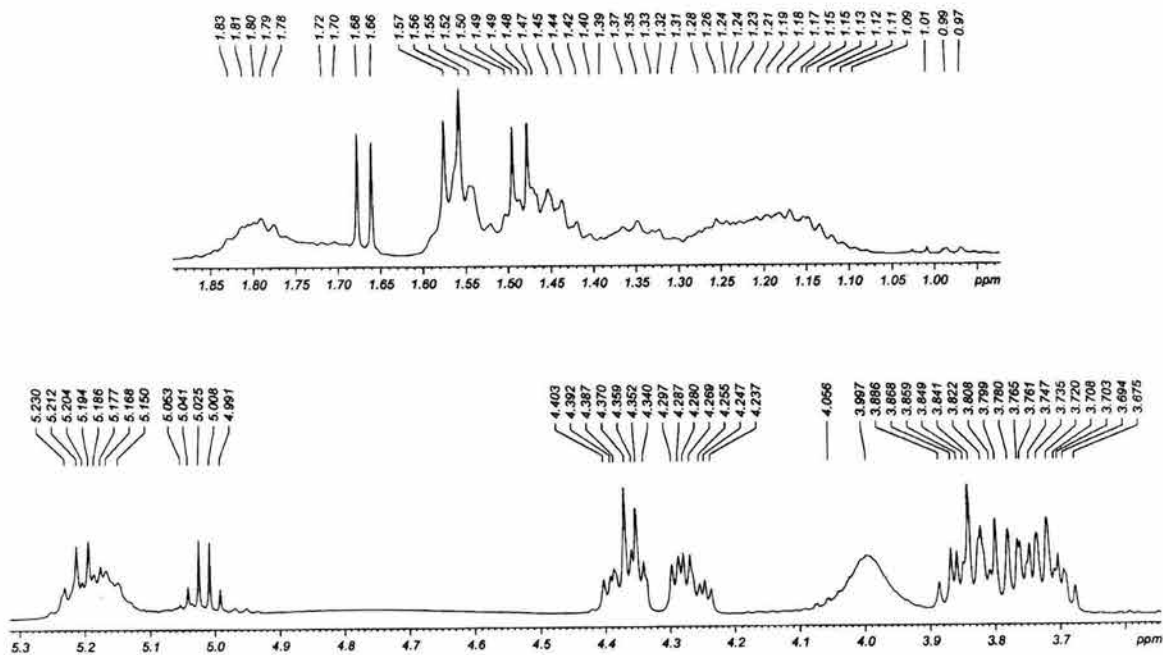


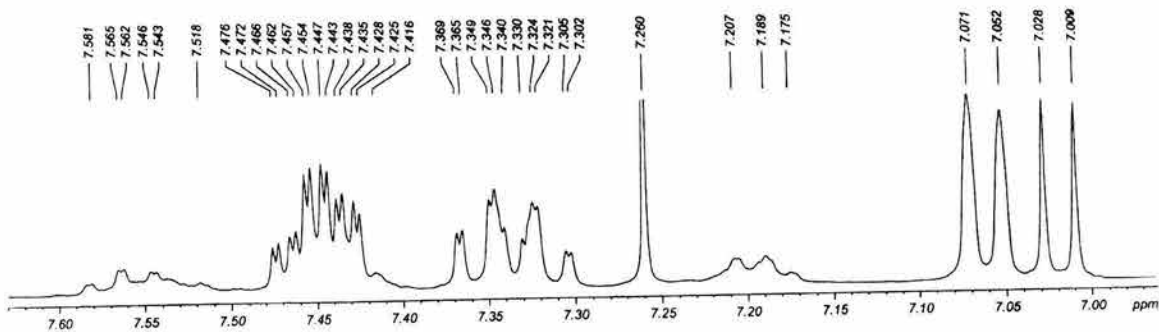
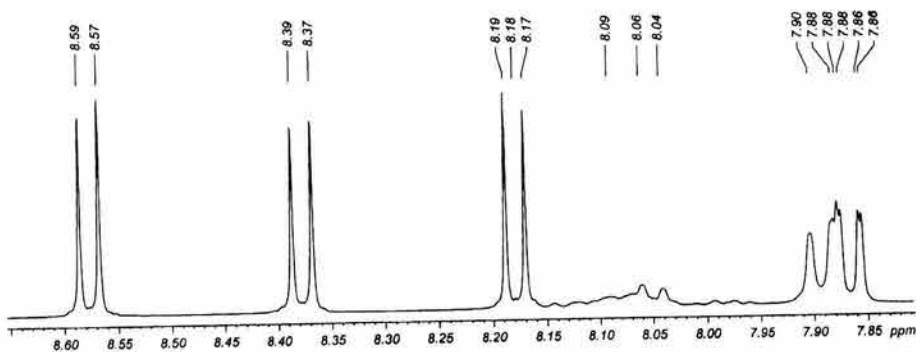
<sup>13</sup>C



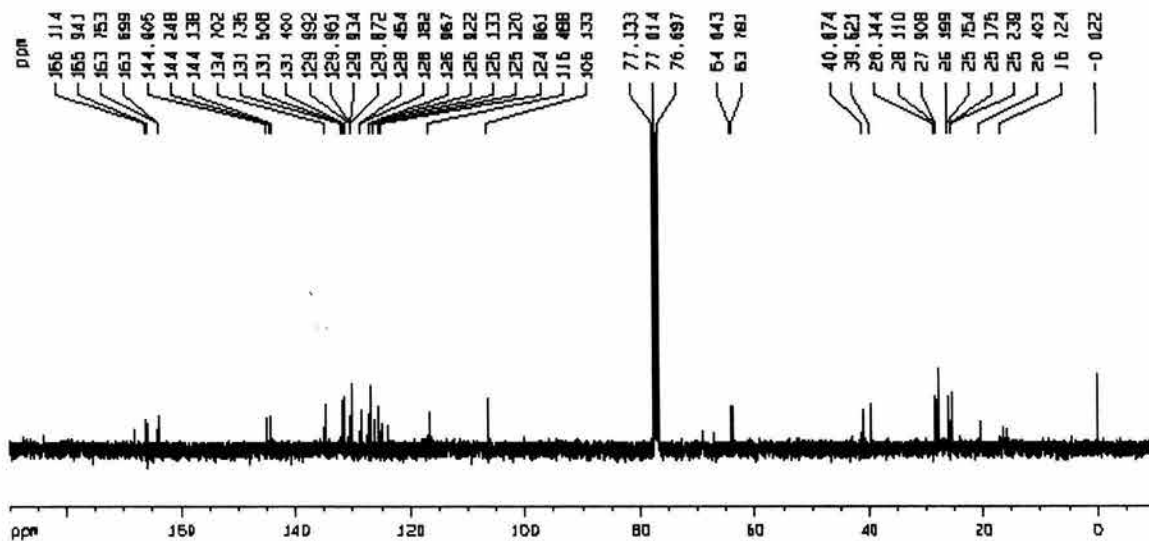
25-75%

<sup>1</sup>H



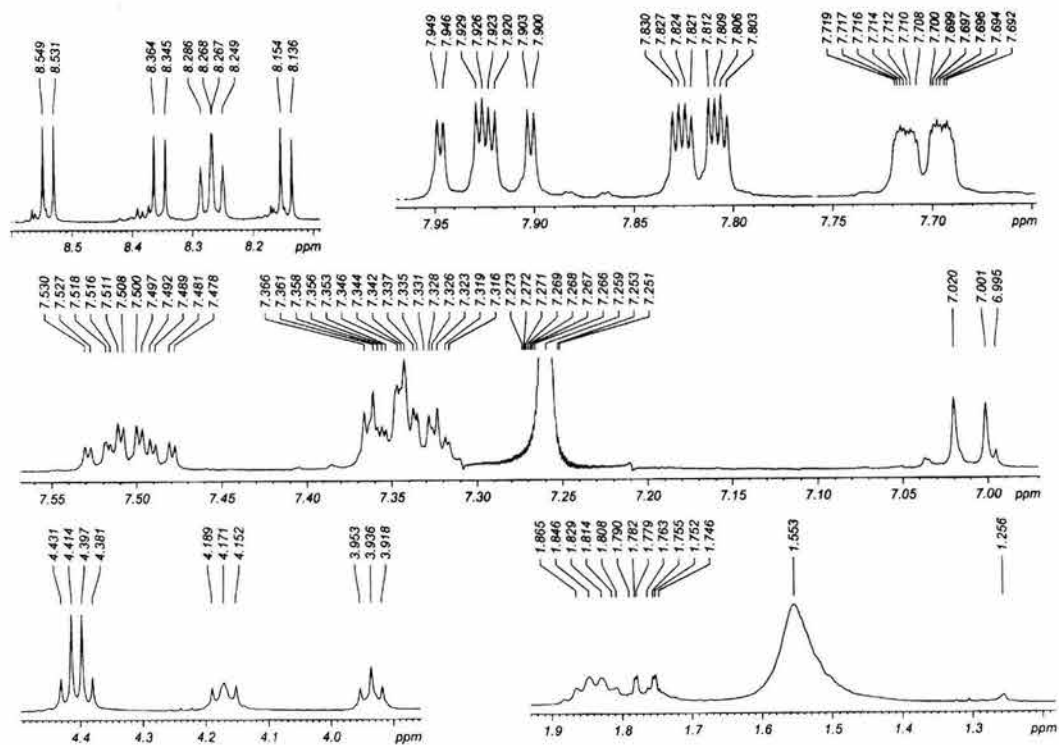
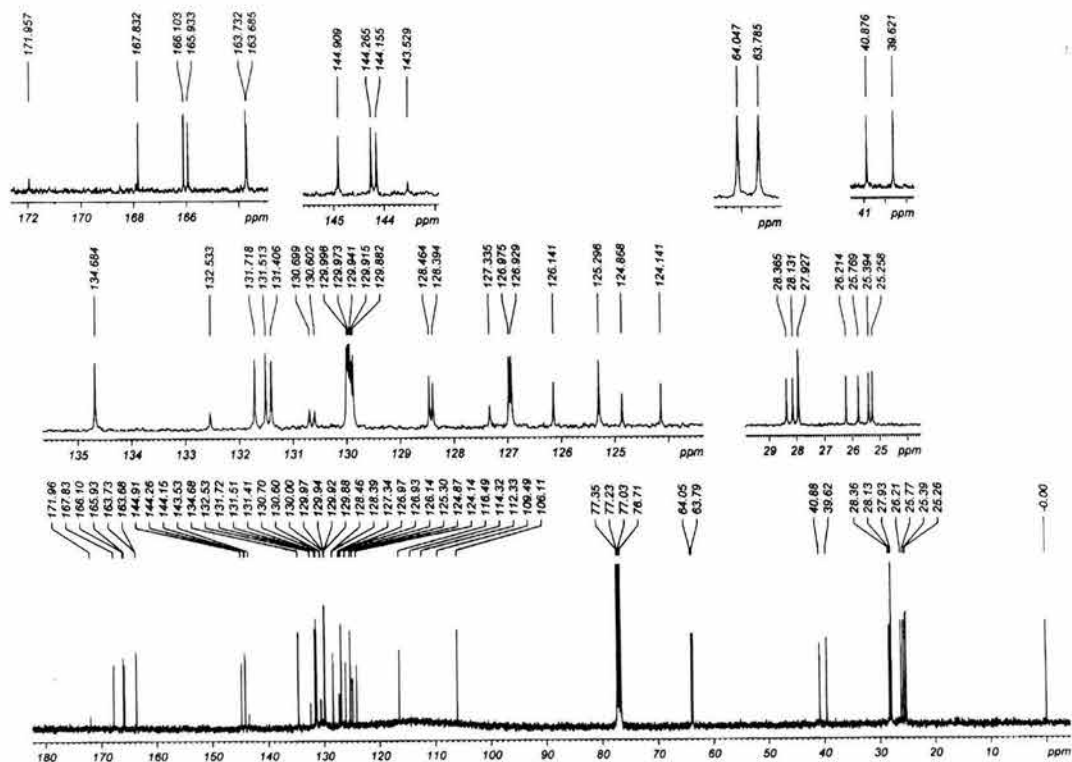


<sup>13</sup>C



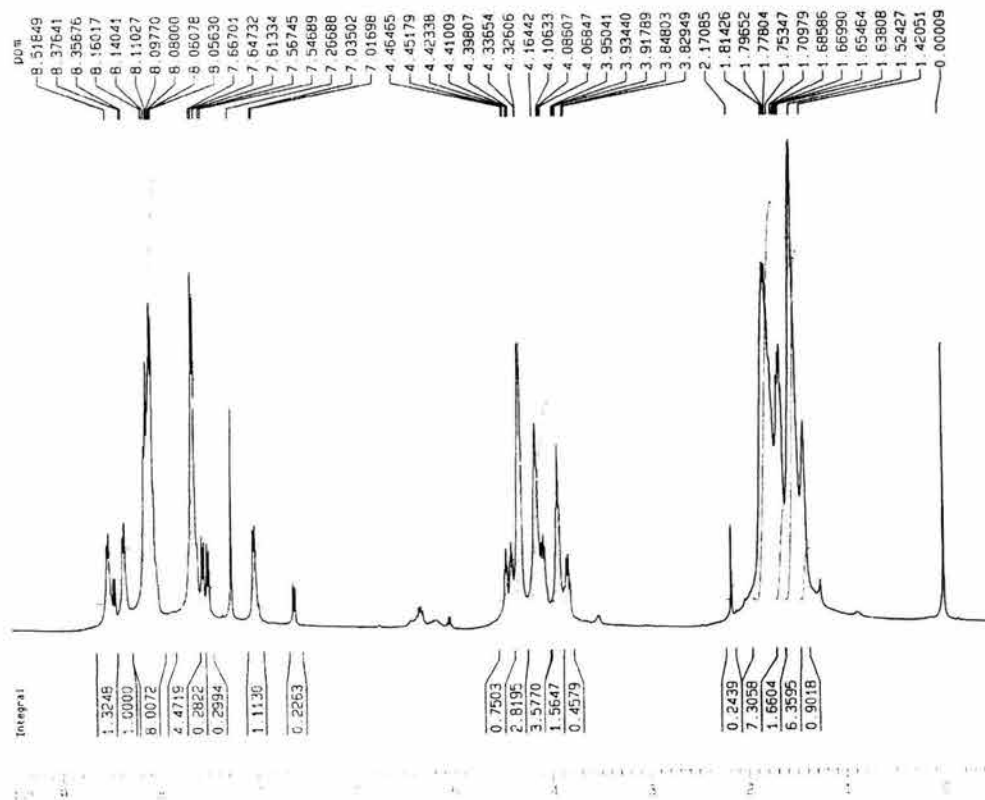


75-25%

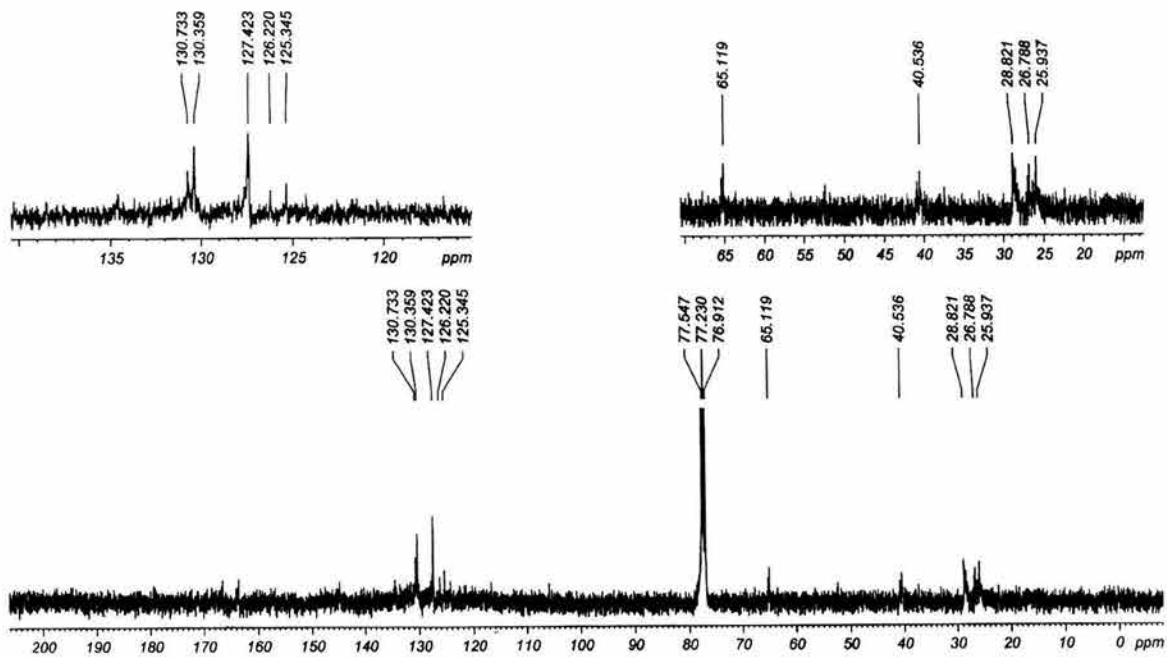
<sup>1</sup>H<sup>13</sup>C

N3-N4  
50-50%

<sup>1</sup>H

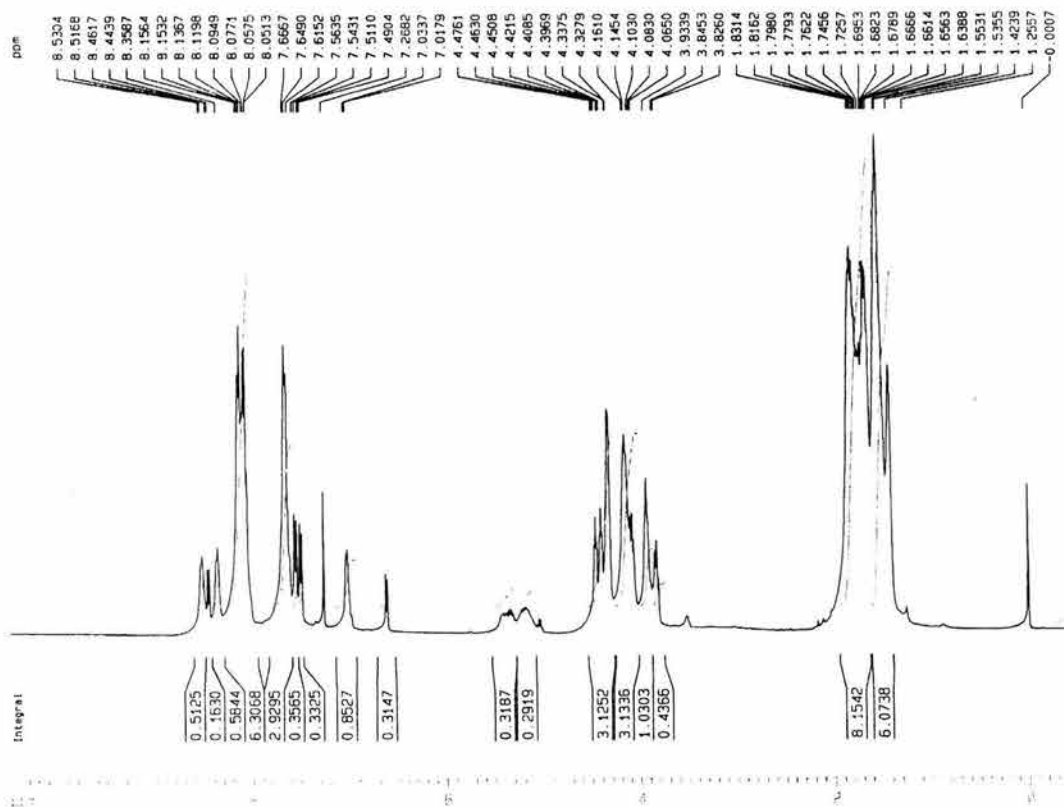


<sup>13</sup>C

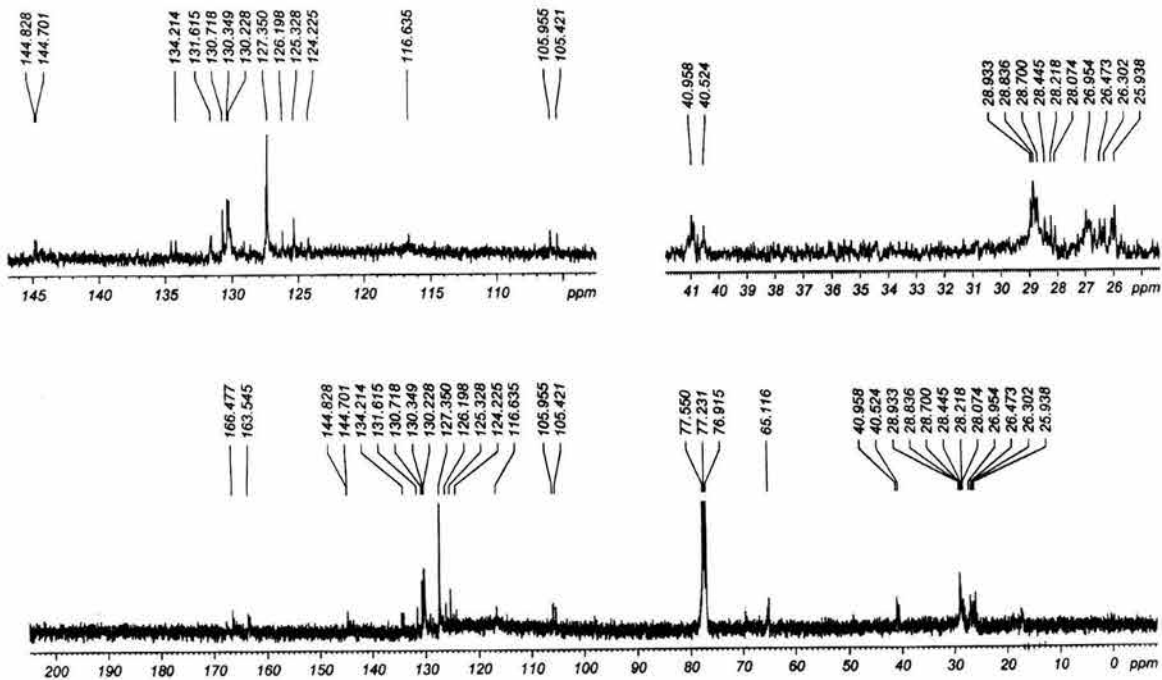


25-75%

<sup>1</sup>H

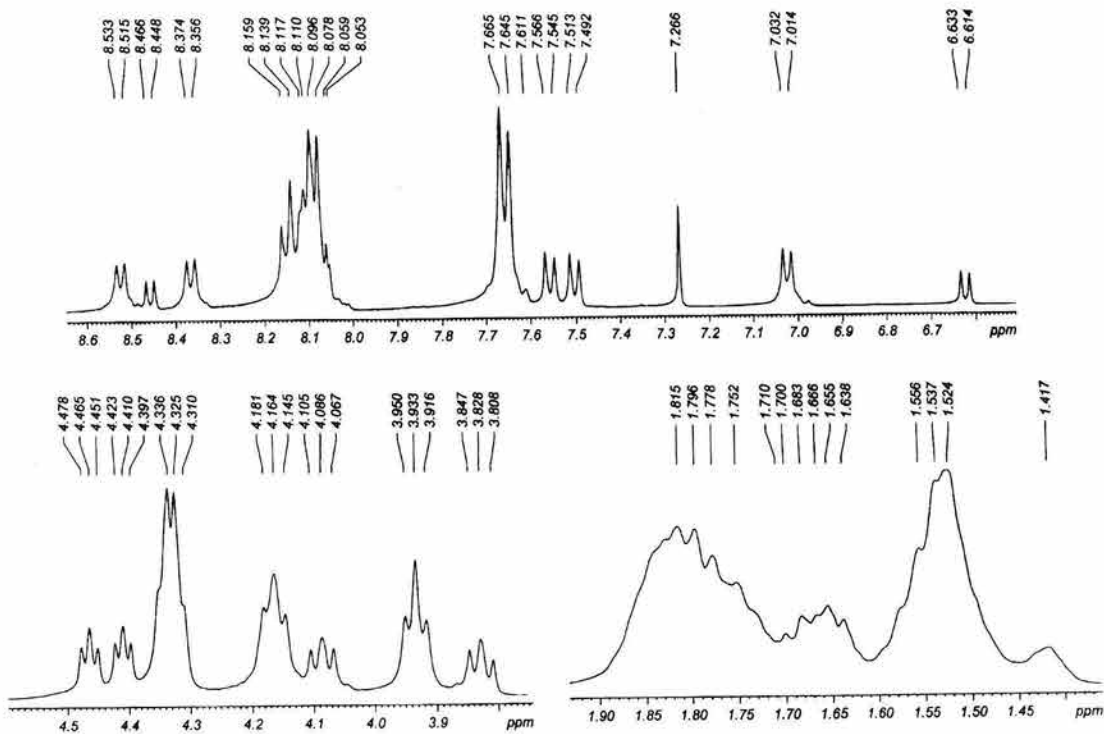


<sup>13</sup>C

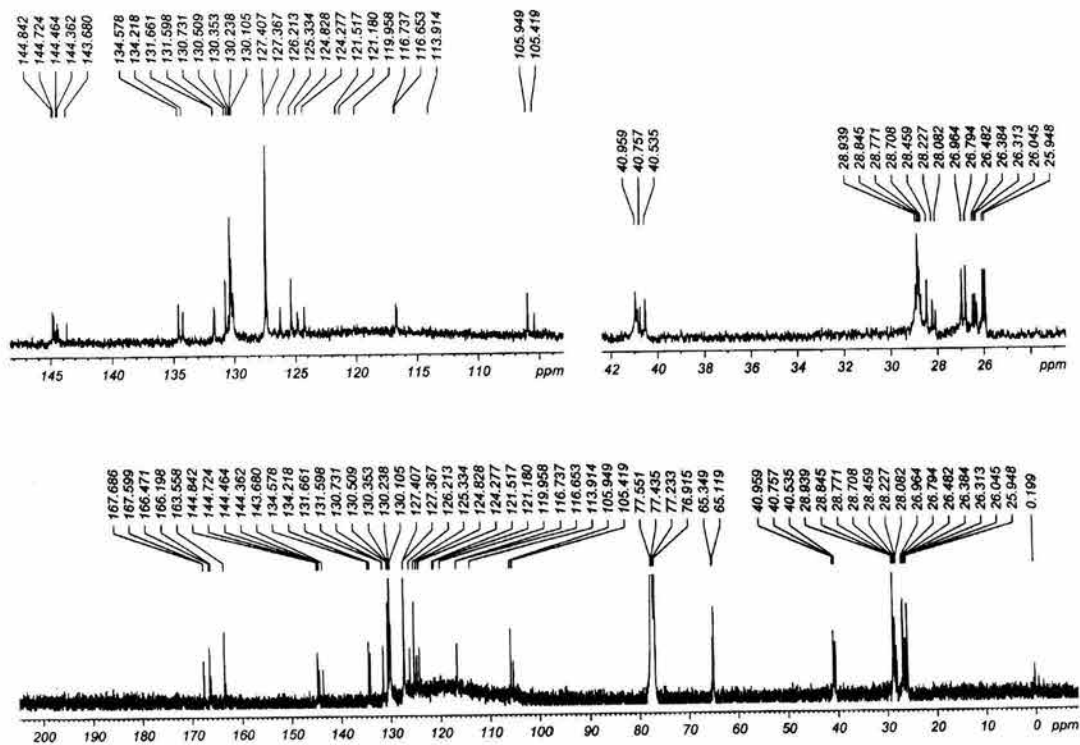


75-25%

<sup>1</sup>H



<sup>13</sup>C



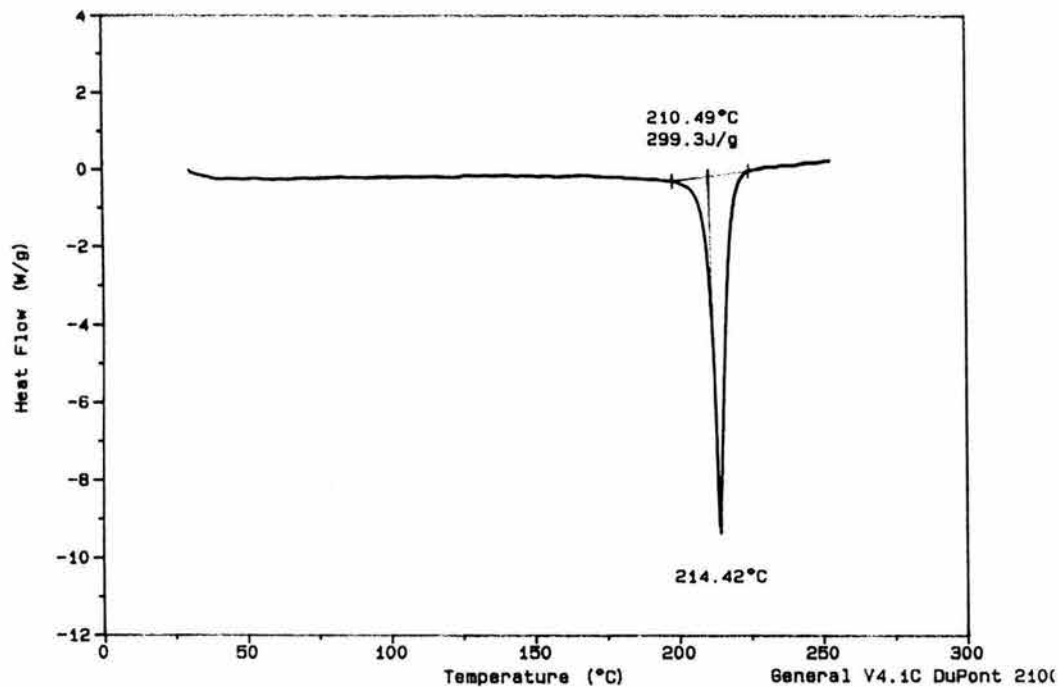
**Anexo II**

**CARACTERIZACIÓN TÉRMICA**

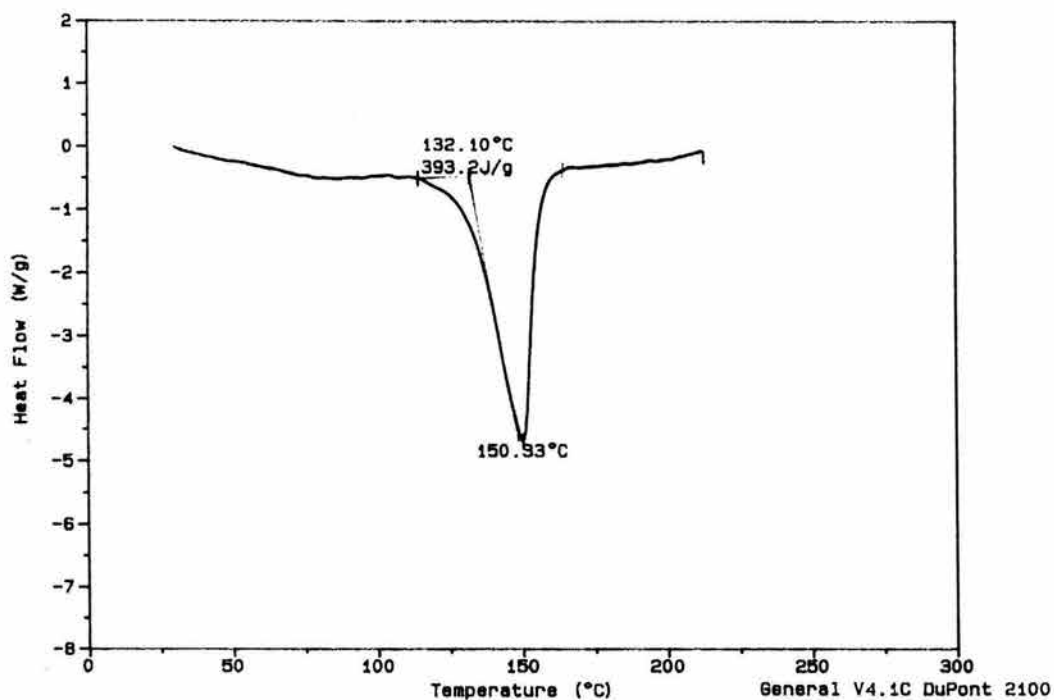
## TERMOGRAMAS

## CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

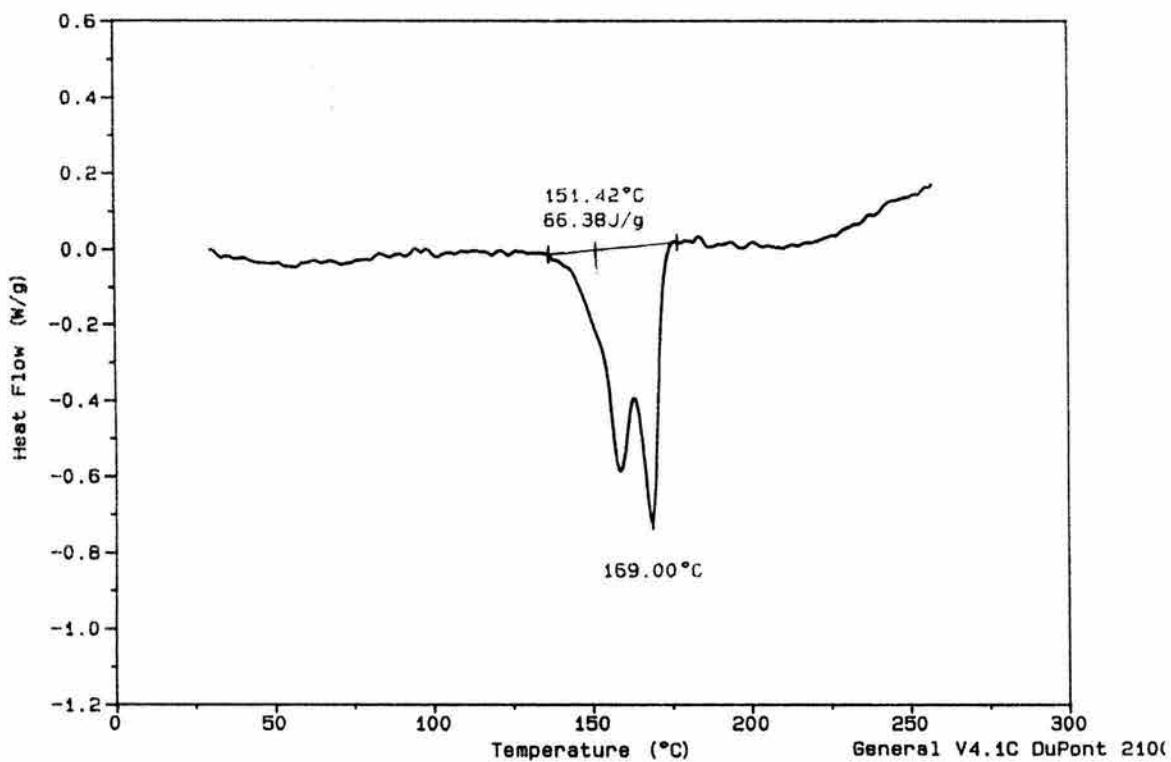
## Bisimida



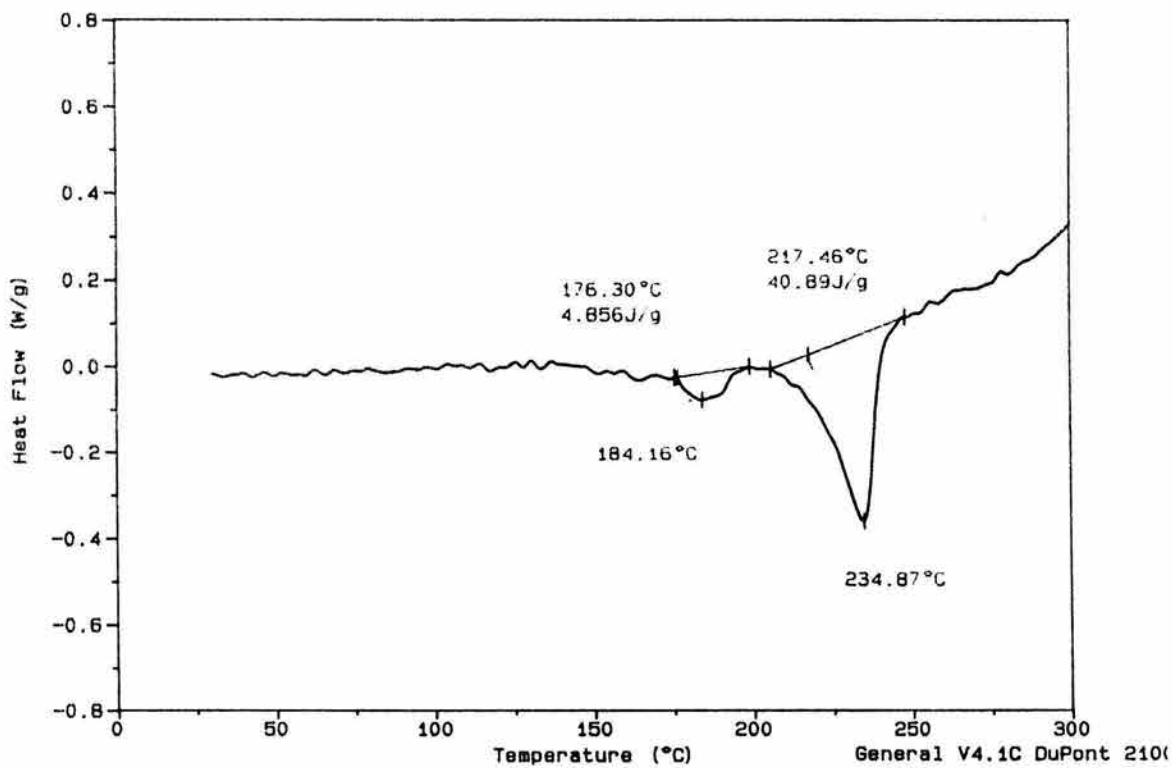
## Lactamaimida

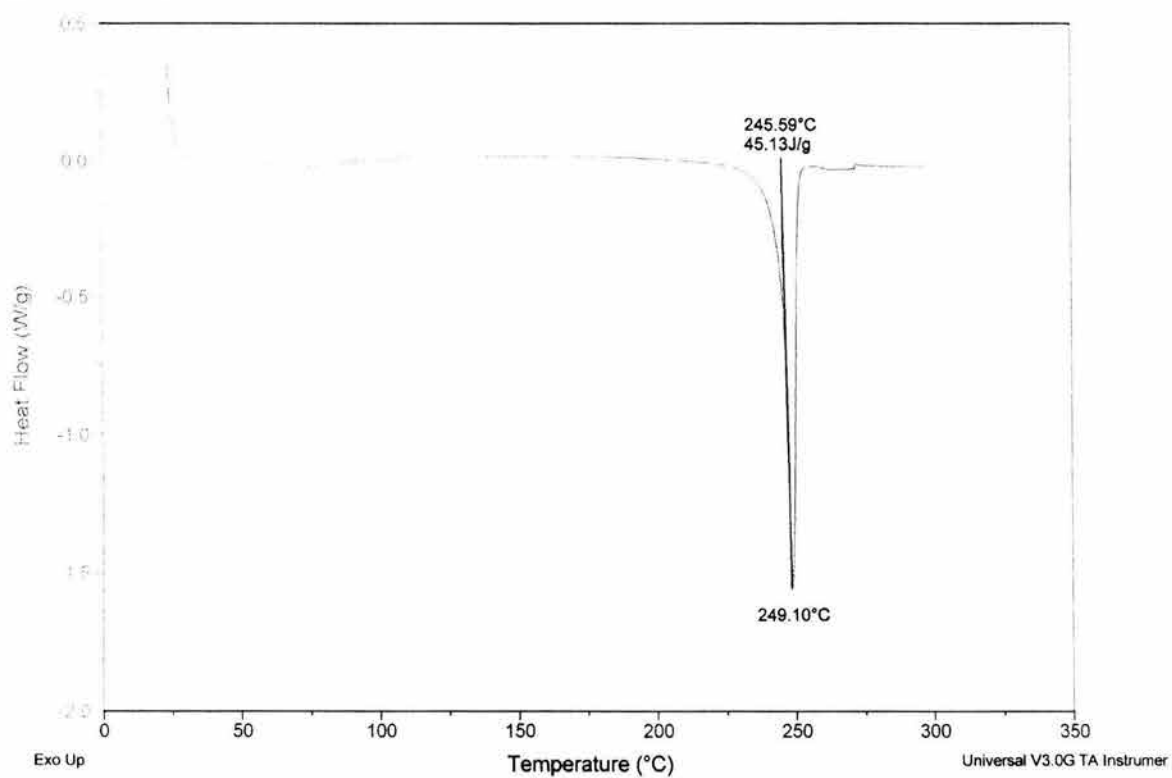
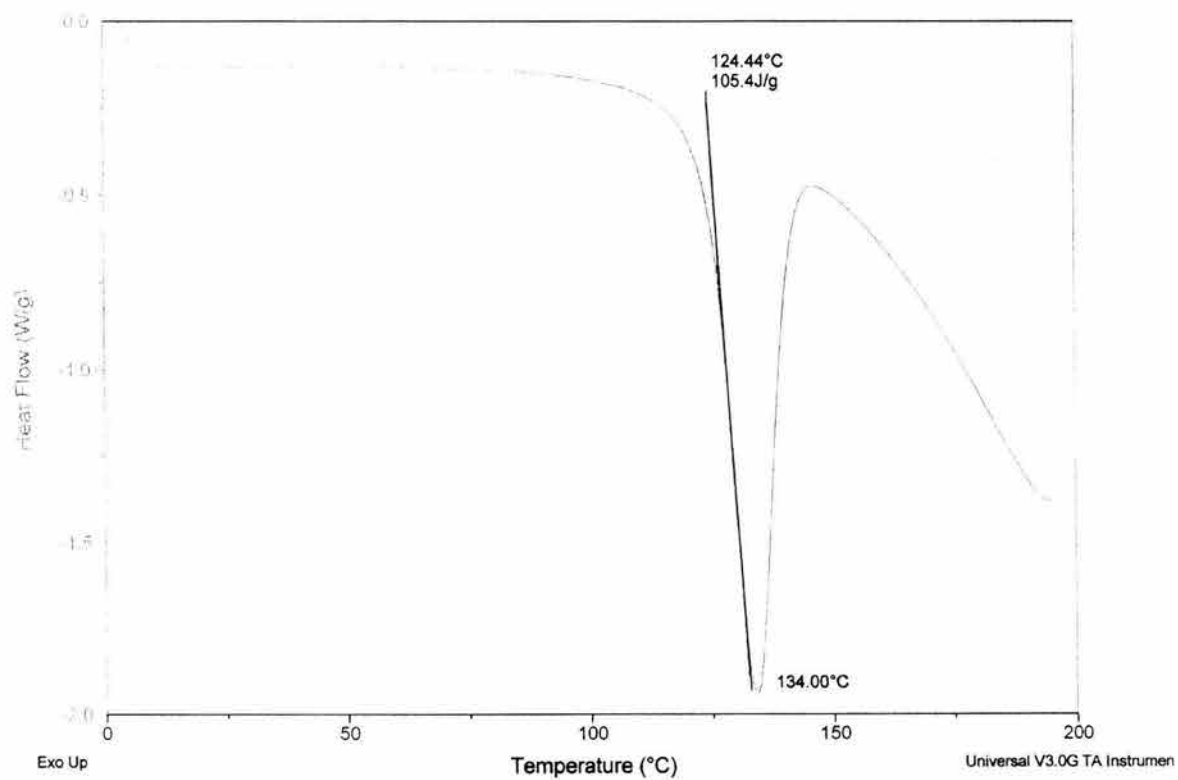


**Macrocielo N1**



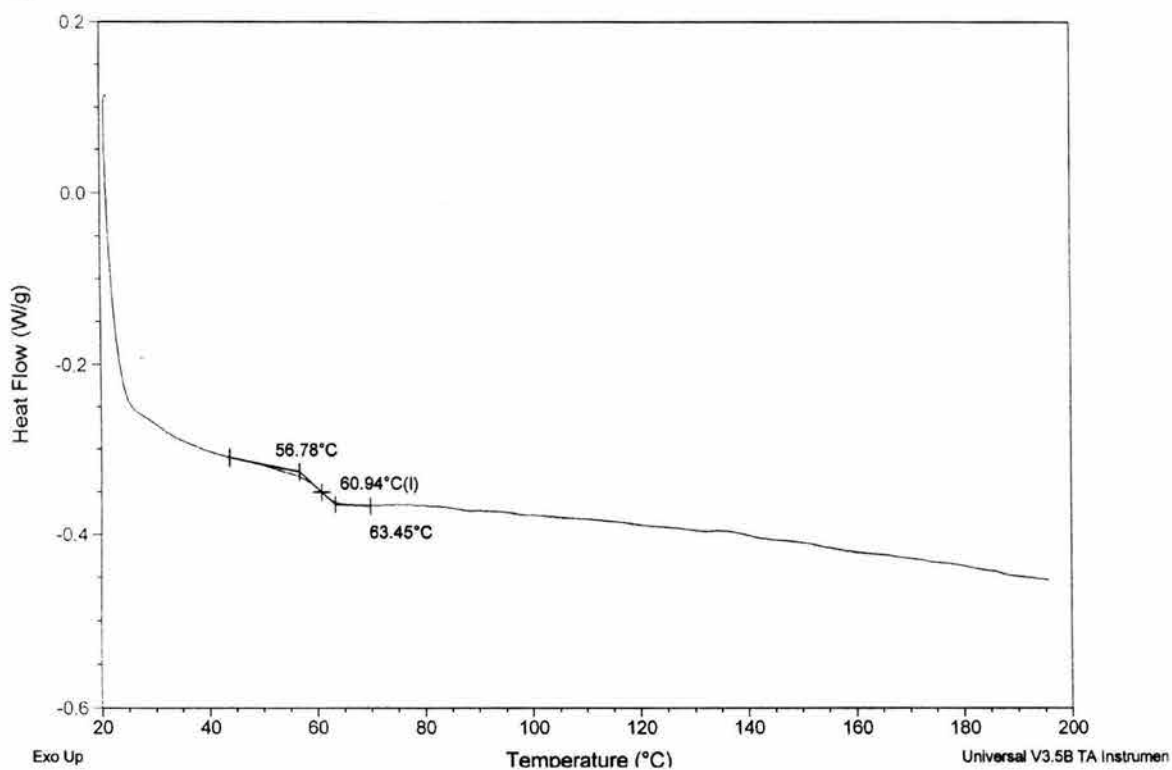
**Macrocielo N2**



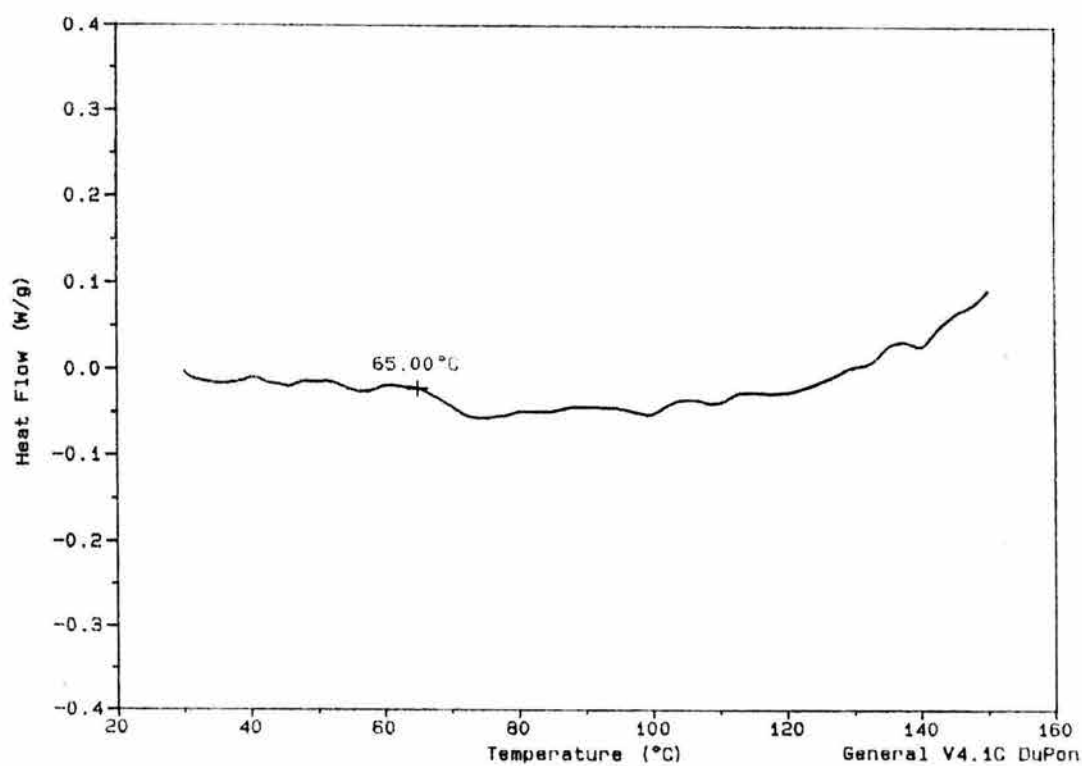
**Macro ciclo N3****Ciclo N4**



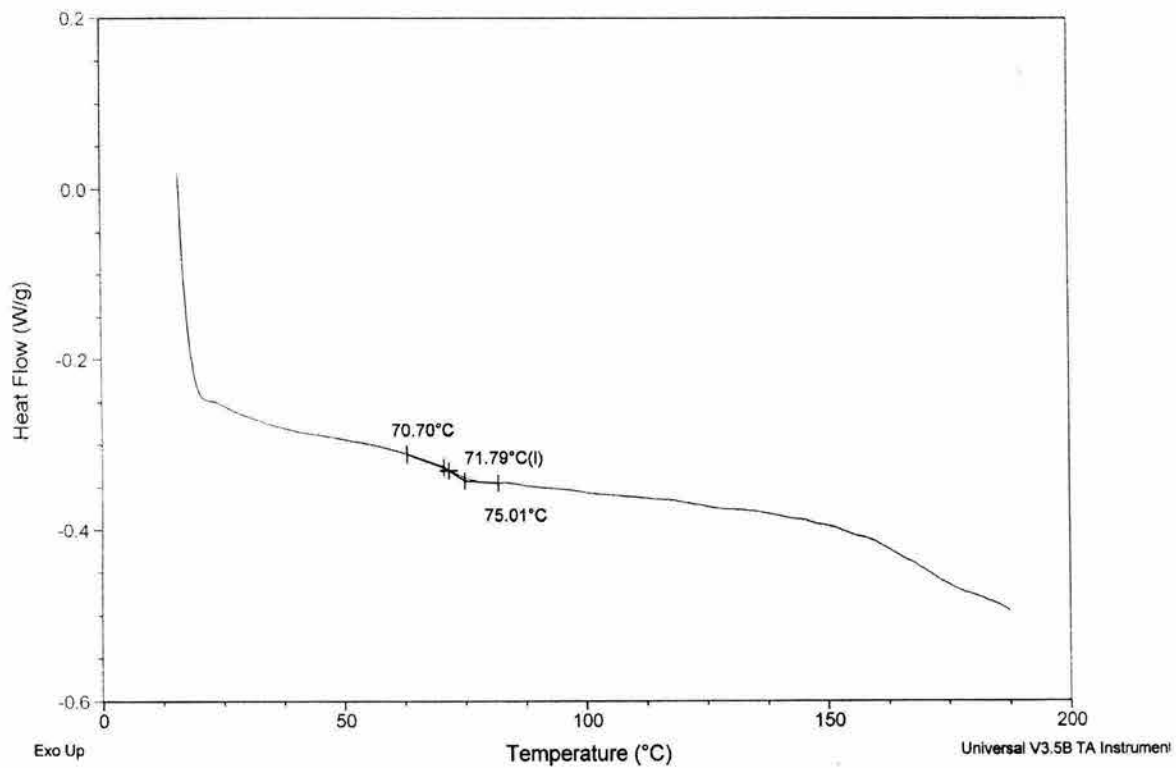
## Homopolímeros hN1



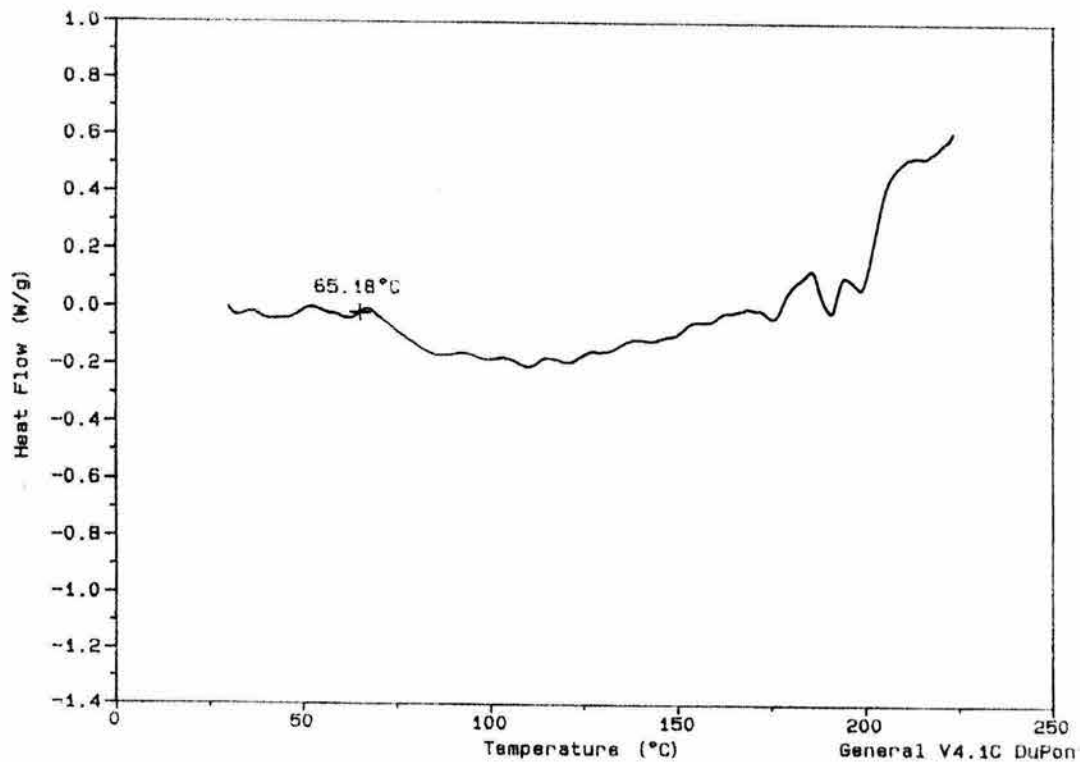
## hN2



## hN3



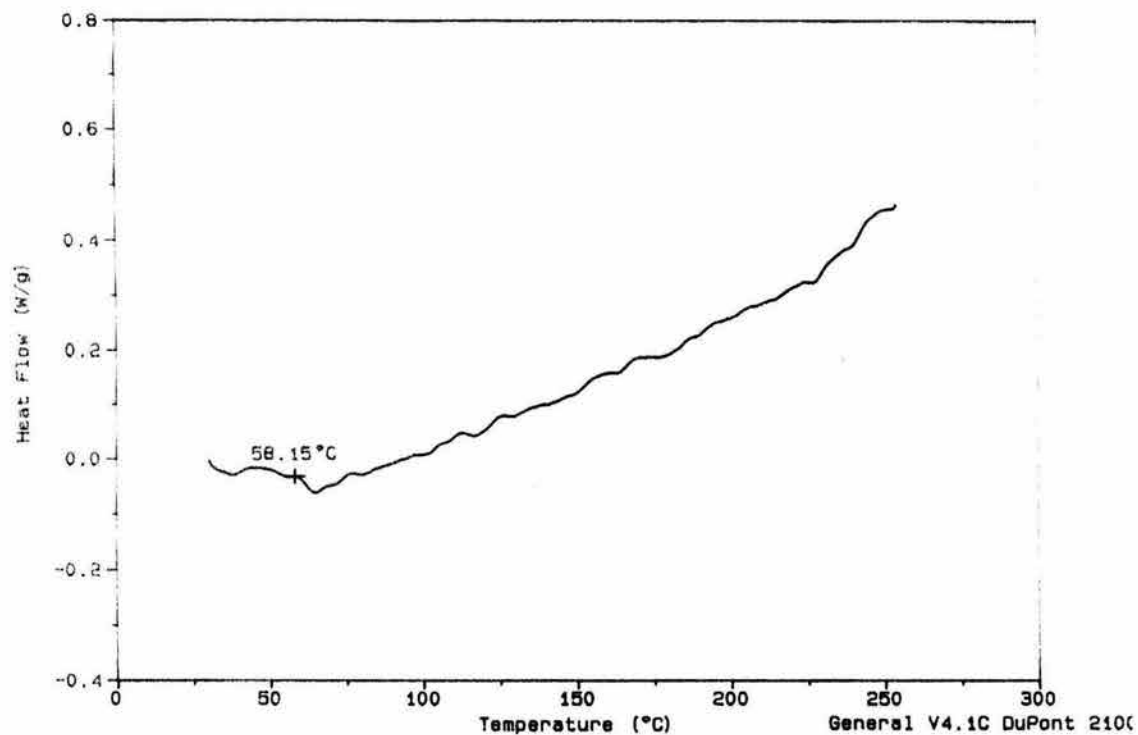
## hN4



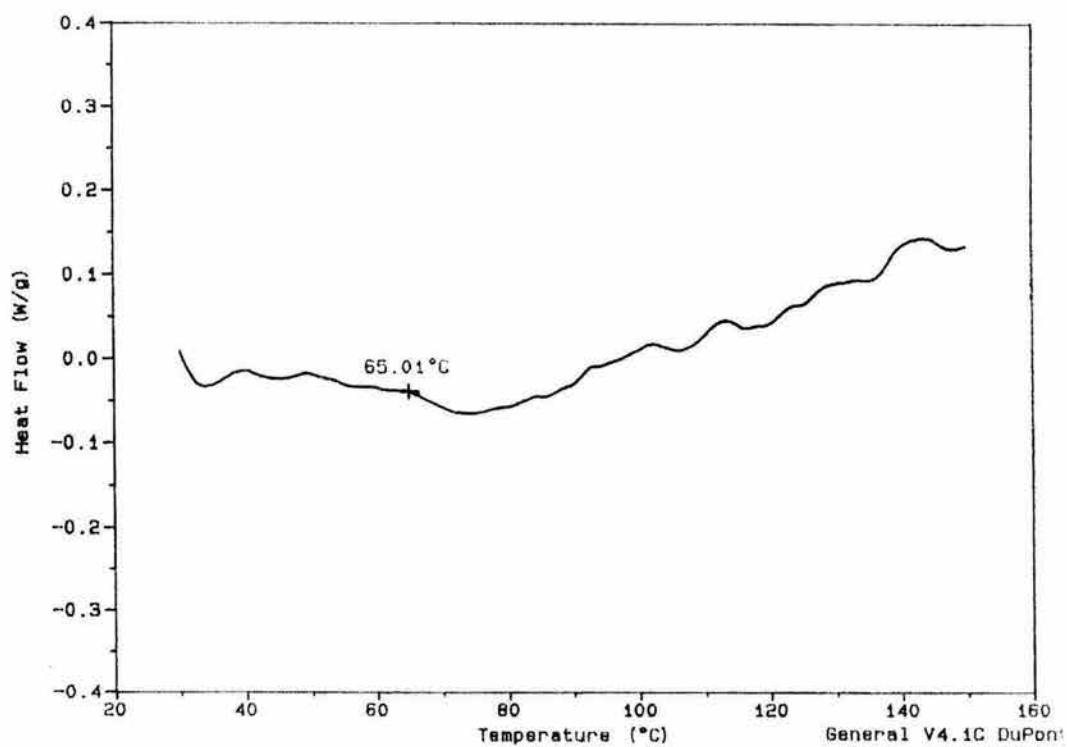
## Copolímeros

N1-N2

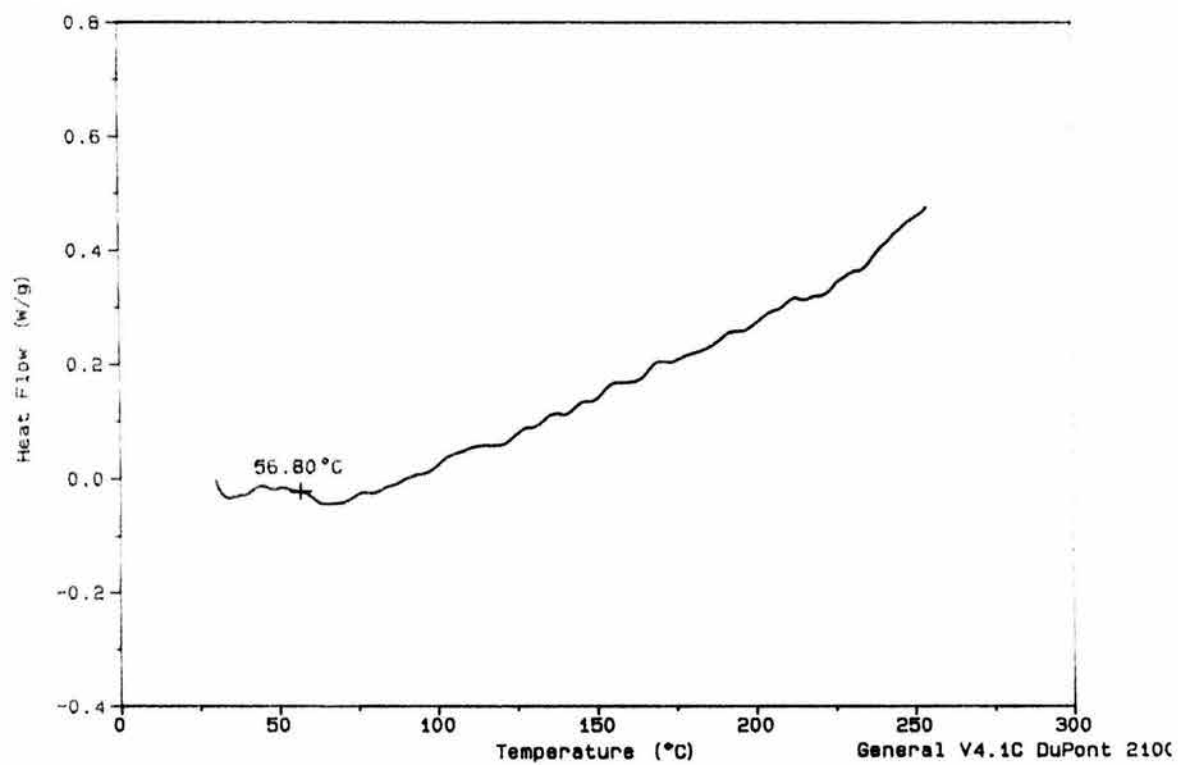
50-50%



25-75%

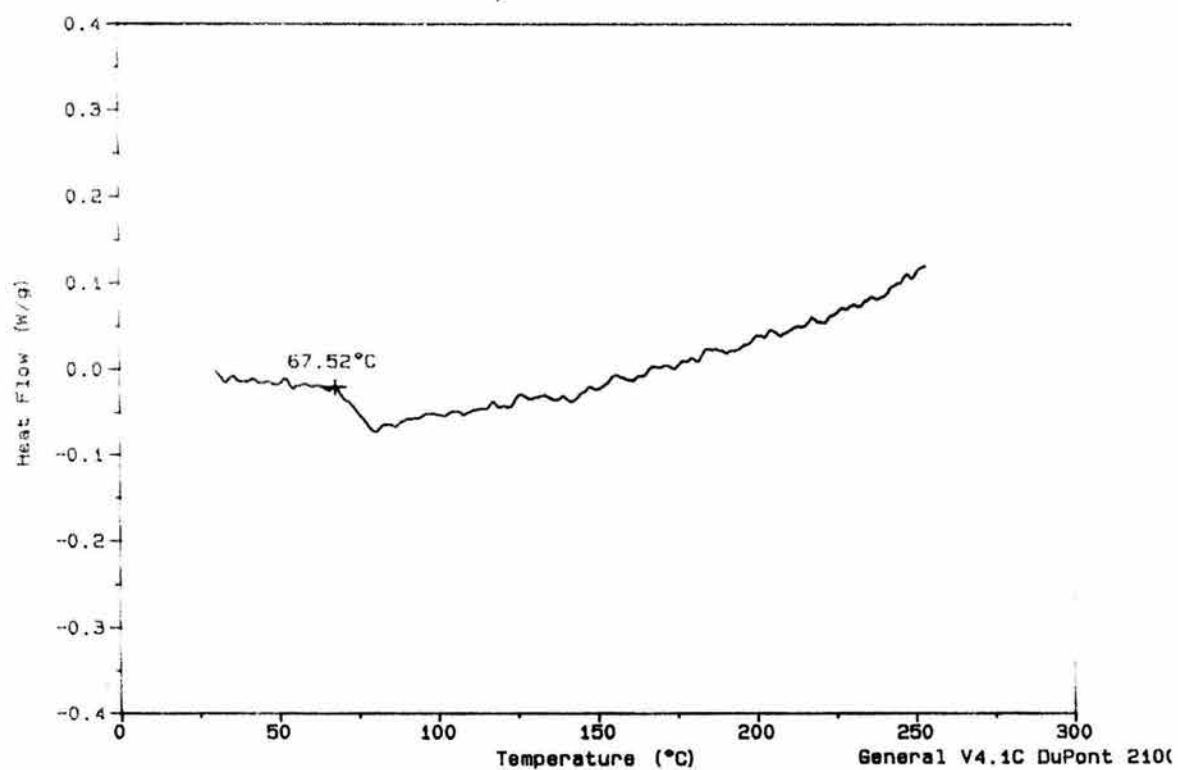


75-25%

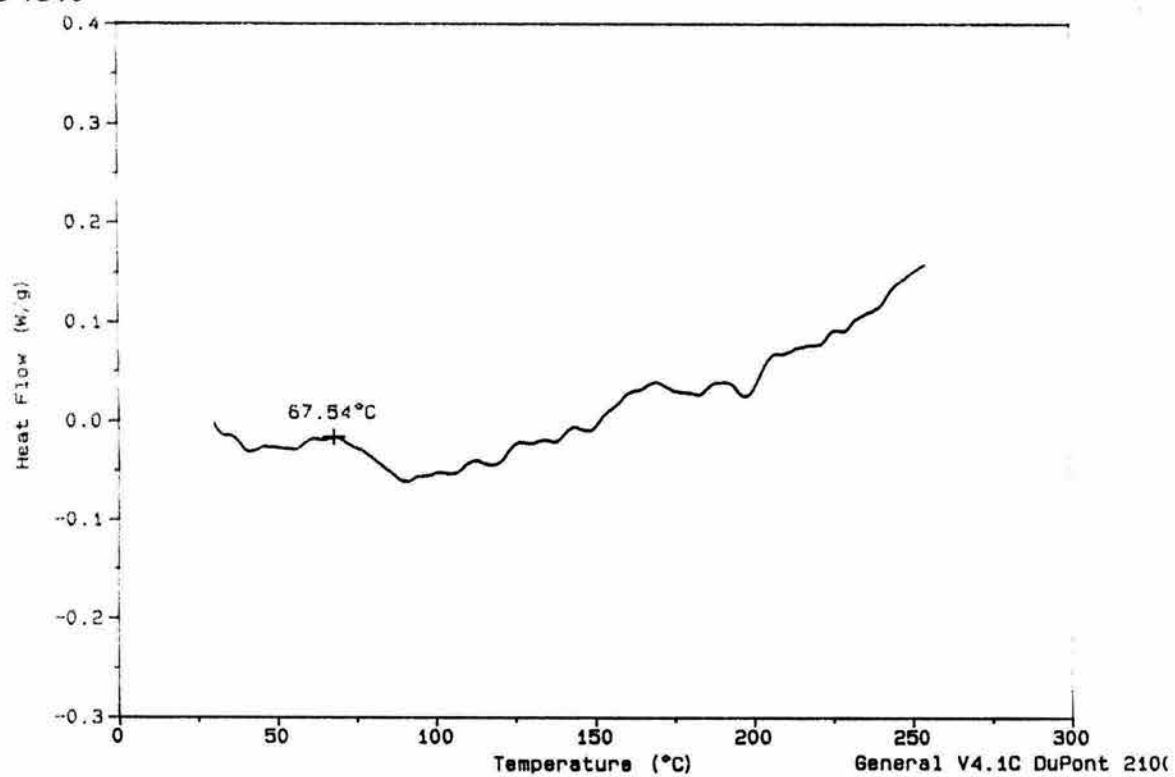


N1-N3

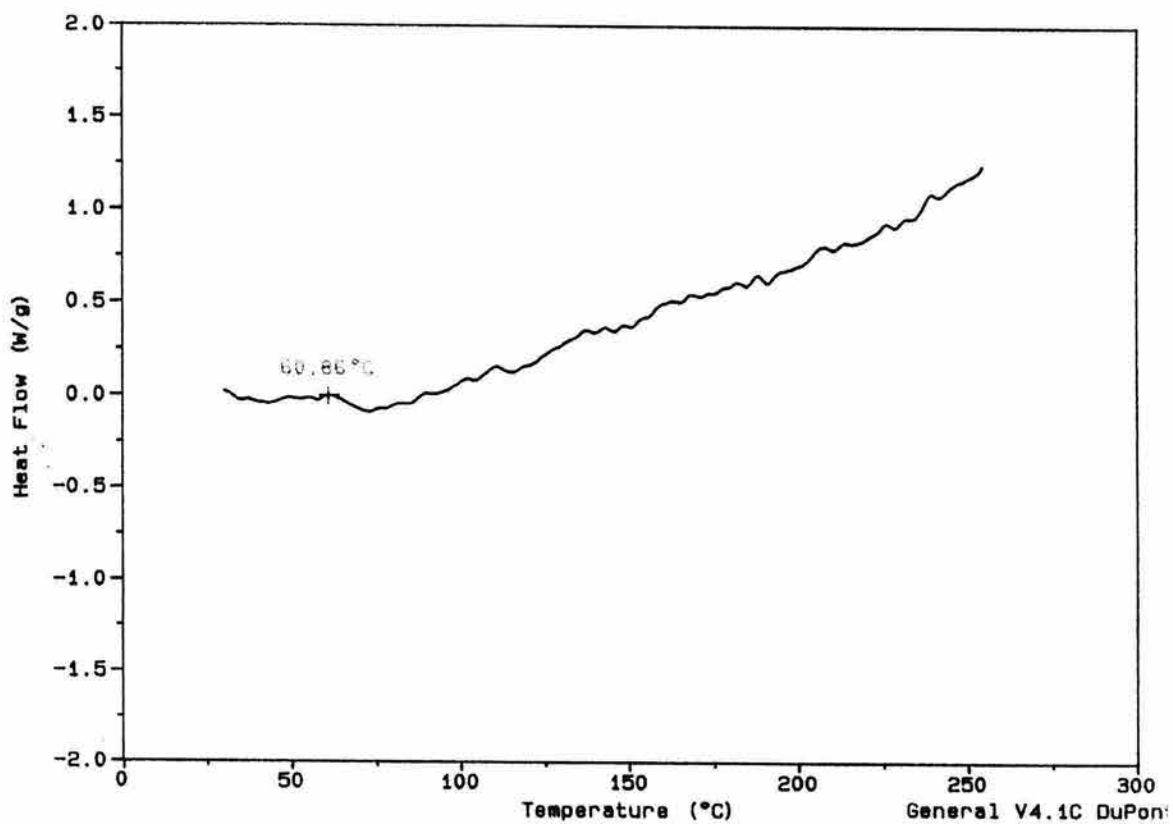
50-50%



25-75%

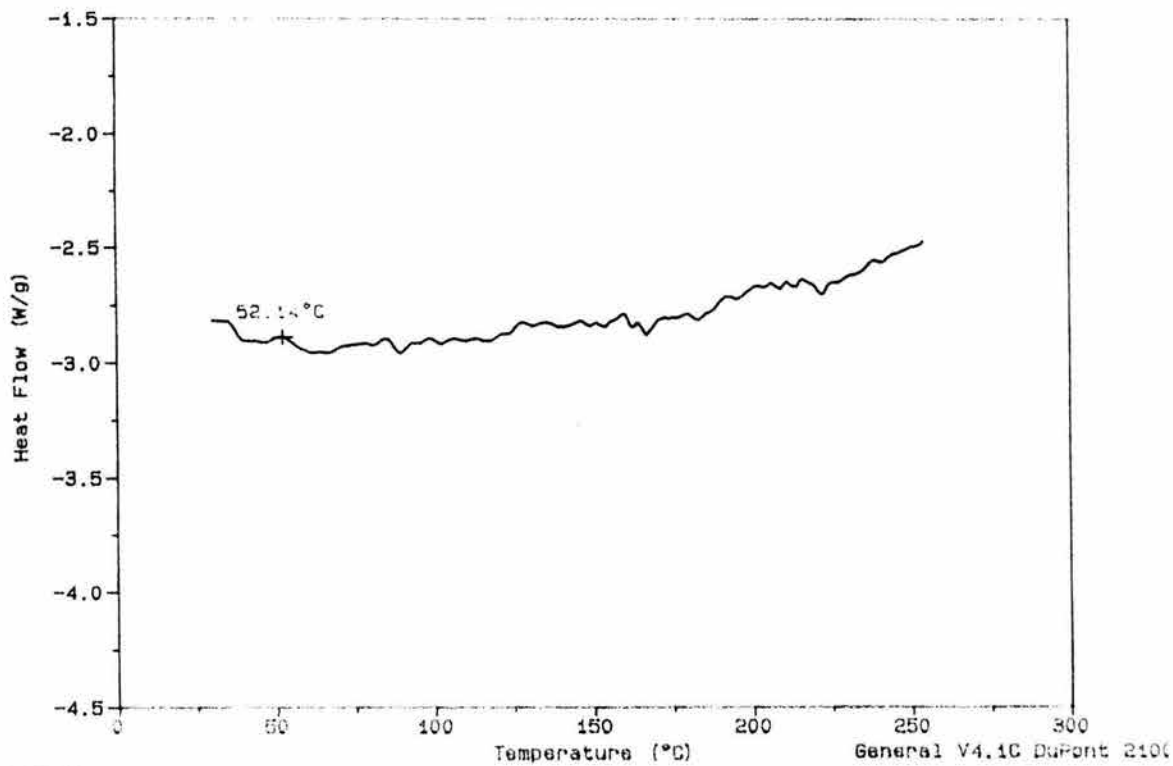


75-25%

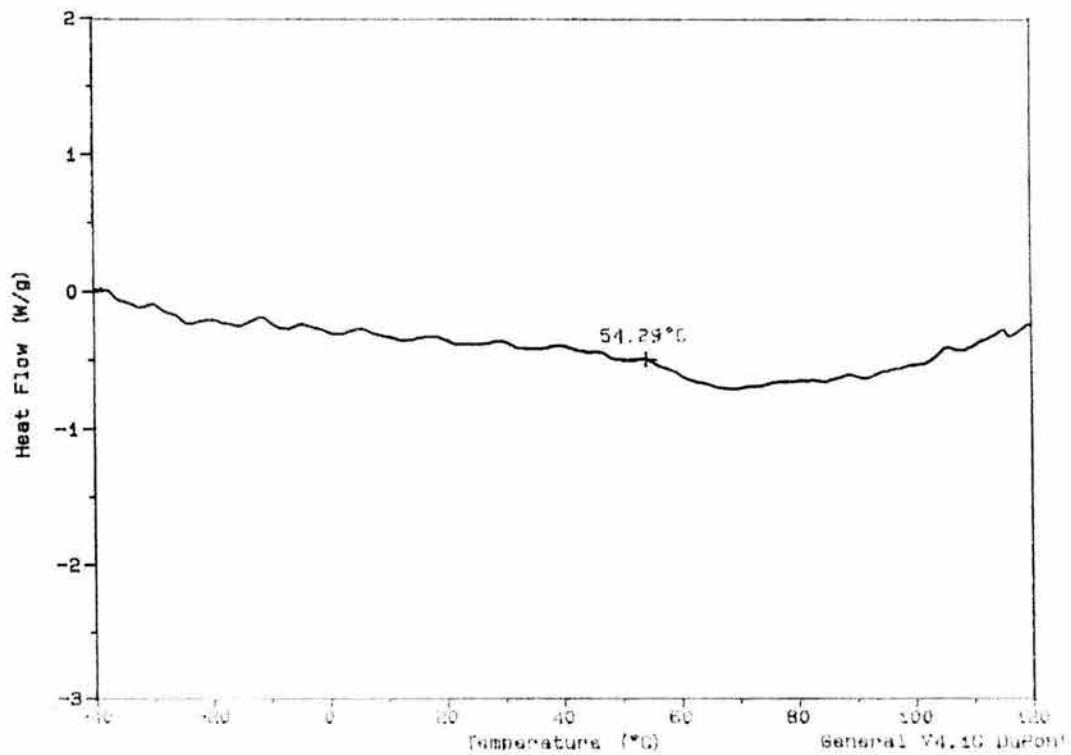


N1-N4

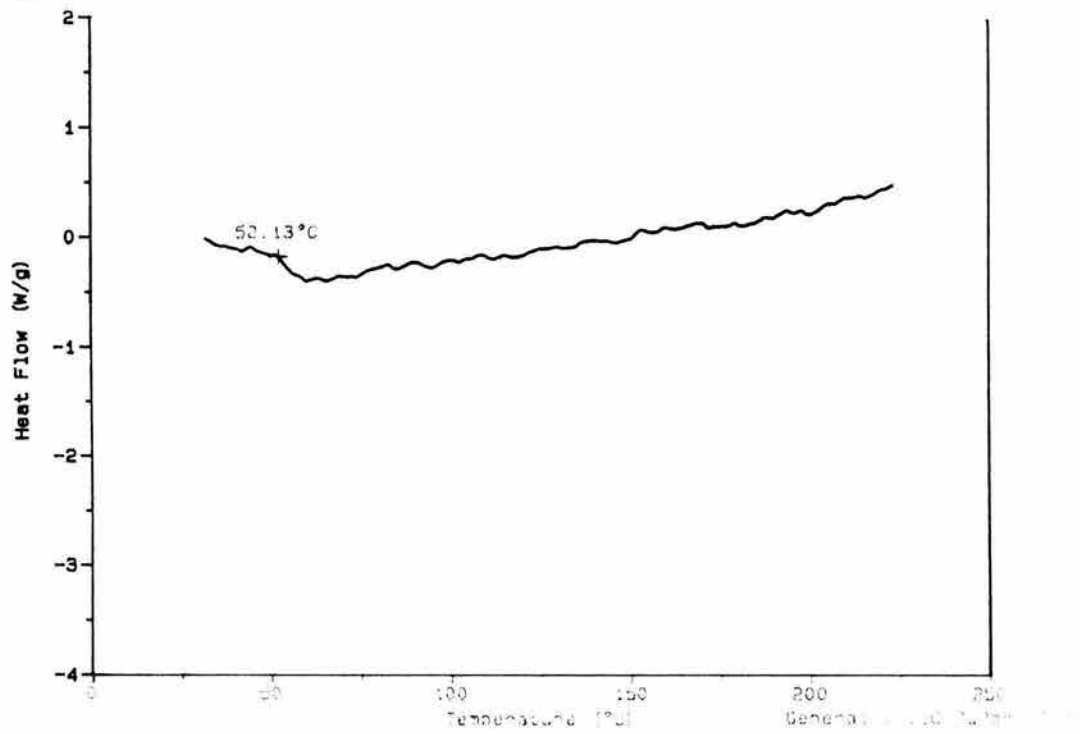
50-50%



25-75%

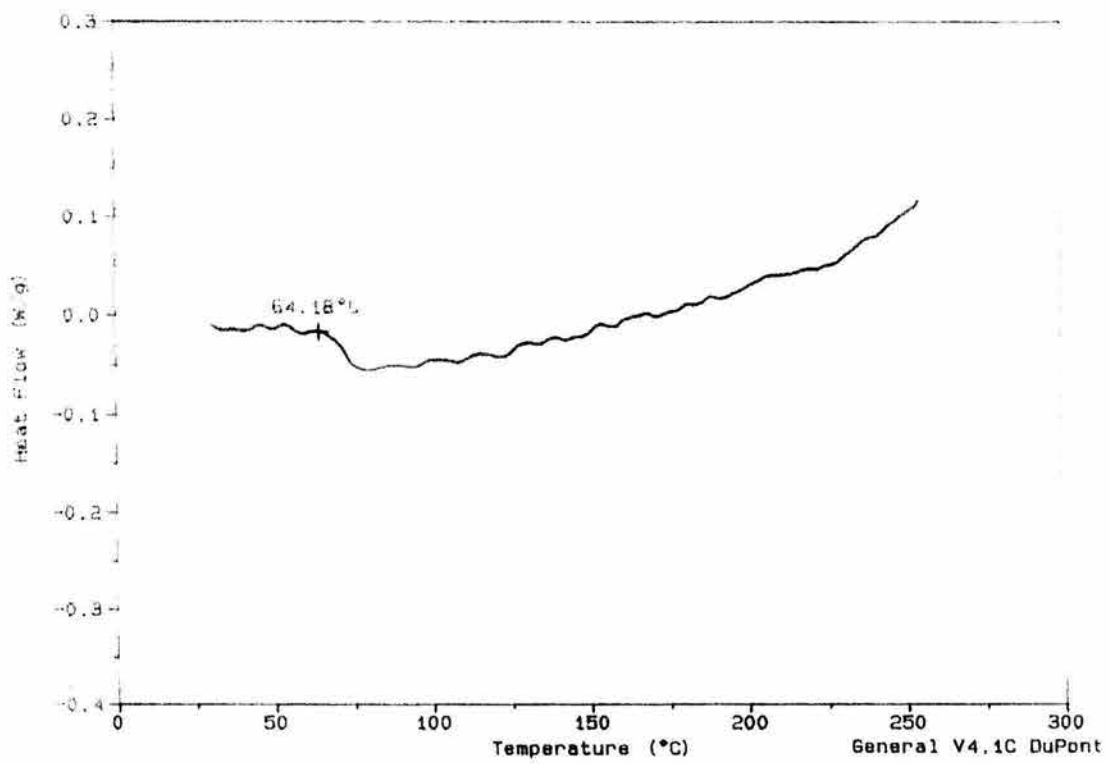


75-25%

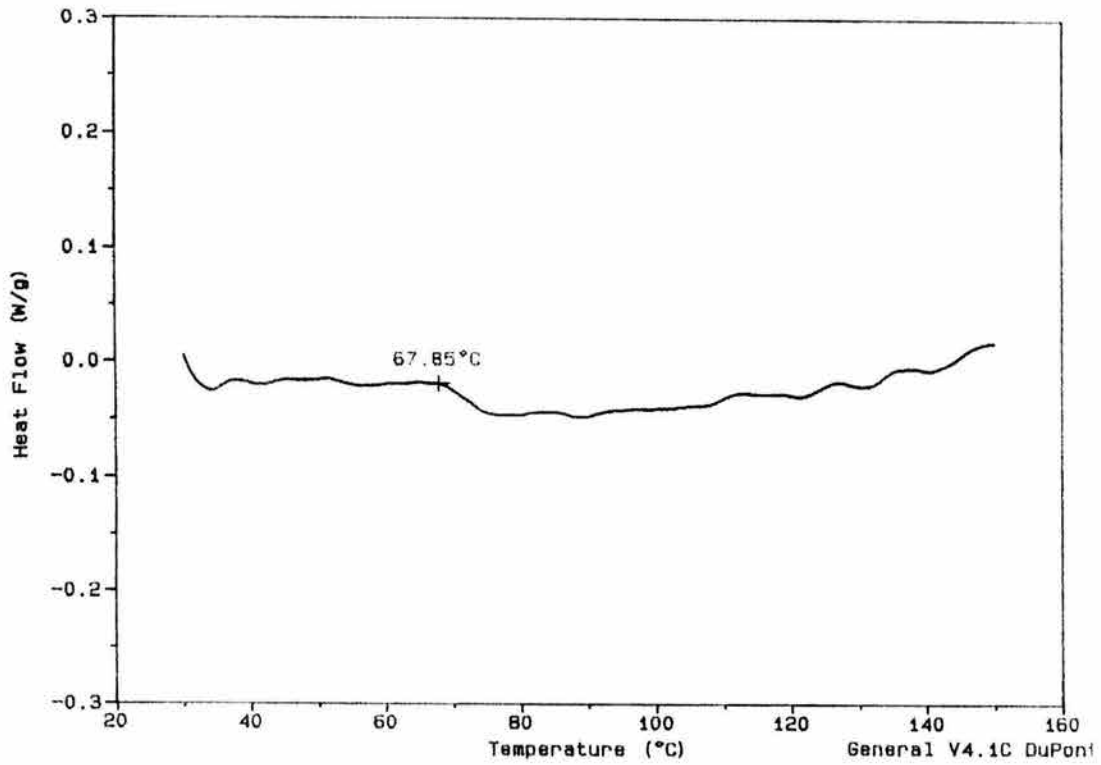


N2-N3

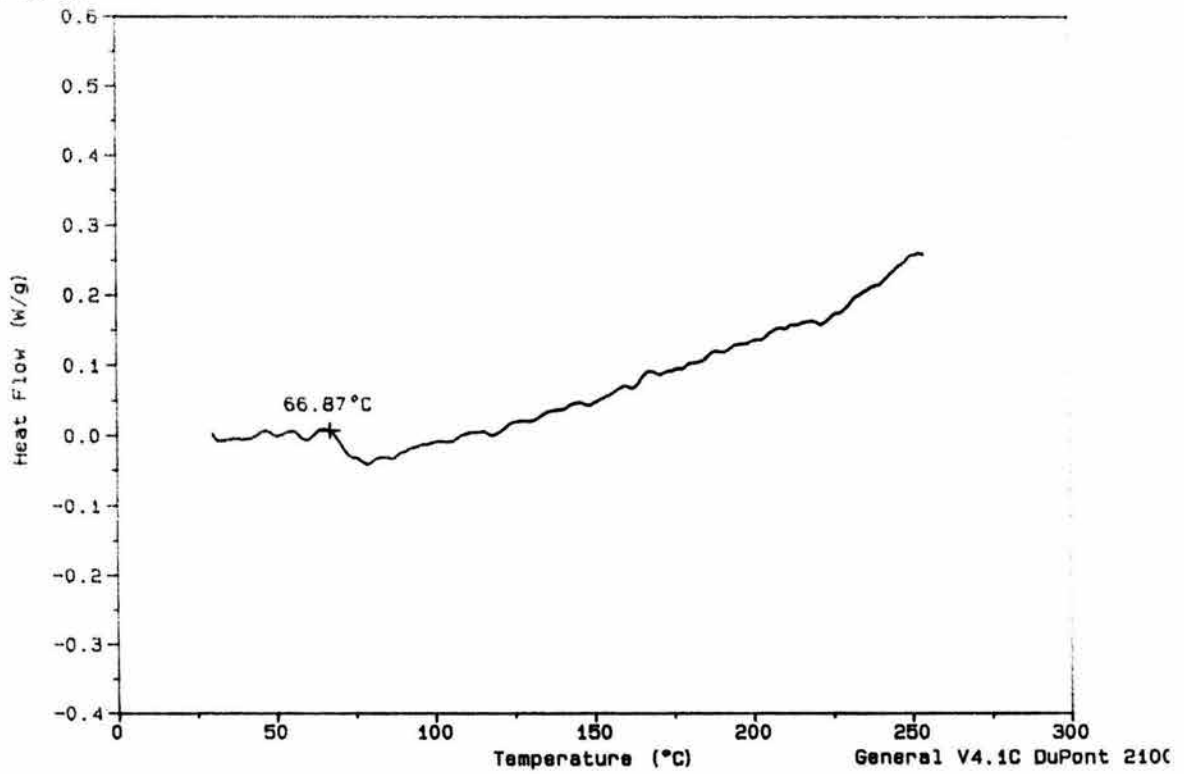
50-50%



25-75%



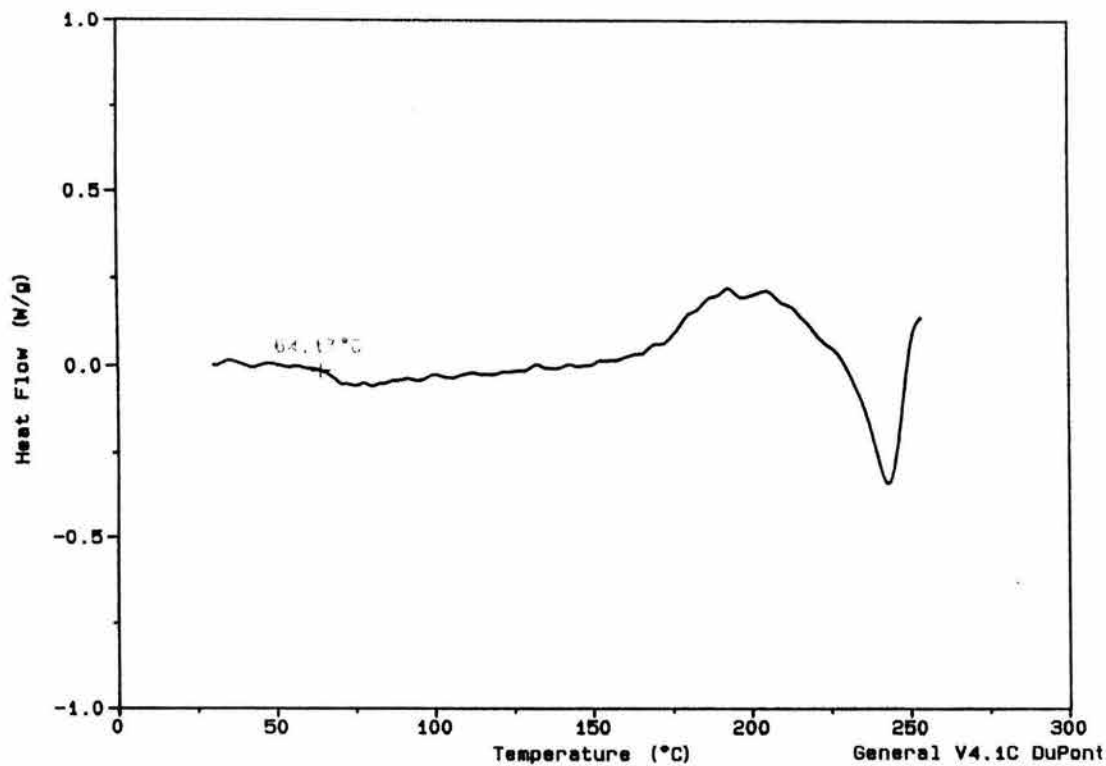
75-25%



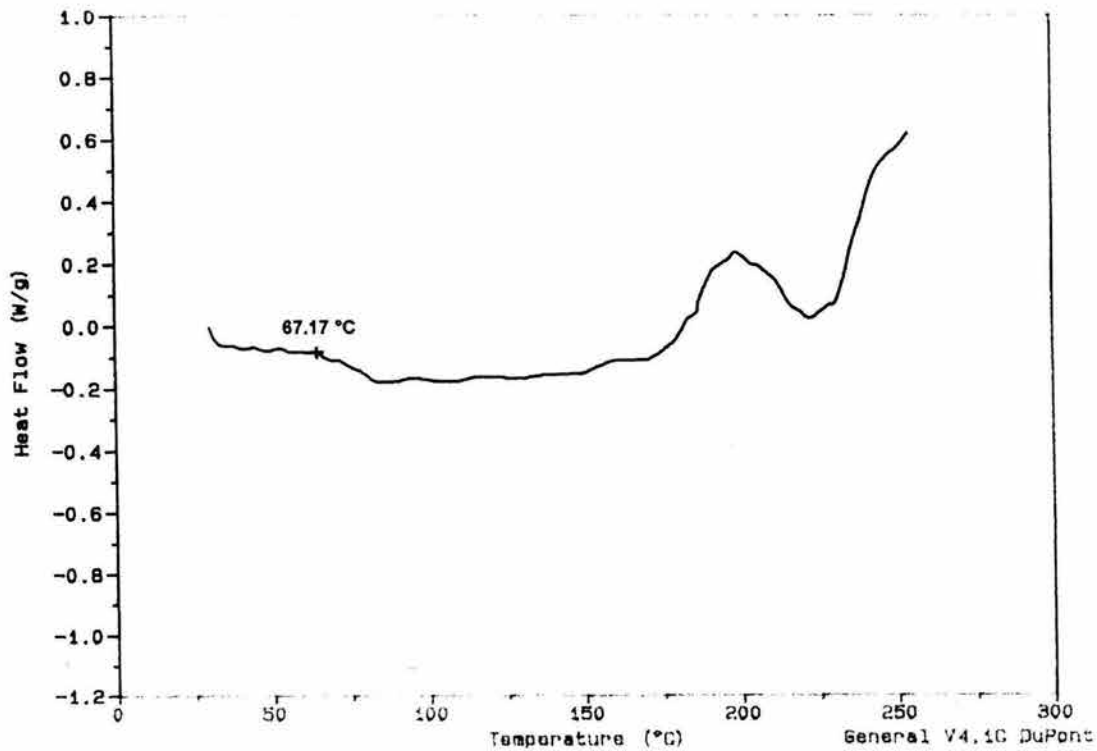


N2-N4

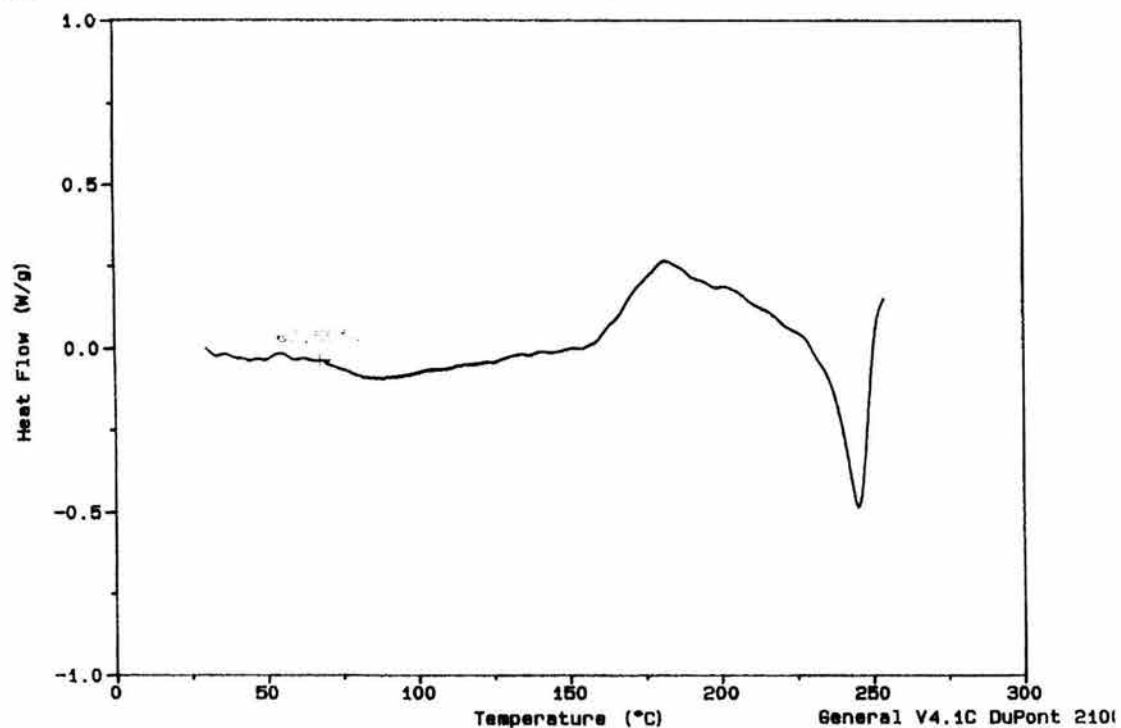
50-50%



25-75%

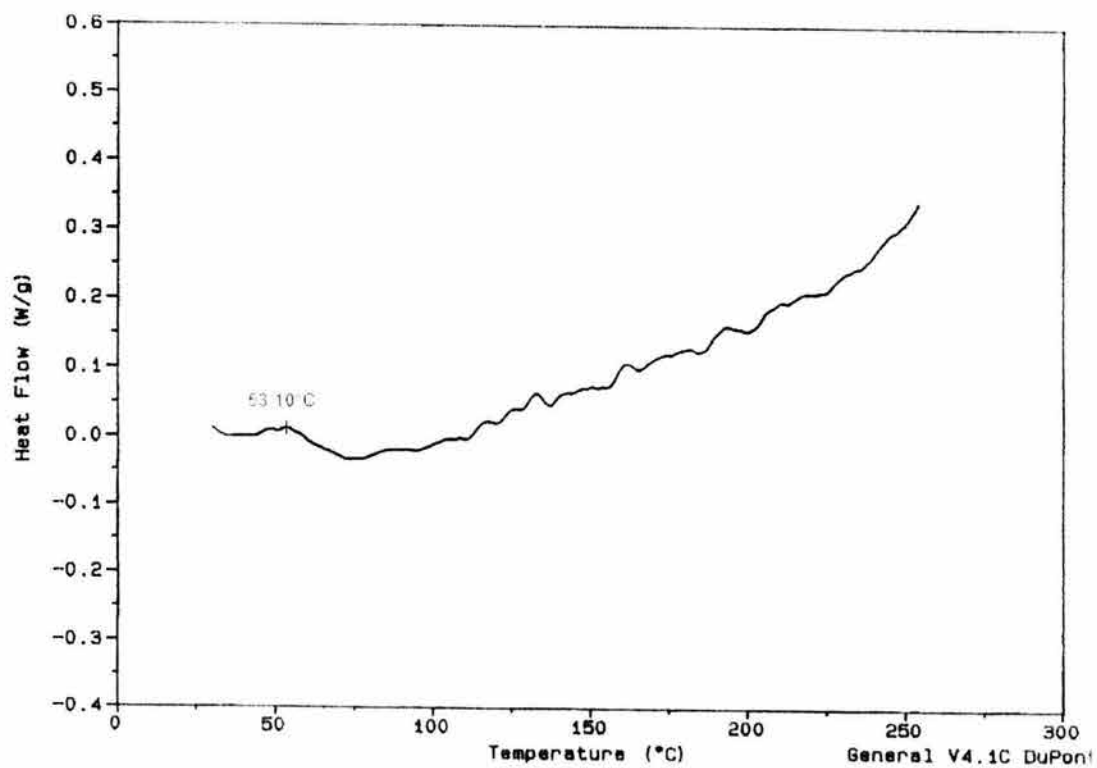


75-25%

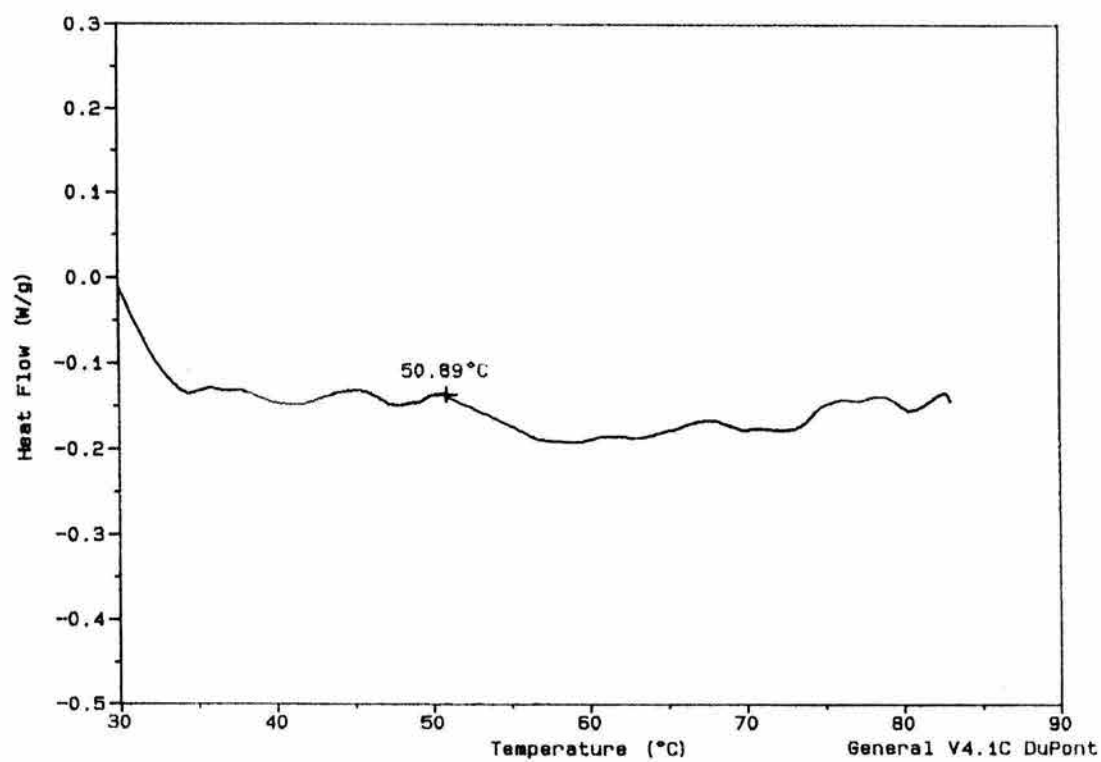


N3-N4

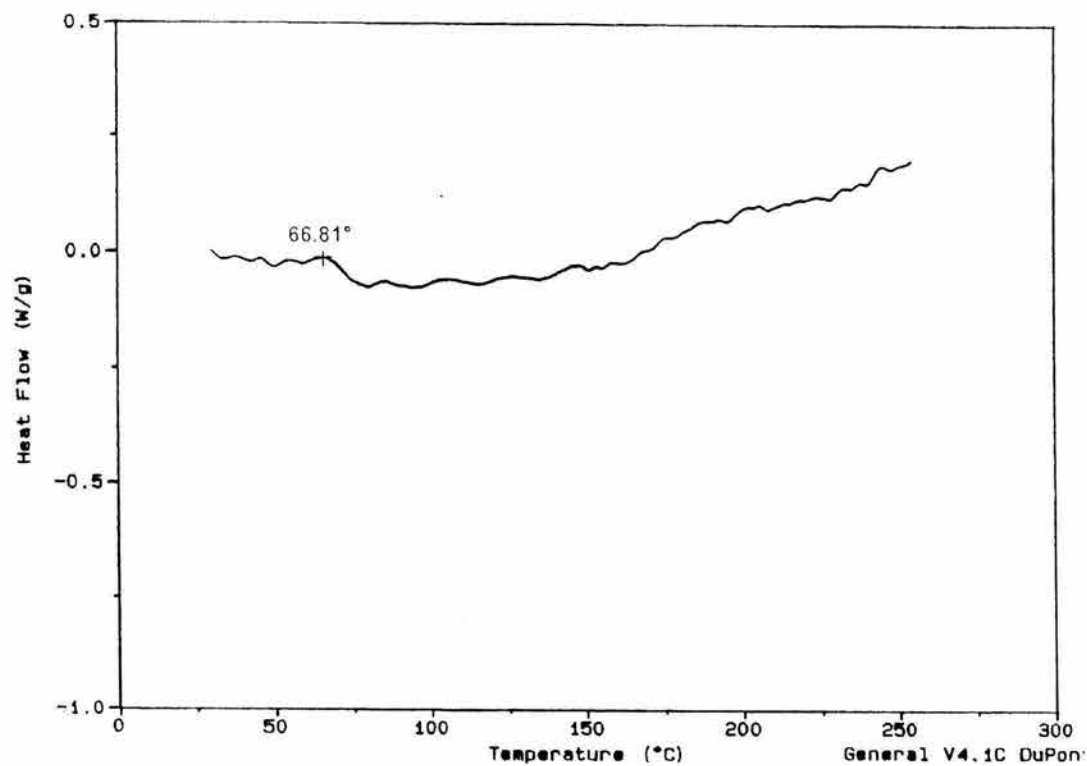
50-50%



25-75%

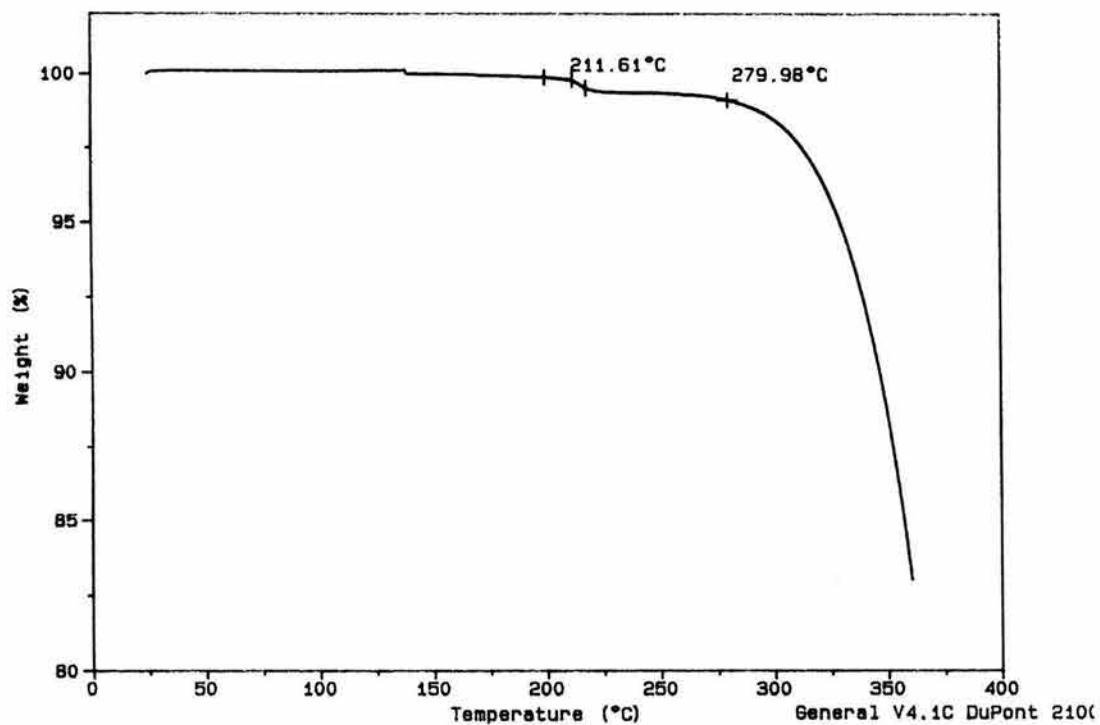


75-25%

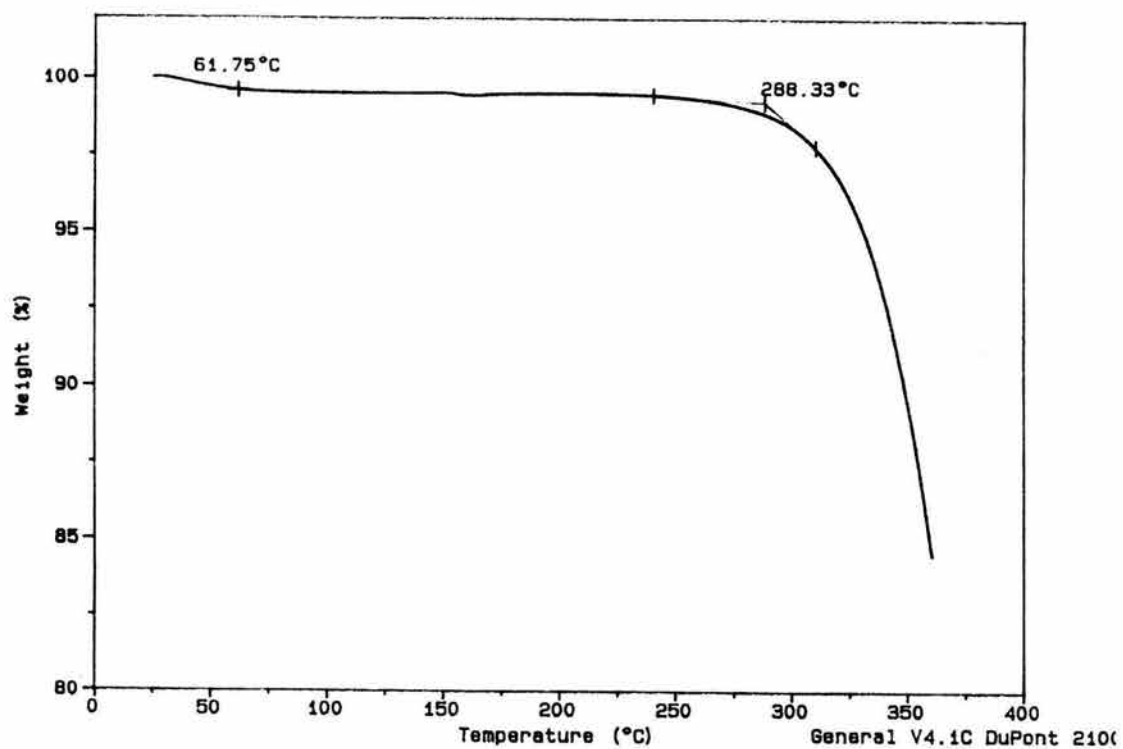


## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

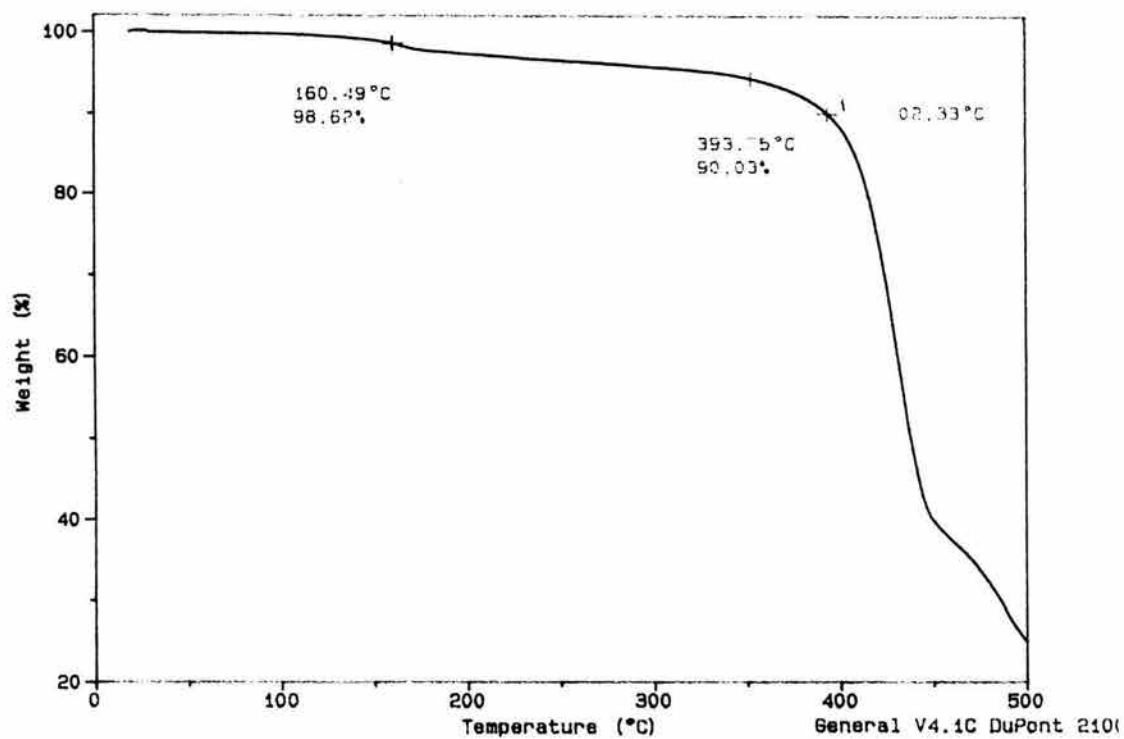
## Bisimida



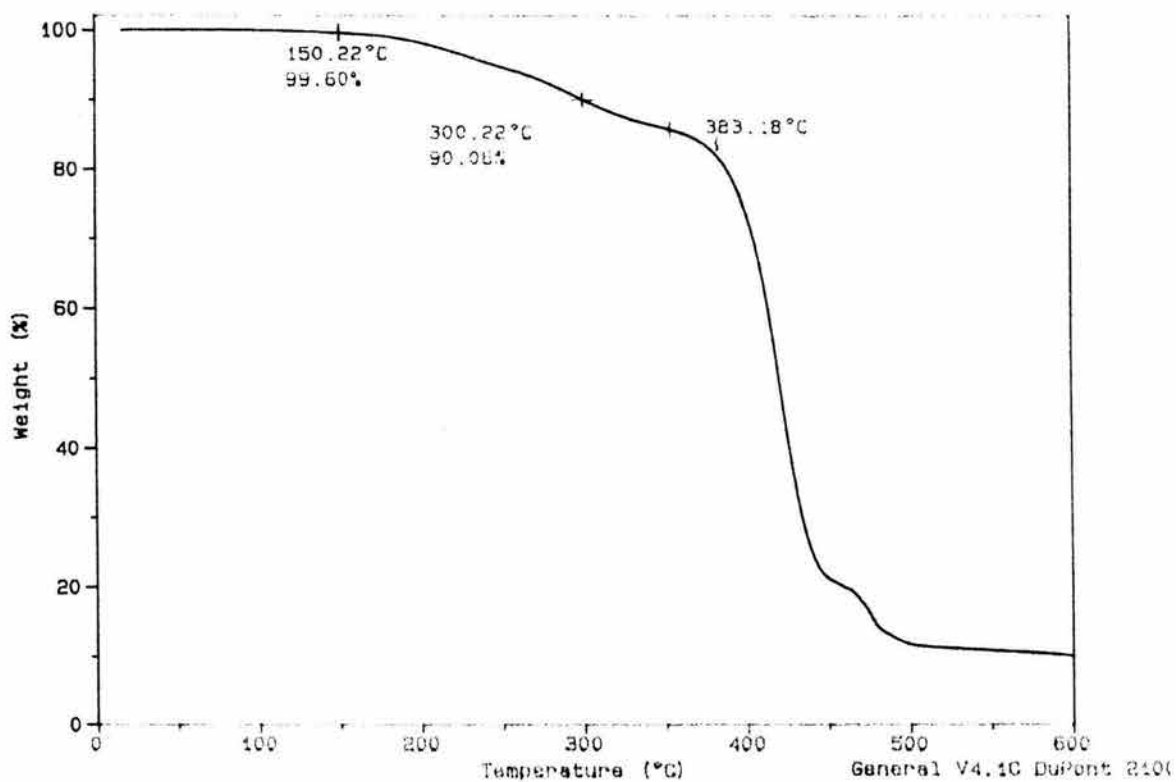
## Lactamaimida



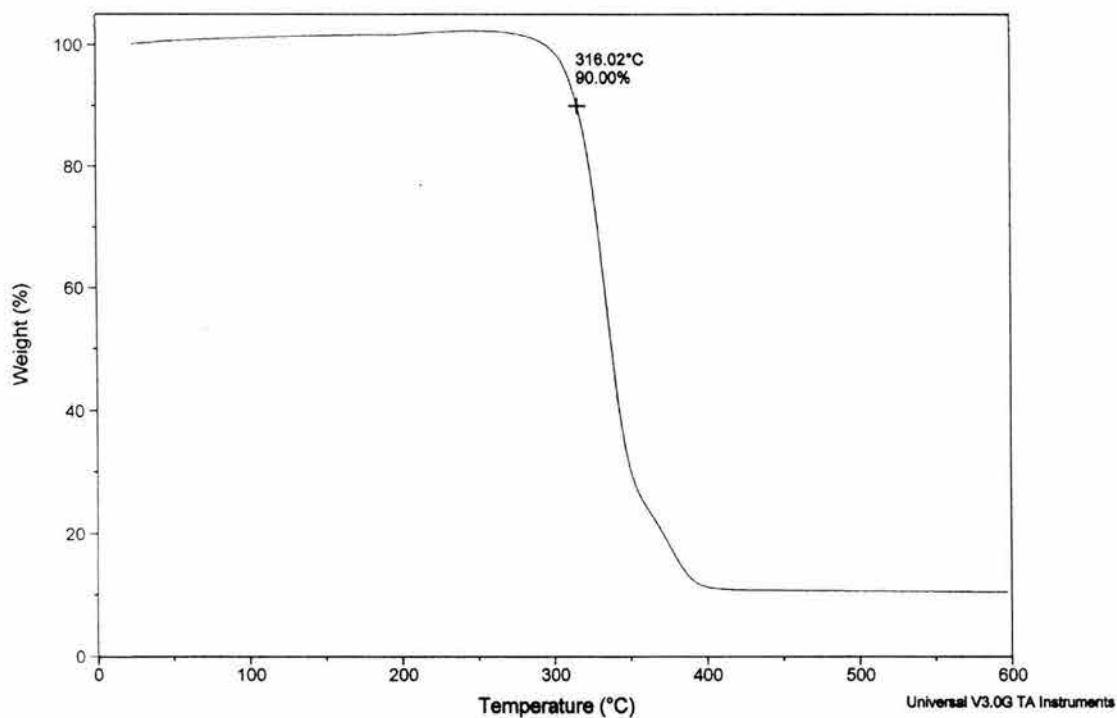
**Macrocielo N1**



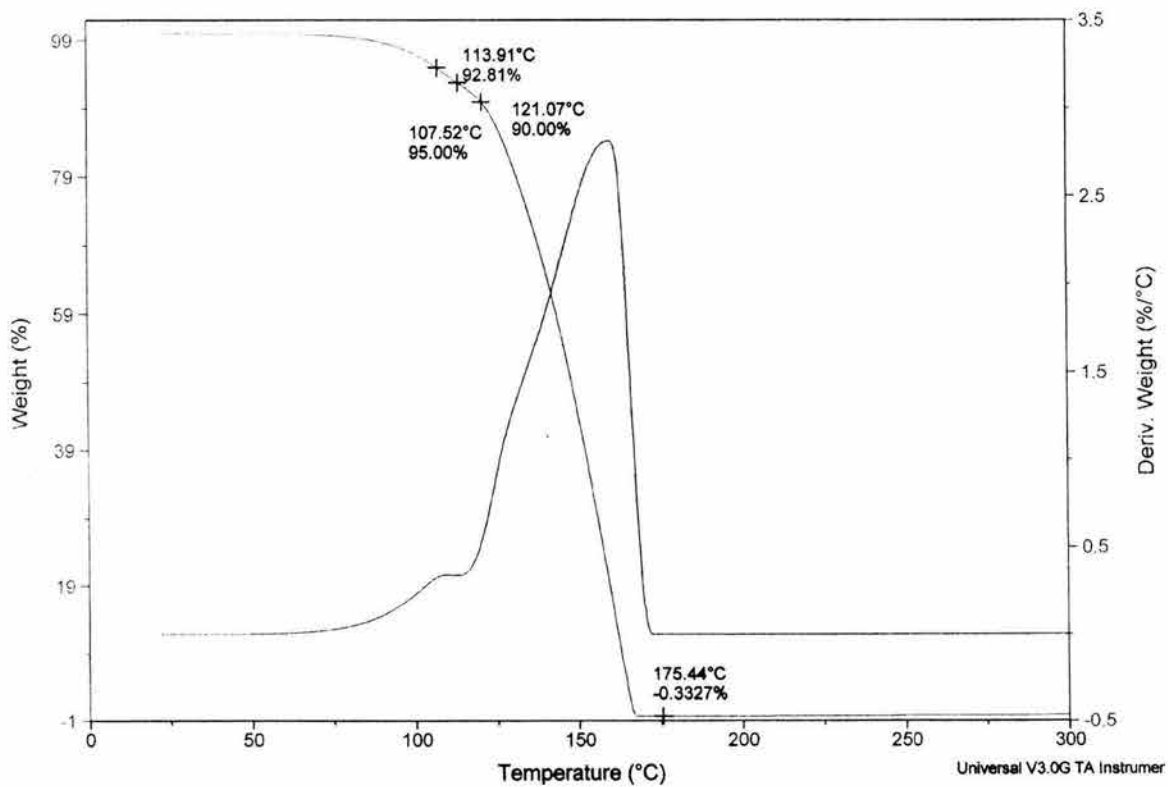
**Macrocielo N2**



**Macrocielo N3**

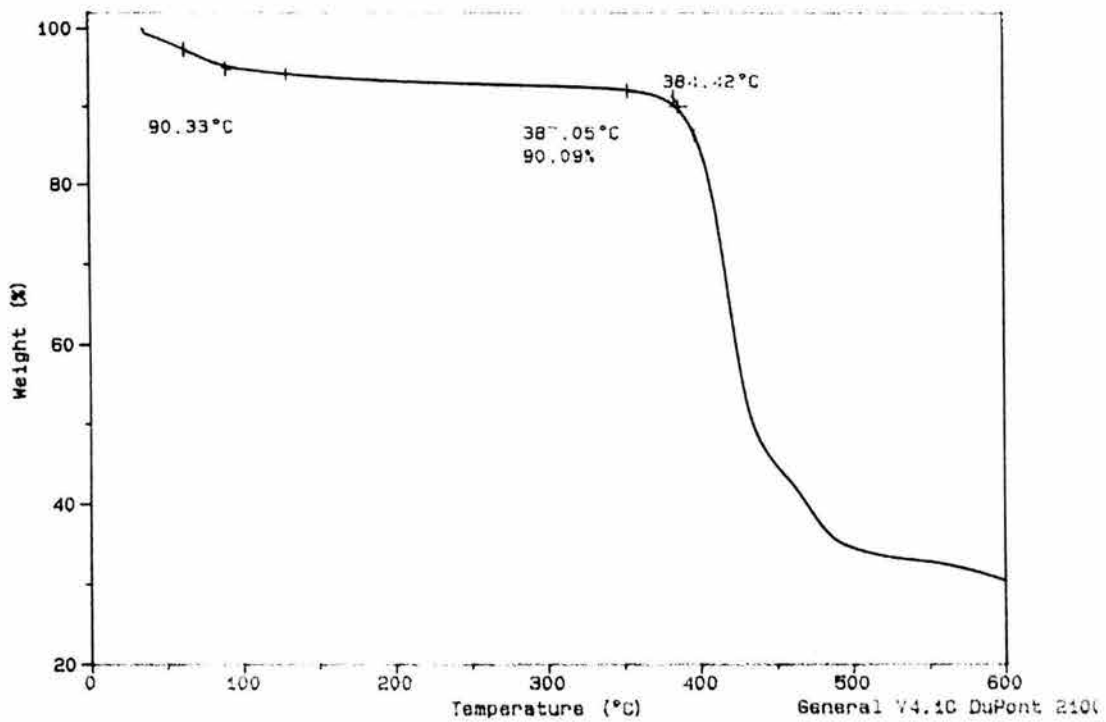


**Ciclo N4**

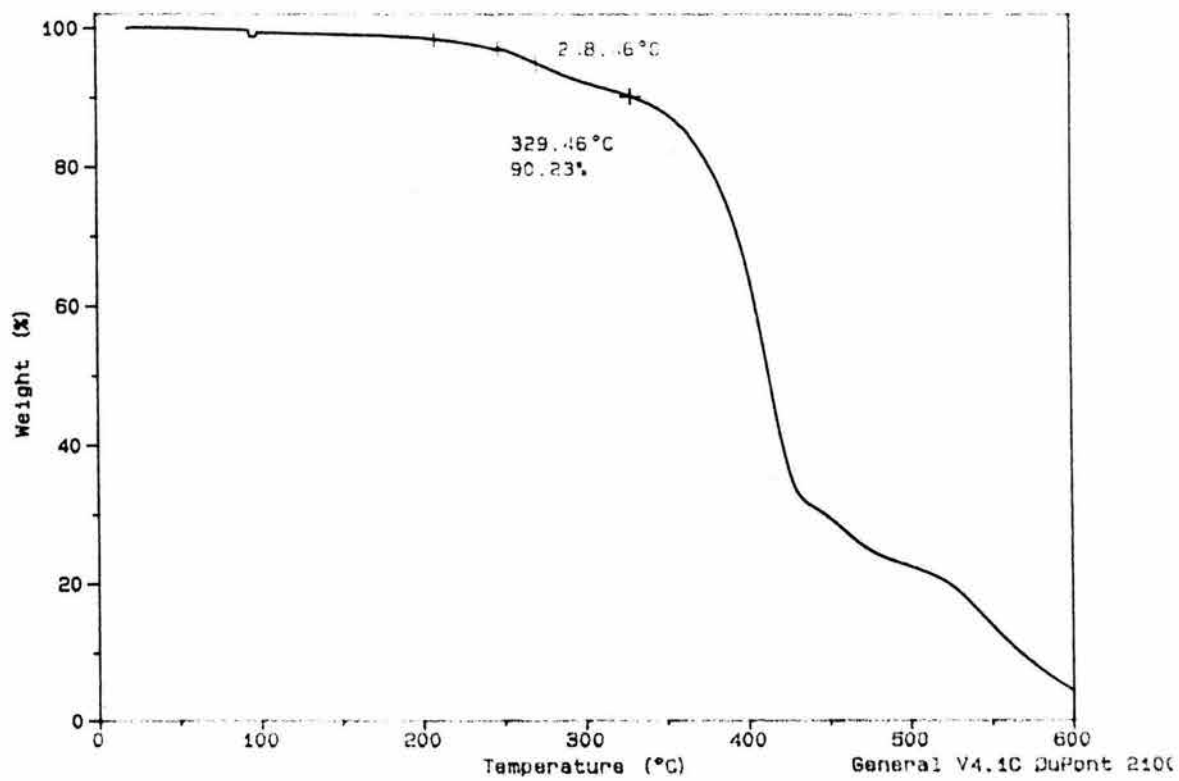


**Homopolímeros**

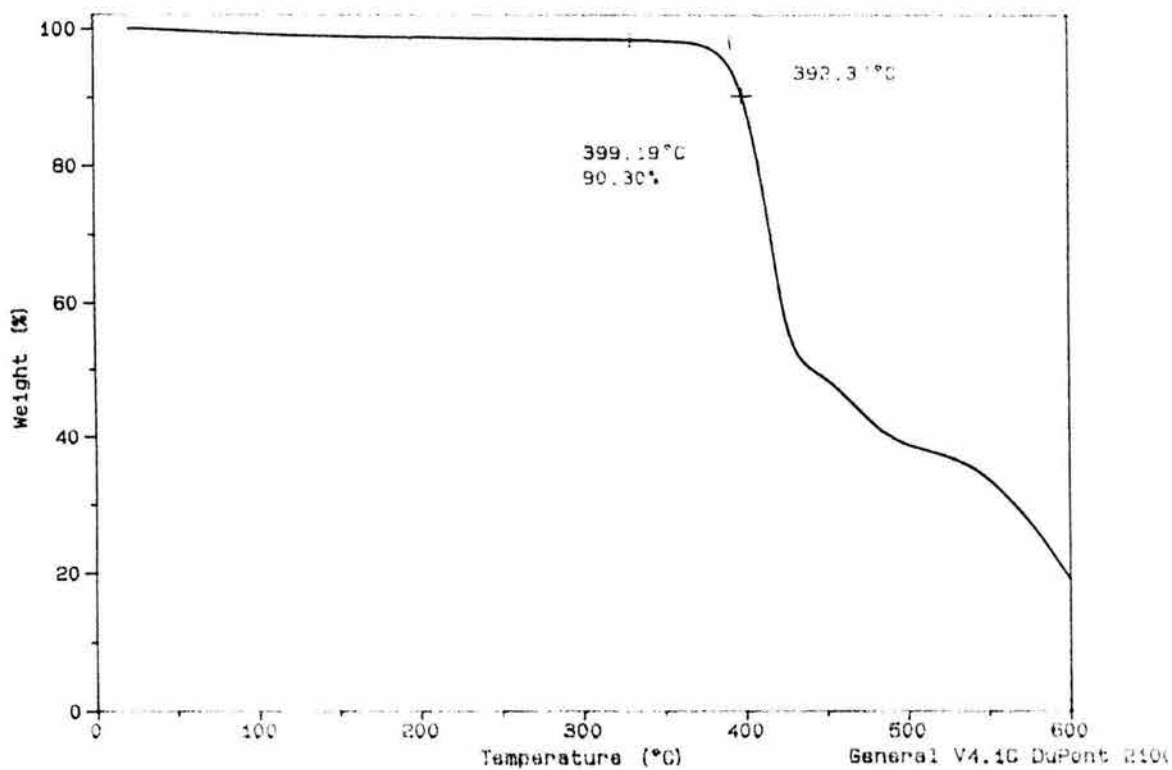
**hN1**



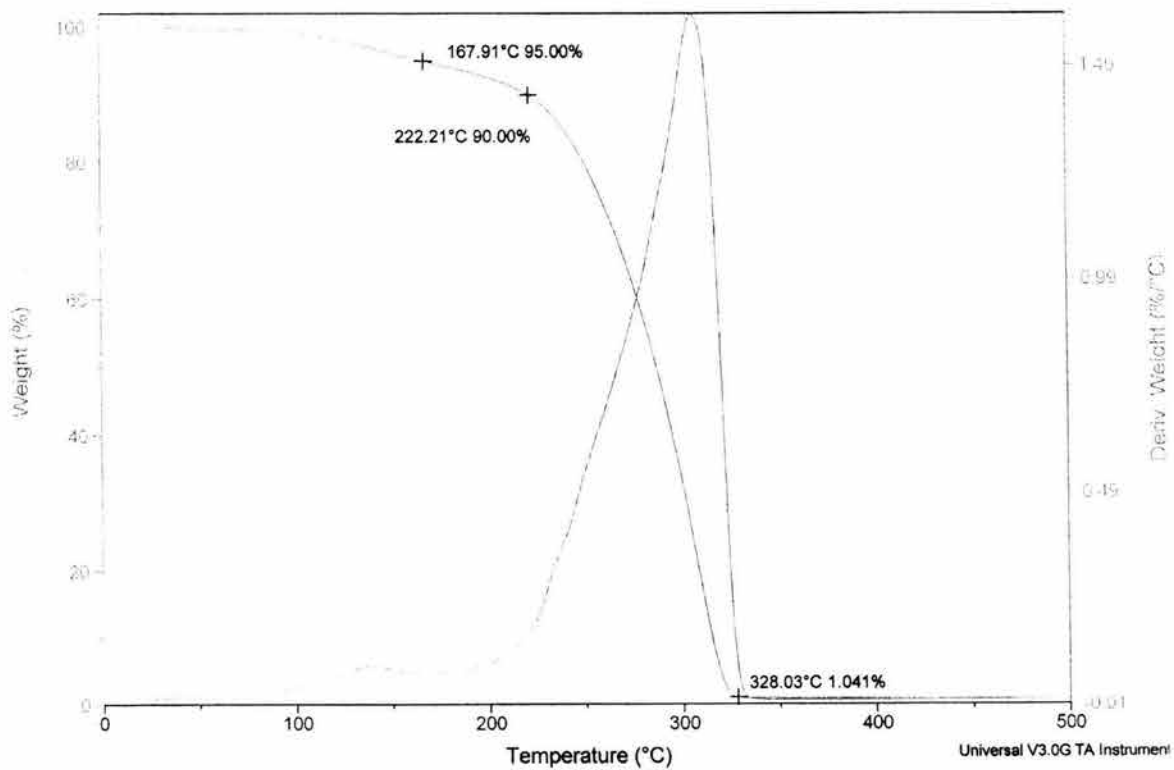
**hN2**



**hN3**



**hN4**

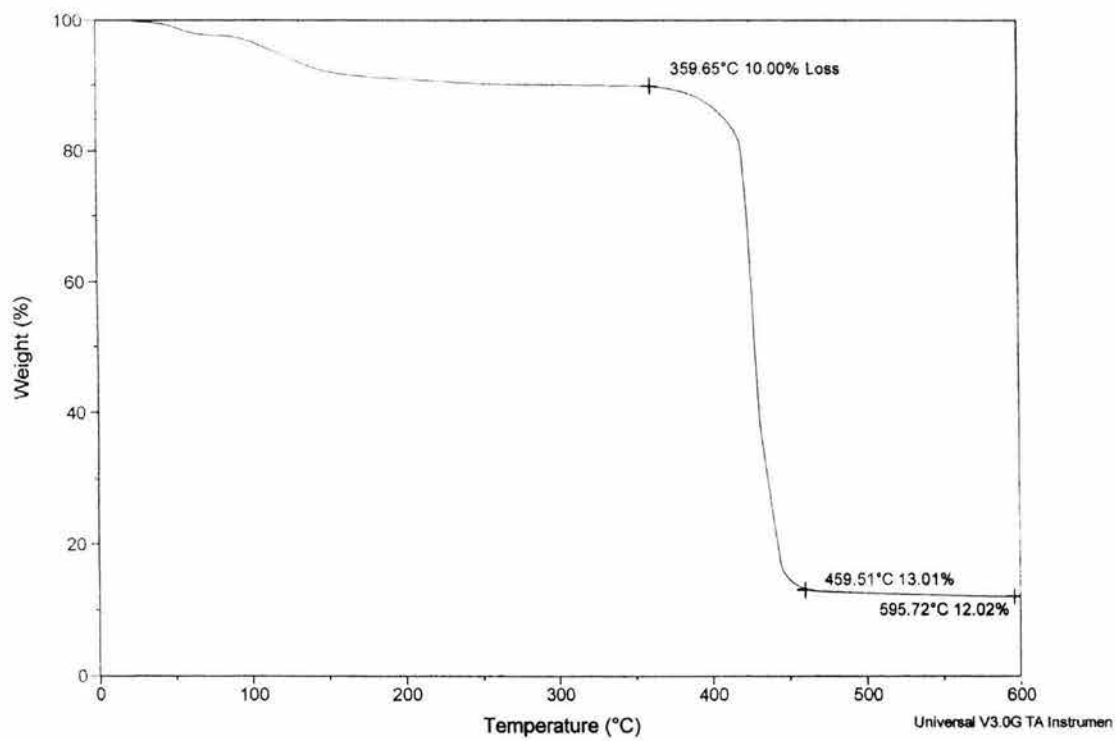




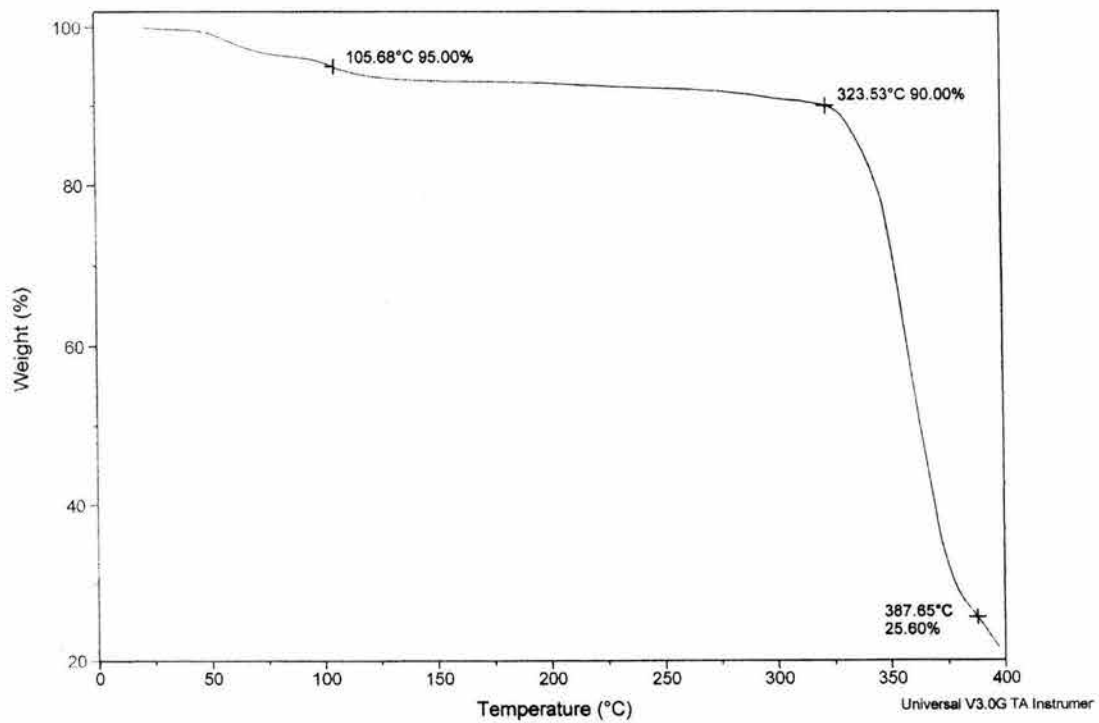
**Copolímeros**

**N1-N2**

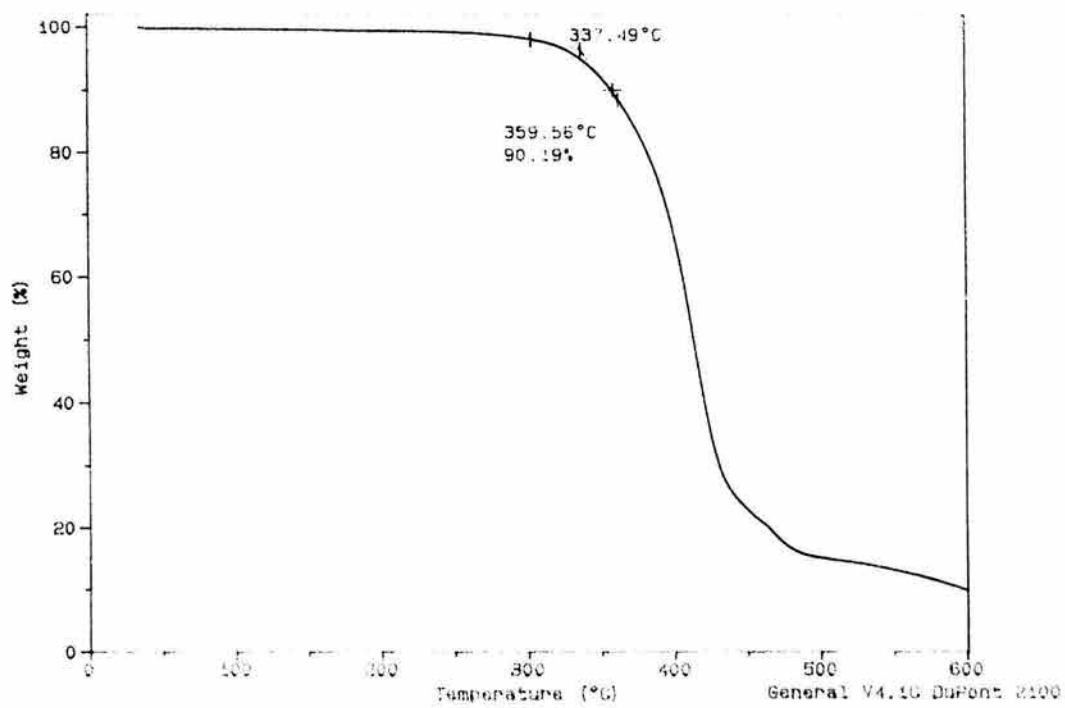
**50-50%**



**25-75%**

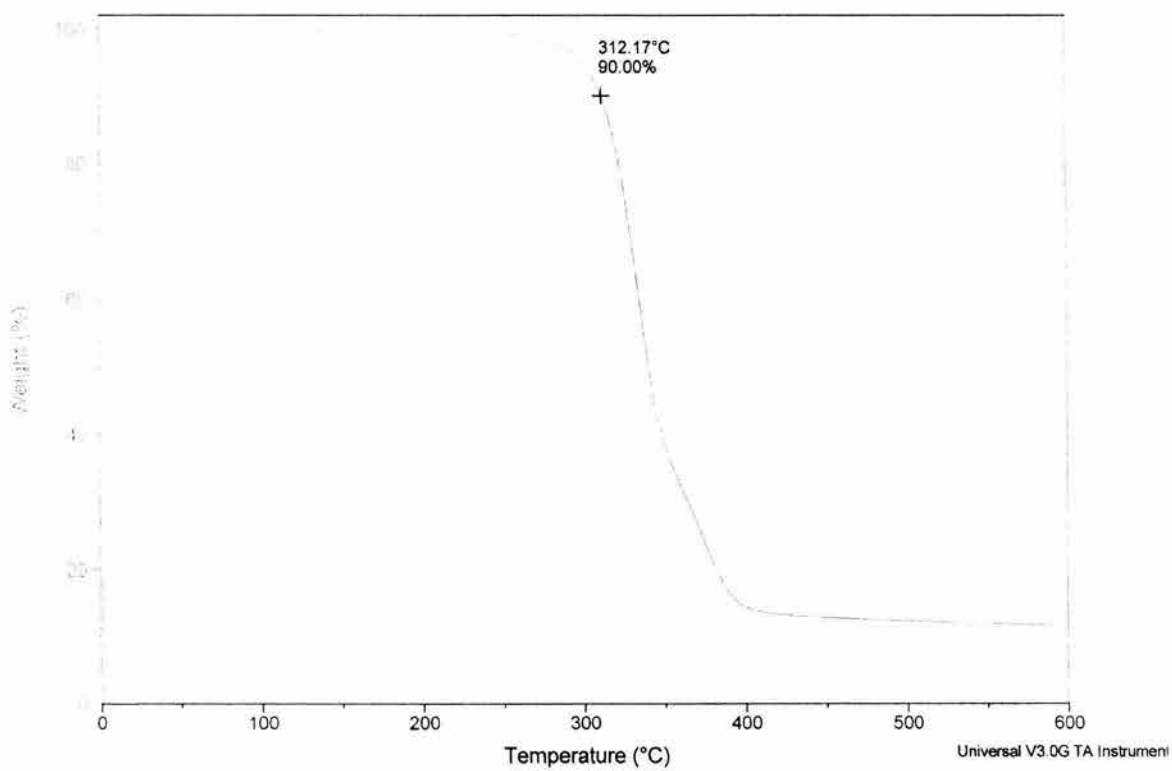


75-25%

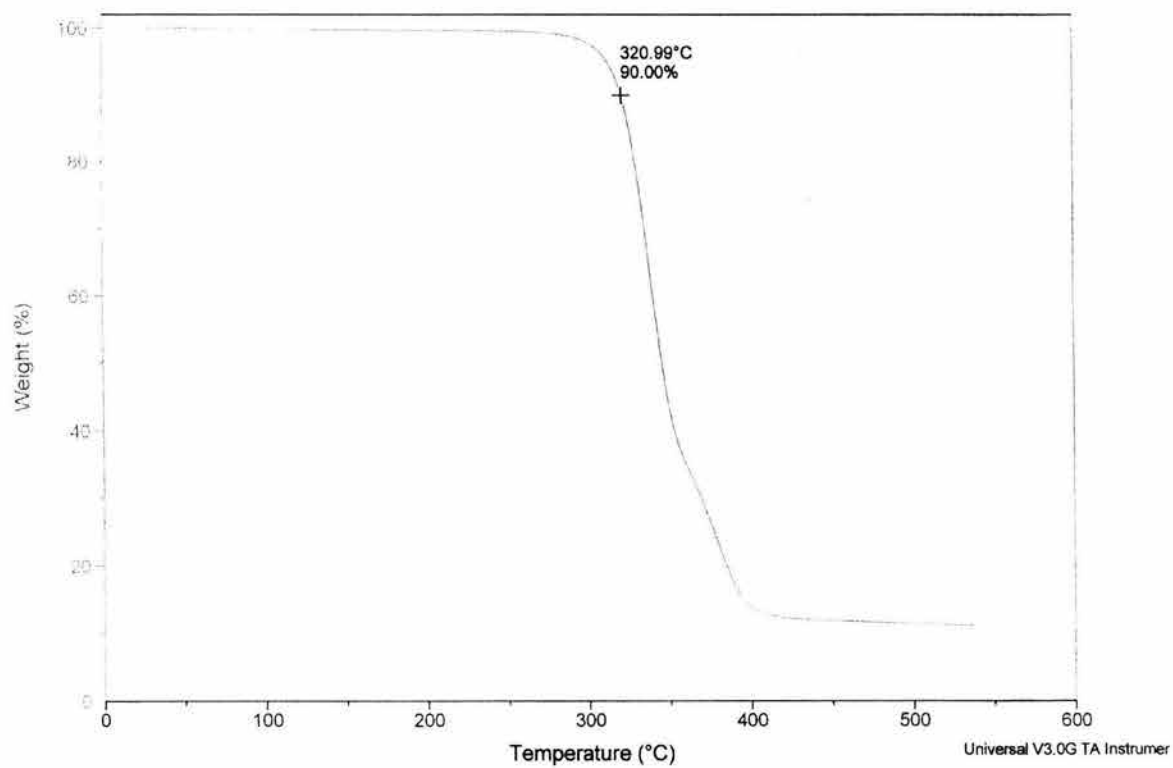


N1-N3

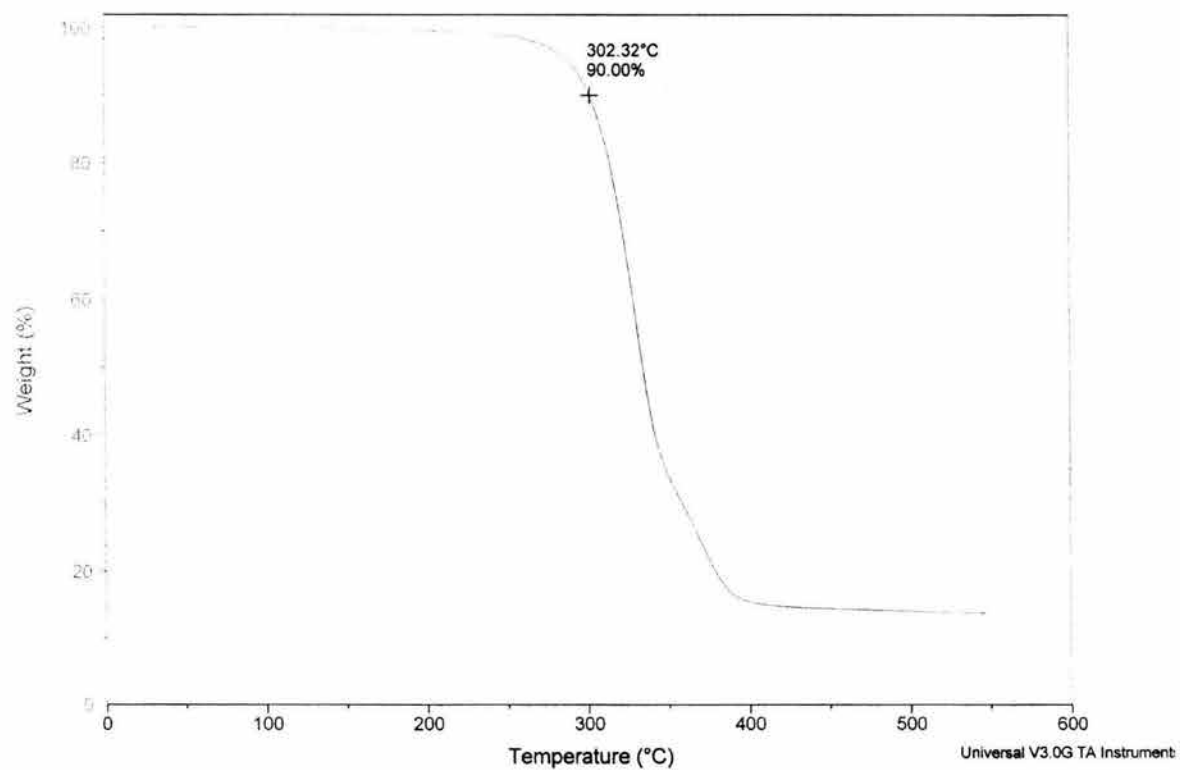
50-50%



## 25-75%

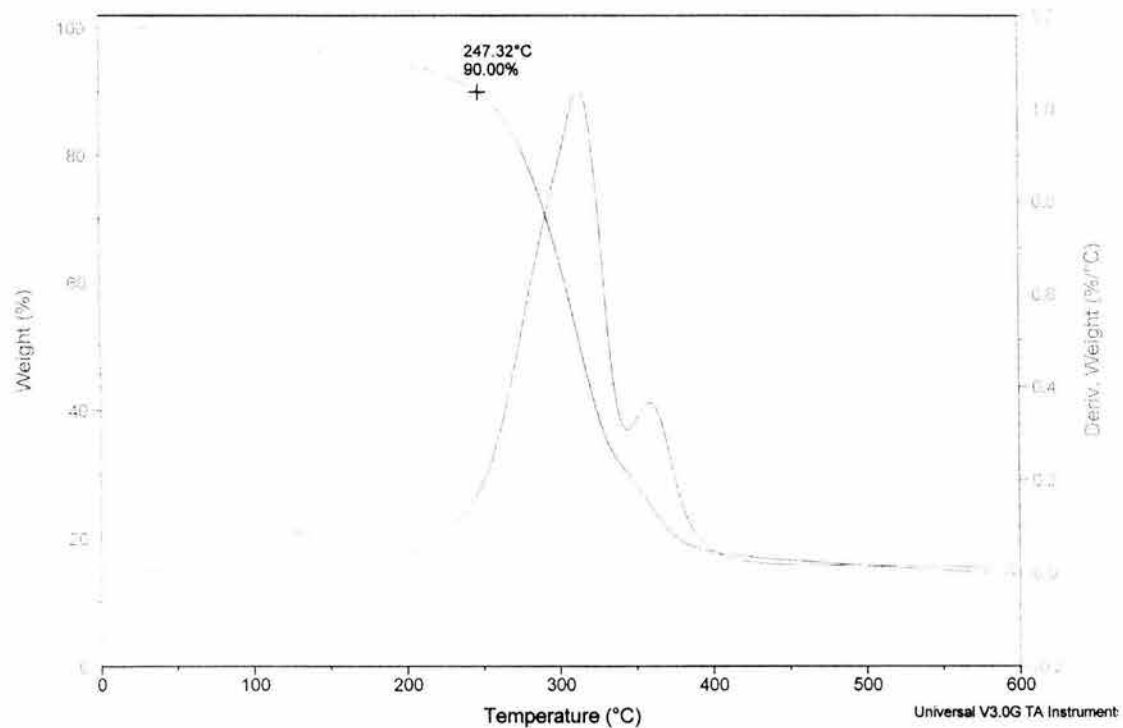


## 75-25%

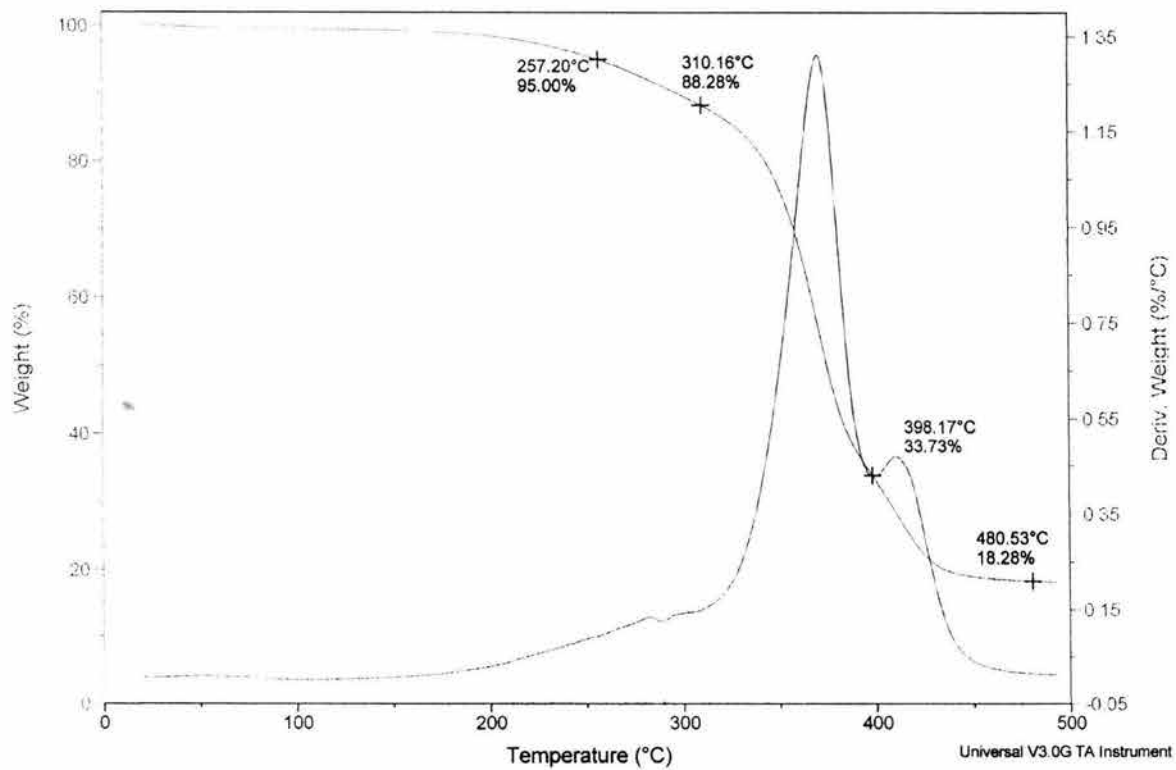


N1-N4

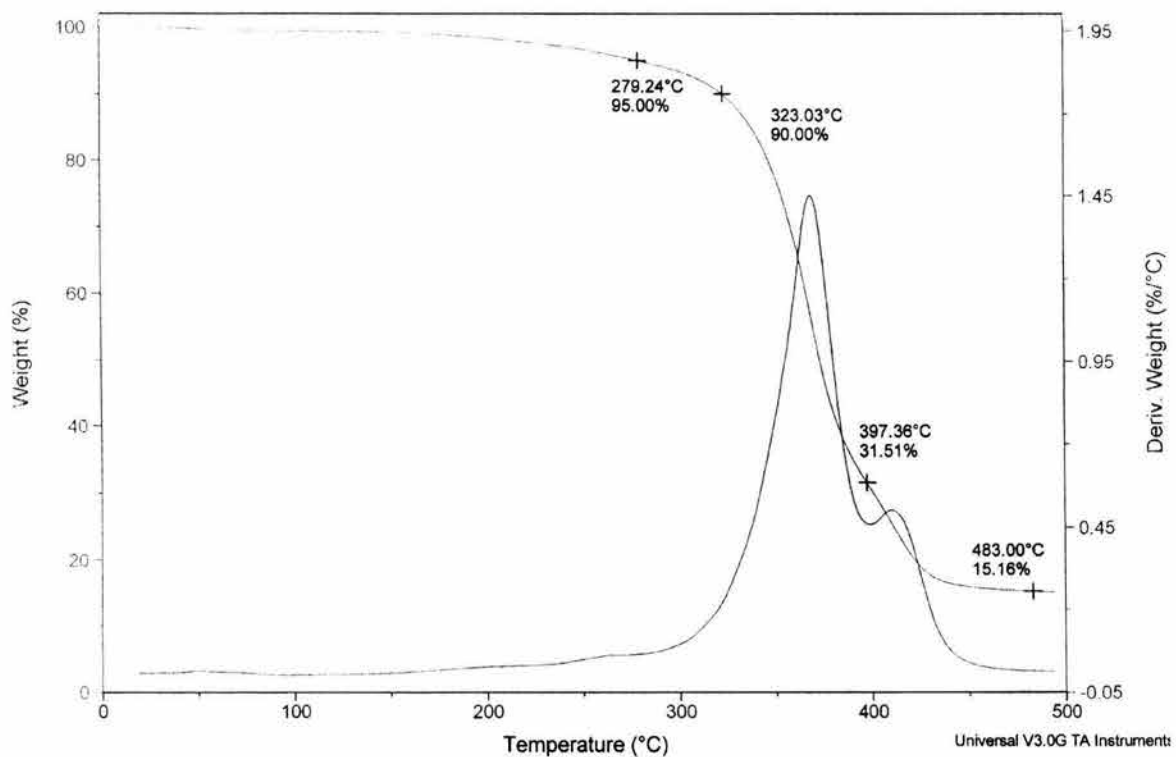
50-50%



25-75%

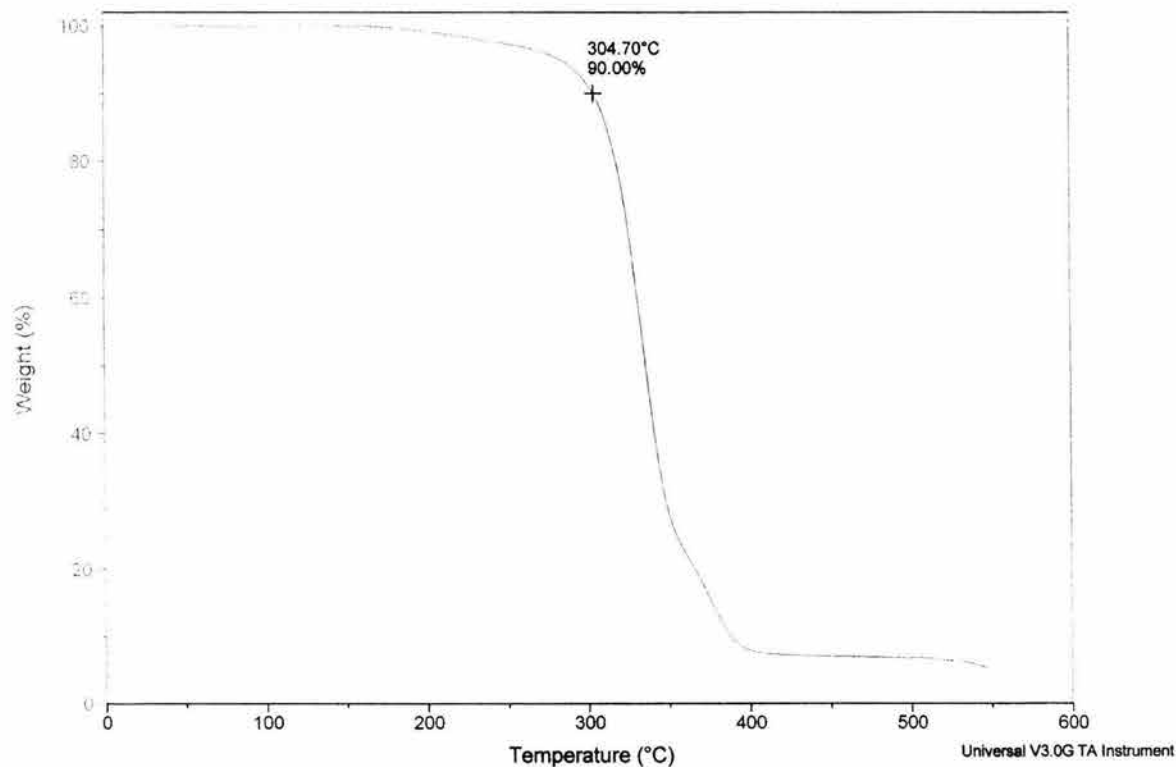


**75-25%**

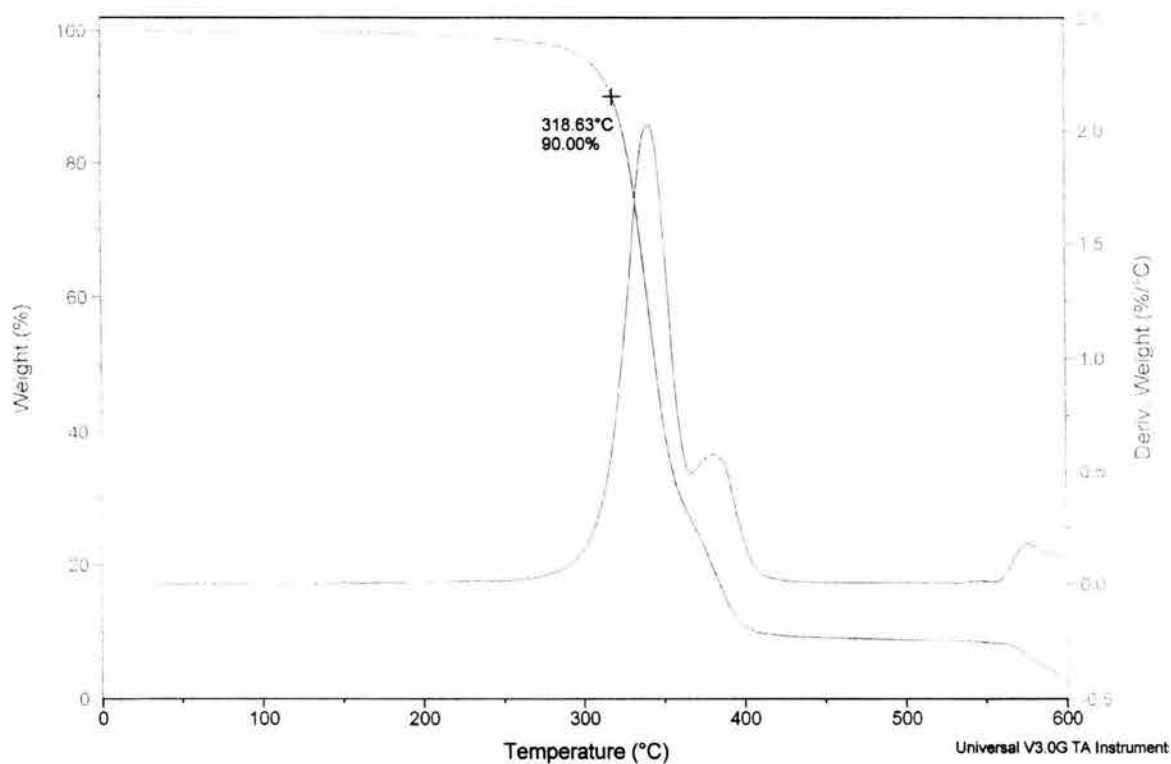


**N2-N3**

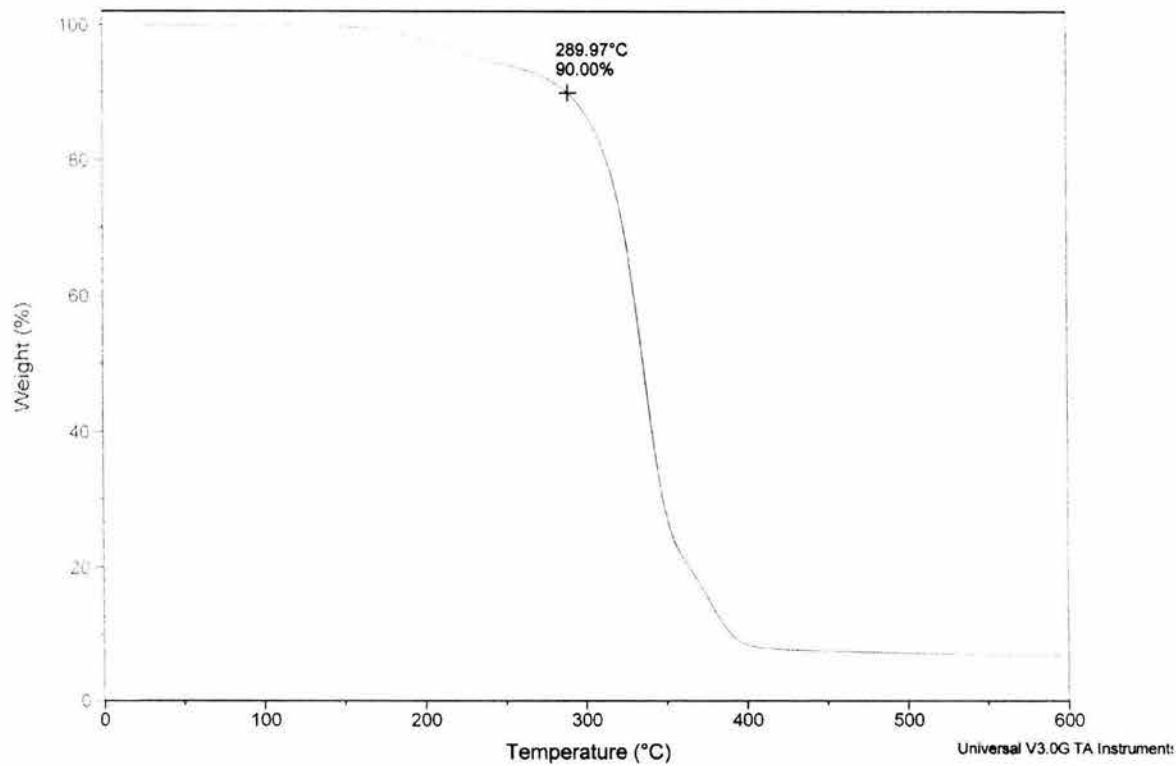
**50-50%**



**25-75%**

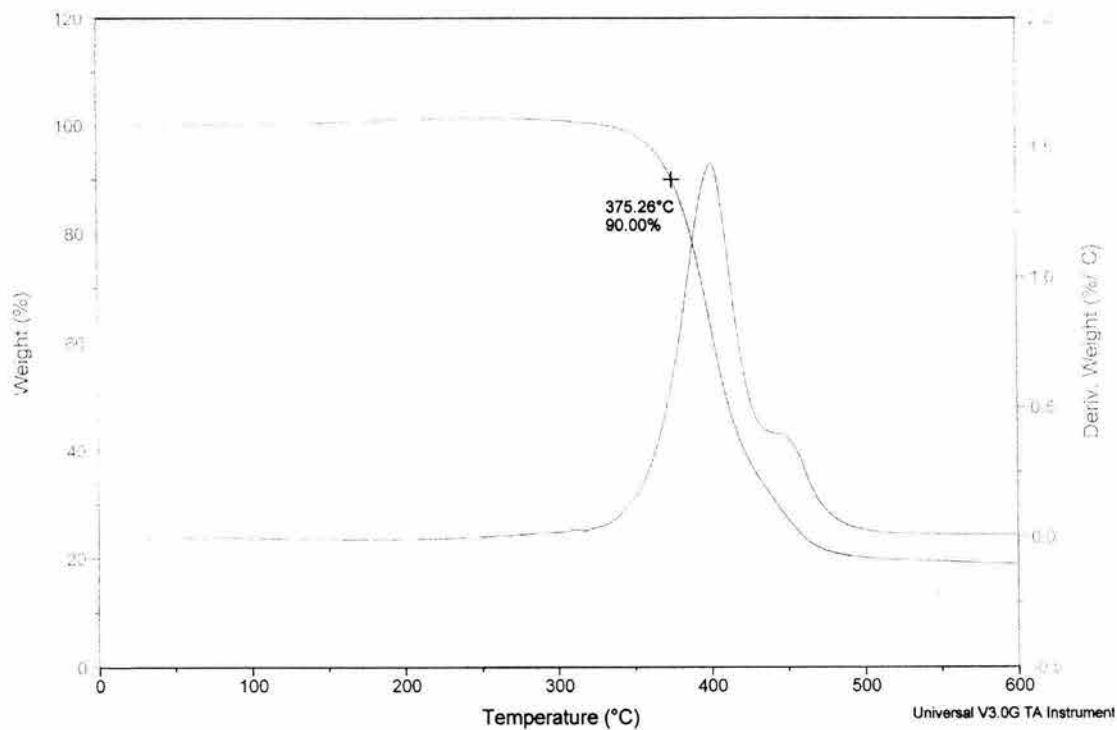


**75-25%**

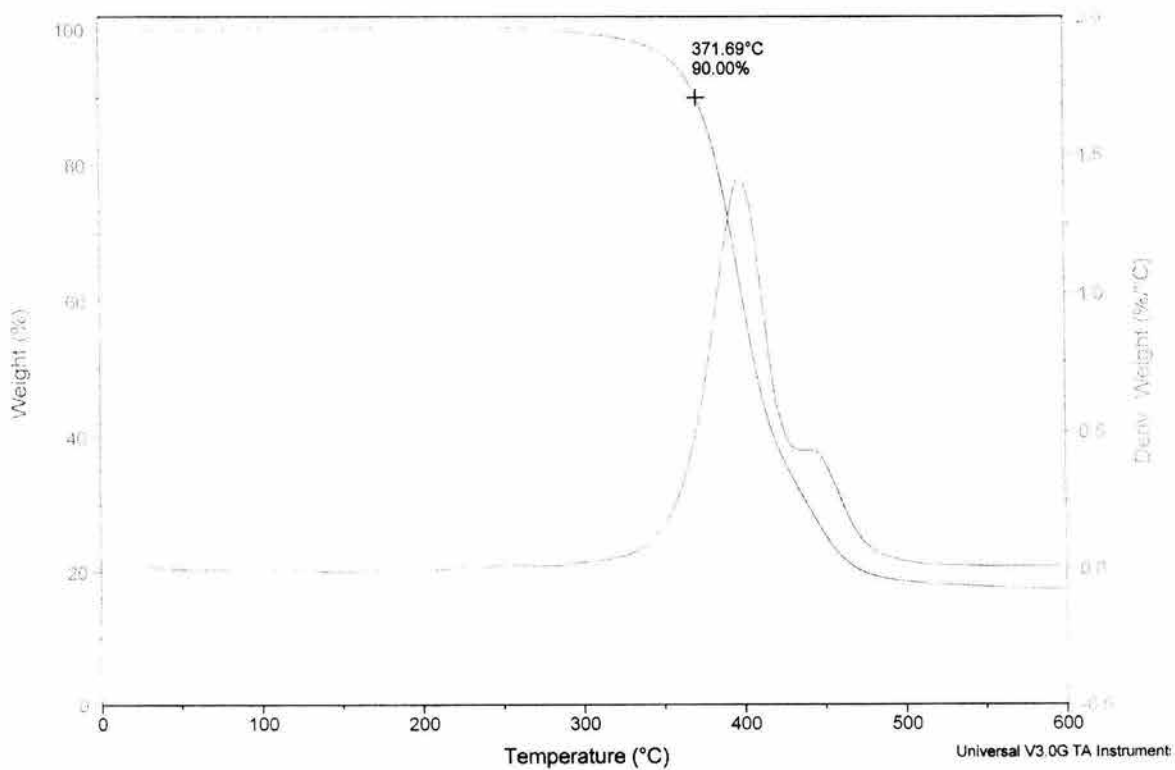


N2-N4

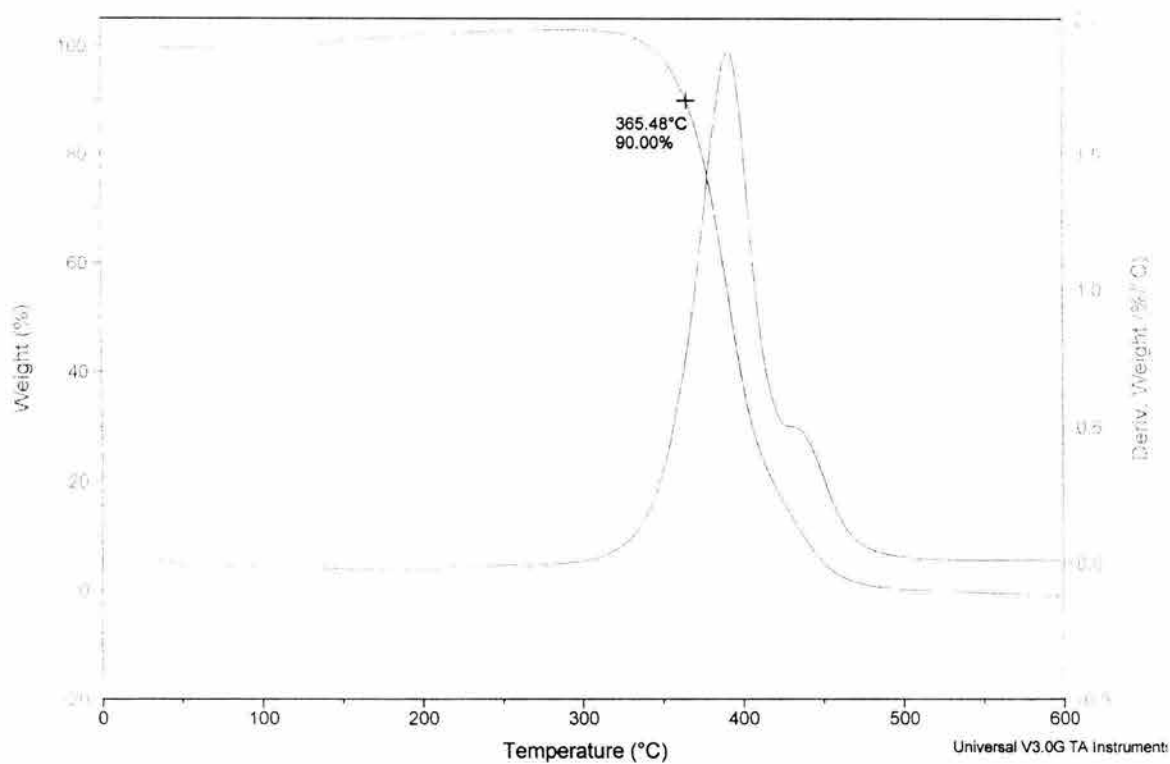
50-50%



25-75%

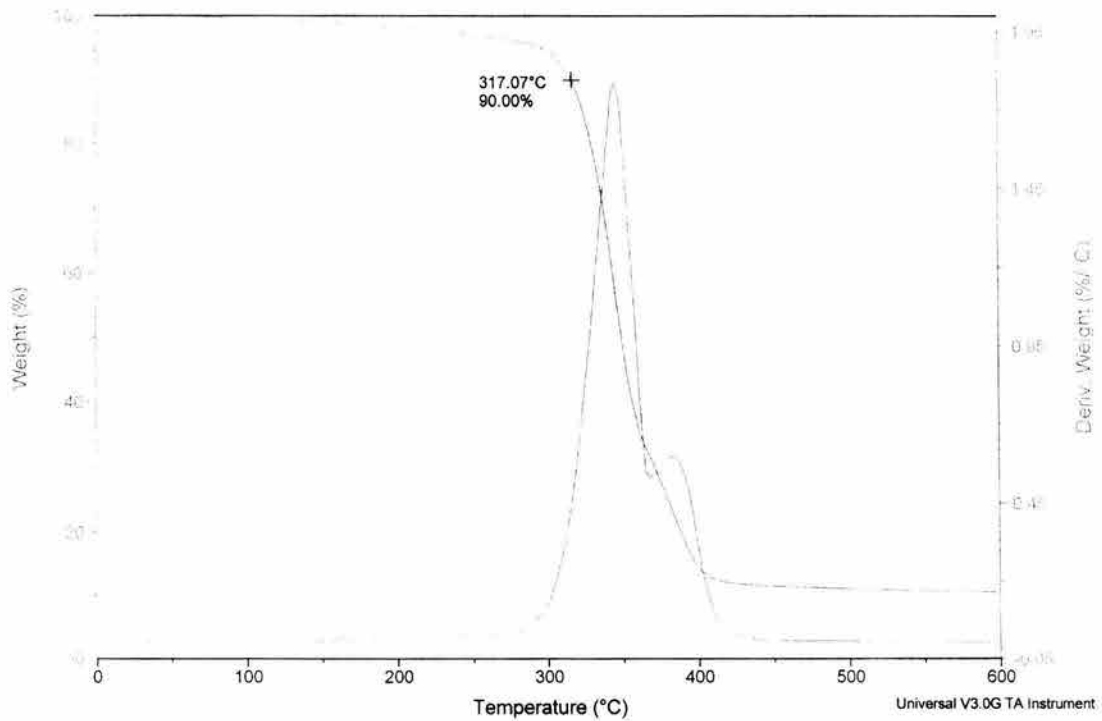


**75-25%**



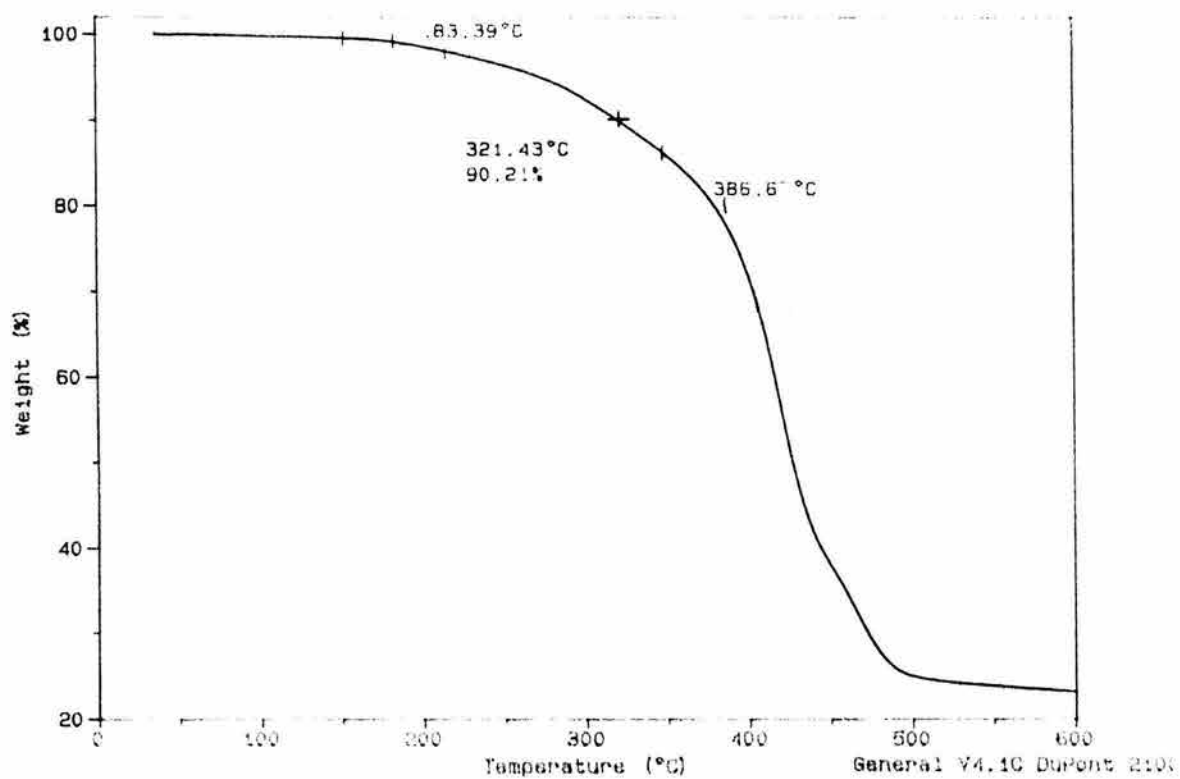
**N3-N4**

**50-50%**

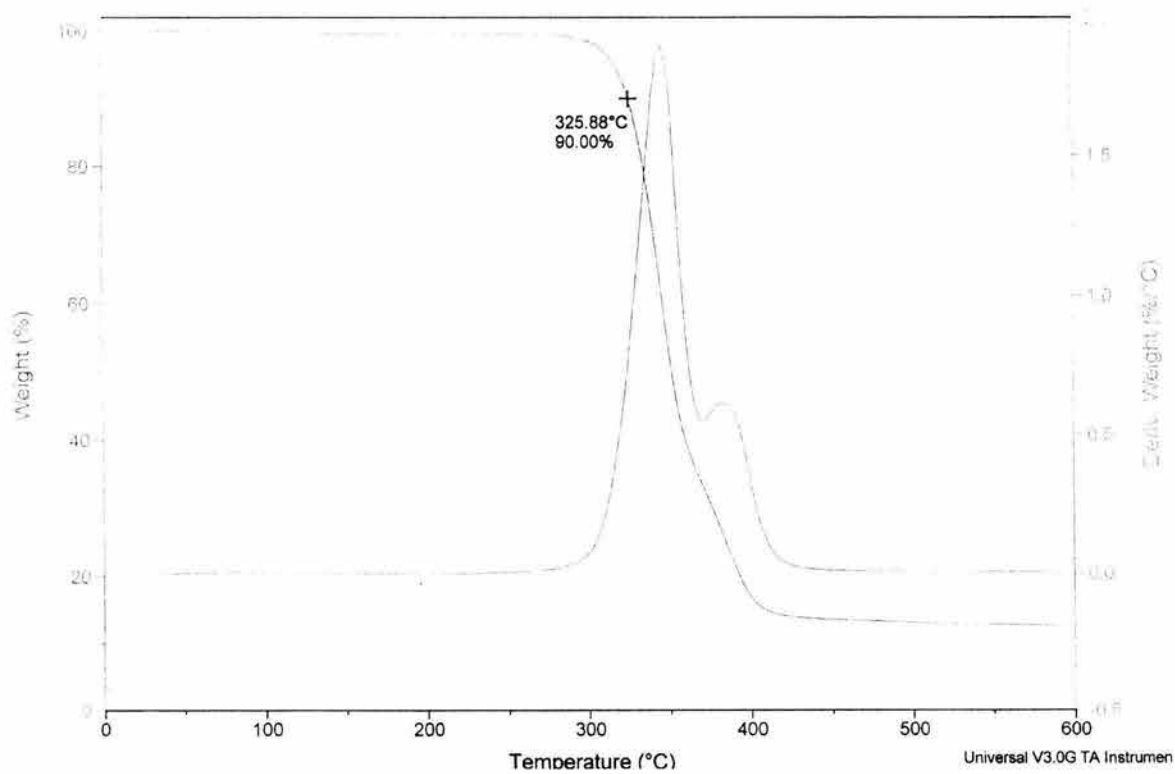




25-75%



75-25%



---

## Bibliografía

1. D. J. Brunelle, T.G. Shannon, *Macromolecules*, 1991, **24**, 3035.
2. H.Y.Juang, , T. L. Chen, J. P. Xu, *Macromolecules*, 1997, **30**, 2839.
3. H. Y. Juang, T. X. Liu, H. F. Zhang, T. I. Chen , y Z. S. Mo, *Polymer*, 1996, 3427.
4. P. Hubbard, W. J. Brittain, W. J. Simonsick, C. W. Ross, *Macromolecules*, 1996, **29**, 8304.
5. K. P. Chang, Y. Wang, y A. S. Hay, *Macromolecules*, 1995, **28**, 653.
6. K. P. Chang, Y. Wang, A. S. Hay, X. I. Hronowsky, R. J. Cotter, *Macromolecules*, 1996, **28**, 6705.
7. Y. Ding, A. S. Hay, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3090.
8. D. Xie, Q. Ji and H.W. Gibson, *Macromolecules*, 1997, **30**, 4814.
9. P. Hodge, HM Colquhoun and D.J. Williams, *Chem Ind (London)*, 1998, **162**, 3311.
10. M. Memeger, L. Lazar, D. Ovenall, y N. A. Leach, *Macromolecules*, 1993, **26**, 3476.
11. T. Takekoshi, J. M. Terry, *U. S. Patent 5, 362, 845*, 1994.
12. D. J. Brunelle, *Cyclic Polymers*, 2a edición Cluwer 2000.
13. S. Fomine, L. Fomina, V. García, y R. Gaviño, *Polymer*, 1998, **39**, 6415.
14. S. Fomine, L. Fomina, R. Arreola, C. J. Alonso, *Polymer*, 1999, **40**, 2051.
15. L. Fomina, S. Fomine, P. Ponce, T. Ogawa, L. Alexandrova, R. Gaviño, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 239.
16. P. Ponce, L. Fomina, E. Rivera, S. Fomine, *Macromolecular Theory Simul.*, 2000, **8**, 20.
17. D. J. Brunelle, *Ring Opening Polimerization. Mechanism, Catalysis, Structure, Utility*. Hanser Publishers, 1993.
18. H. R. Kricheldorf, M. Rabenstein, M Maskos, M. Schmidt, *Macromolecules*, 2001, **34**, 713.

19. L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.*, 1995, 1229.
20. E. Bondarenko and V. Shigalevskii, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 1986, **22**, 115.
21. H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* 1991, **124**, 529.
22. H. Langhals and P. Unold, *Angew. Chem. Int. Engl.*, 1995, **34**, 2234.
23. D.J. Brunelle en *Macromolecular Design of Polymeric Materials*; K. Hatada, T. Kitayama, O. Vogl, Eds.; Marcel Dekker: New York, 1997; capítulo 16.
24. D. J. Brunelle, J.E. Bradt, J. Serth-Guzzo, T. Takekoshi, T.L. Evans, E.J. Pearce, and P.R. Wilson, *Macromolecules*, 1998, **31**, 4782.
25. D.J. Brunelle, *New Methods of Polymer Synthesis*, ed. J.R. Ebdon and G.C. Eastmond, Blackie, London, 1995, Chap. 6.
26. Y. F. Wang, M. Paventi, K. P. Chan, and A. S. Hay, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1996, **34**, 2135-2148.
27. Y.F. Wang, M. Paventi and A.S. Hay, *Polymer*, 1997, **38**, 469.
28. Krzysztof Matyjaszewski, *Cationic polymerizations. Mechanisms, synthesis and applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
29. A. Ravve, *Principles of Polymer chemistry*, Plenum Press, USA, 1998.
30. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
31. J.B. Foresman and A. Frish, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2<sup>nd</sup> edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996.
32. Andrew R. Leach, *Molecular Modelling Principles and Applications*, Addison Wesley Longman Limited, Singapore, 1998.
33. *Titan. Tutorial and User's Guide*, Wavefunction Inc., Schrödinger, Inc., USA, 1999.
34. *Titan Version 1.0.5*, Wavefunction, Irvine, CA (2000).
35. *Jaguar 4.1*, Schrodinger, Portland, OR (2000).
36. A. Becke, *Phys. Rev. B*, 1988, **38**, 3098.

37. C. Lee, W. Yang and R. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
38. P. Ponce, L. Fomina and S. Fomine, *Phys. Org. Chem.*, 2001, **14**, 657.
39. K.J. Ivin, in *Polymer Handbook*, 2<sup>nd</sup> edn., J. Brandup and E.H. Immergut (eds), Chapter II-8, Wiley, New York, 1975.