



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE NUEVOS  
POLÍMEROS QUE CONTIENEN UNIDADES DE  
ÉTERES CORONA**

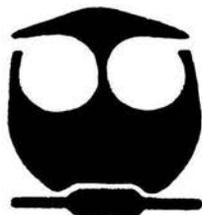
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**Q U Í M I C A**

P R E S E N T A:

**Ana María López Montañez**



FACULTAD DE  
QUÍMICA



MÉXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. Alejandrina Acosta Huerta  
Vocal: Prof. María del Consuelo Sandoval  
García  
Secretario: Prof. Mikhail Zolotukhin  
Suplente 1: Prof. Bernardo Antonio Frontana Uribe  
Suplente 2: Prof. Martha Menes Arzate

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM  
Departamento de Polímeros  
Circuito exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Del. Coyoacán, México.



DR. MIKHAIL ZOLOTUKHIN  
Asesor



ANA MARÍA LÓPEZ MONTAÑEZ  
Sustentante

*Con cariño a mis padres  
Alfonso y Magdalena.*

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por la dirección de este trabajo.

A las profesoras Alejandrina Acosta Huerta y Consuelo Sandoval García por las observaciones hechas en la revisión de este trabajo.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por su apoyo en las determinaciones de IR, DSC y TGA.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por los análisis de RMN.

Sobre todo a mis padres, y a mis hermanos Daniel, Cecilia e Israel por su apoyo incondicional.

# Índice

<b>Resumen</b>	IV
<b>Introducción</b>	V
<b>Objetivos</b>	VII
<b>1. Generalidades sobre polímeros</b>	1
1.1 Clasificación de polímeros	1
1.2 Estado físico	4
1.2.1 Comportamiento cristalino y amorfo	4
1.2.2 Transiciones térmicas	5
1.2.3 Propiedades mecánicas	6
<b>2. Antecedentes</b>	7
2.1 Éteres corona	7
2.1.1 Aspectos Históricos	7
2.1.2 Síntesis de éteres corona	8
2.1.3 Éteres corona con diferentes grupos incorporados	10
2.1.4 Formación de complejos con éteres corona	10
2.2 Polímeros lineales que contienen éteres corona	12
2.2.1 Métodos para introducir éteres corona como grupos terminales o como grupos laterales	13
2.2.2 Métodos para introducir éteres corona en la cadena principal	14

2.3 Polímeros que contienen éteres corona en la cadena principal sintetizados mediante poliacilación	18
<b>3. Reacciones utilizadas en la polimerización de éteres corona con ácidos dicarboxílicos y su posterior reducción</b>	<b>19</b>
3.1 Reacción de sustitución electrofílica aromática del benceno	19
3.2 Reacciones de Friedel-Crafts	20
3.2.1 Catalizadores empleados en las reacciones de Friedel-Crafts	22
3.2.1.1 Reactivo de Eaton	23
3.3 Reducción de policetonas aromáticas	23
3.3.1 Reducción con hidruros de organosilicio en medio ácido	24
<b>4. Desarrollo Experimental</b>	<b>26</b>
4.1 Disolventes y reactivos	26
4.1.1 Disolventes	26
4.1.2 Monómeros	26
4.2 Preparación del reactivo de Eaton al 8%	27
4.3 Síntesis de polímeros	27
4.4 Síntesis de copolímeros	28
4.5 Reducción de polímeros y copolímeros	28
4.6 Técnicas de análisis	29
4.6.1 Pruebas de solubilidad	29
4.6.2 Medición de viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ )	29
4.6.3 Espectroscopia de Infrarrojo	30
4.6.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	30
4.6.5 Análisis térmico	30
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>32</b>
5.1 Síntesis de polímeros y copolímeros	32
5.2 Reducción de los polímeros y copolímeros sintetizados	52
5.3 Propiedades de los polímeros y copolímeros sintetizados	56
5.3.1 Solubilidad	56

5.3.2	Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	57
5.3.3	Análisis Termogravimétrico (TGA)	65
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>68</b>
	<b>Apéndice</b>	<b>69</b>
A.1	Análisis térmico	69
A.1.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	69
A.1.2	Análisis Termogravimétrico (TGA)	70
	<b>Bibliografía</b>	<b>72</b>

# Resumen

Se sintetizaron y caracterizaron nuevos polímeros y copolímeros cuya composición química está constituida de éteres corona (dibenzo-18-corona-6, dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10) y residuos de ácidos dicarboxílicos (sebaíco, 1,12-dodecanodicarboxílico, 1,16-hexadecanodicarboxílico) alternando entre sí en la cadena principal, mediante la reacción de poliacilación de Friedel-Crafts. Se empleó el reactivo de Eaton (mezcla de ácido metilsulfónico y pentóxido de fósforo) como catalizador y disolvente.

Gracias a análisis estructurales mediante IR y RMN se demostró que el anillo aromático sufre monosustitución en la posición *meta*- y *para*- al grupo éter.

El tiempo y temperatura de reacción se variaron obteniendo en general, polímeros lineales de alto peso molecular.

Para mantener las propiedades electrodonadoras de los éteres corona incorporados en la cadena polimérica se procedió a reducir los grupos carbonilo a grupos metileno. Esta reacción se llevó a cabo con trietilsilano y ácido trifluoroacético como reductores. De esta manera se obtuvieron nuevos polímeros constituidos de éteres corona y cadenas alifáticas alternando entre sí, los cuales también presentaron linealidad y altos pesos moleculares.

Se caracterizaron las propiedades de los polímeros sintetizados y se encontró que todos son solubles en disolventes orgánicos comunes y que pueden formar películas flexibles. Mediante estudios de DSC se observó que todos los polímeros presentan transiciones de calor endotérmicas las cuales dependen de cada estructura, y mediante TGA se observó una termoestabilidad satisfactoria, ya que es la esperada para polímeros constituidos con cadenas alifáticas y residuos aromáticos.

# Introducción

Los poliéteres macrocíclicos llamados también éteres corona, poseen la habilidad de coordinarse a una gran variedad de cationes orgánicos e inorgánicos. Incorporar éteres corona a cadenas poliméricas permite aplicar esta propiedad de manera más versátil ya que se pueden formar fibras y películas, las cuales se emplean como acarreadoras de iones y catalizadoras de transferencia de fase. Estos polímeros pueden separar cationes de una disolución o de una mezcla de reacción cuando se coordinan a ellos, lo cual se lleva a cabo de manera más sencilla que cuando se emplean sólo los éteres corona cuya consistencia de polvo lo impide.

Se han sintetizado y estudiado ya una gran variedad de polímeros que contienen éteres corona (en la cadena principal, como grupos laterales o como grupos terminales), a pesar de que los métodos empleados son largos y costosos. Estos métodos por lo general primero implican la incorporación de varios grupos funcionales a los éteres corona, lo que los hace poco aplicables en la industria de materiales. Otra desventaja es que producen polímeros que contienen otros grupos funcionales además de los éteres corona, lo que cambia su selectividad u ocasiona su reactividad con los cationes que se coordinarán al polímero, y en este caso el polímero puede ser destruido.

Se conoce una síntesis de policetonas basada en la acilación de Friedel-Crafts en la cual se emplea una mezcla de pentóxido de fósforo y ácido metilsulfónico llamada reactivo de Eaton, como catalizador y disolvente. Esta síntesis se ha aplicado a policondensaciones de éteres dibenzo corona y ácidos dicarboxílicos. Un ejemplo es la policondensación del éter dibenzo-18-corona-6 con los ácidos hexanodioico, sebaico y 1,12-dodecanodicarboxílico. Estas síntesis se realizaron a temperatura ambiente y se obtuvieron rendimientos del 99 %. En ningún caso las propiedades térmicas fueron estudiadas, así como tampoco la sustitución del anillo aromático.

Este trabajo tiene el propósito de sintetizar polímeros semejantes con el método mencionado anteriormente, para optimizar su síntesis y posteriormente reducir los grupos carbonilo. De esta manera se espera obtener nuevos polímeros que sólo contengan éteres corona como grupos funcionales para aumentar su selectividad y disminuir su reactividad. También se pretende estudiar su estructura química y propiedades térmicas como primer paso al amplio estudio que requieren para ser empleados como nuevos materiales.

# Objetivos

1. Ampliar el estudio de la síntesis de polímeros constituidos del éter dibenzo-18-corona-6 y residuos de los ácidos sebaico y 1,12-dodecanodicarboxílico para encontrar los diferentes factores que afectan la reacción de polimerización.
2. Síntesis de nuevos polímeros que contienen ciclos de gran tamaño (éter dibenzo-24-corona-8 y éter dibenzo-30-corona-10) alternando con residuos de ácidos dicarboxílicos de diferente longitud (sebaico, 1,12-dodecanodicarboxílico y 1,16-hexadecanodicarboxílico).
3. Optimización de las condiciones de reacción para la síntesis de polímeros y copolímeros.
4. Reducción de los grupos carbonilo a grupos metileno mediante la reacción de cada polímero y copolímero con trietilsilano y ácido trifluoroacético.
5. Investigación de la estructura y propiedades de los polímeros y copolímeros sintetizados.

## Capítulo 1

# Generalidades sobre polímeros

Un *polímero* es una macromolécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. El material de partida del que se forma el polímero es llamado *monómero*, y las unidades químicas repetitivas algunas veces son casi equivalentes al monómero. Las reacciones mediante las cuales se combinan los monómeros son llamadas *polimerizaciones*.<sup>1</sup>

Un *copolímero* es un polímero construido por la repetición de dos o más unidades químicas simples de diferente composición química.

### 1.1 Clasificación de polímeros

Durante el desarrollo de la ciencia de los polímeros, se han empleado dos principales tipos de clasificaciones, la clasificación que considera la composición y estructura de los polímeros y la clasificación que se basa en el mecanismo de polimerización.

#### Clasificación de polímeros por su composición

Los polímeros fueron clasificados por Carothers (1929) en polímeros de condensación y de adición.<sup>1</sup>

A. *Polímeros de condensación*: son aquellos cuyas unidades repetitivas están unidas por grupos funcionales tales como ésteres, amidas, uretanos,

sulfuros o éteres y que fueron preparados por varias reacciones de condensación de monómeros polifuncionales con la eliminación de una pequeña molécula como el agua.

- B. *Polímeros de adición*: este tipo de polímeros no contiene grupos funcionales dentro de la cadena principal, pero pueden encontrarse como grupos laterales a ella. Su polimerización no produce una pequeña molécula y su unidad repetitiva tiene la misma composición que el monómero. La mayoría de los monómeros que producen polímeros de adición contienen dobles enlaces de carbono.

### **Clasificación de polímeros por su mecanismo de polimerización**

Flory (1953) asentó la clasificación de los polímeros de acuerdo al mecanismo de polimerización en reacciones por etapas, que en general forman polímeros de condensación, y reacciones en cadena, que comúnmente producen polímeros de adición.<sup>1</sup> Los dos tipos de reacción difieren básicamente en el tiempo requerido para completar el crecimiento de la cadena polimérica sin considerar la pérdida de una molécula o el tipo de enlace entre unidades.

- A. *Reacción por etapas*: en estas reacciones el tamaño de la cadena incrementa lentamente, procede de monómero a dímero, trímero, tetrámero, pentámero, y así sucesivamente. El tipo de producto está determinado por la funcionalidad de los monómeros, los monómeros monofuncionales dan productos de bajo peso molecular, los monómeros bifuncionales generalmente dan polímeros lineales y los monómeros polifuncionales dan polímeros ramificados o con enlaces entrecruzados.
- B. *Reacción en cadena*: estas reacciones requieren de un iniciador del cual se genera una especie con un centro reactivo, este centro reactivo puede ser un radical libre, un catión o un anión. La polimerización ocurre por la propagación del centro reactivo entre un gran número de monómeros. El crecimiento de la cadena se detiene con las posibles reacciones de terminación.

La velocidad a la que los monómeros desaparecen en la reacción en cadena es semejante que en la reacción por etapas, la diferencia es el tiempo requerido para el crecimiento de las cadenas poliméricas. Sin embargo, los pesos moleculares de los polímeros producidos después de algún tiempo de iniciada la reacción, serán característicamente diferentes para las dos polimerizaciones.

### **Clasificación de polímeros por su estructura**

De acuerdo a su estructura los polímeros pueden ser clasificados como lineales, ramificados o reticulados.<sup>1</sup>

- A. *Polímeros lineales*: en estos polímeros las unidades repetitivas se encuentran enlazadas una tras otra de manera continua como se muestra en la figura 1.1a.
- B. *Polímeros ramificados*: son aquellos en los cuales existen extensiones laterales de unidades repetitivas, produciéndose de esta forma puntos centrales de ramificación a lo largo de la cadena del polímero. Existen diferentes tipos de polímeros ramificados los cuales se representan en la figura 1.1. Pueden tener forma de peine largo **b** o corto **c**, cuando la ramificación es mayor se presentan con estructura dendrímica **d**. La propiedad que los hace diferentes de los polímeros lineales, es la disminución de cristalinidad, ya que los polímeros ramificados no se empaquetan tan fácilmente como los lineales.
- C. *Polímeros reticulados o entrecruzados*: en esta clase de polímeros las cadenas poliméricas se encuentran unidas unas con otras (Fig. 1.1e). Cuando el número de reticulaciones es muy grande se forman redes tridimensionales (geles). La reticulación puede llevarse a cabo durante el proceso de polimerización con el uso de monómeros apropiados.

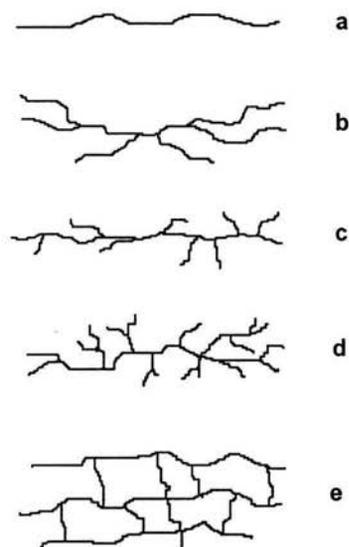


Figura 1.1 Clasificación de polímeros por su estructura: lineal **a**, ramificado largo **b**, ramificado corto **c**, ramificado dendrímérico **d** y reticulado **e**.

## 1.2 Estado físico

### 1.2.1 Comportamiento cristalino y amorfo

La mayoría de los polímeros presentan simultáneamente características de sólidos cristalinos y de líquidos altamente viscosos. El término *cristalino* se emplea para indicar las regiones ordenadas y el término *amorfo* para las desordenadas. El término *semicristalino* se refiere a polímeros parcialmente cristalinos aunque son muy raros los polímeros completamente cristalinos. El empaquetamiento cristalino se facilita para cadenas de polímeros que tienen regularidad estructural, solidez y algunos grados de flexibilidad.

La naturaleza de los polímeros cristalinos se ha estudiado de acuerdo a los siguientes modelos: <sup>1</sup>

### **Modelo de micela con flecos**

Este modelo considera que los polímeros están constituidos por pequeñas regiones cristalinas llamadas cristalitas, localizadas en medio de una matriz amorfa. Los cristalitas se forman cuando segmentos de cadenas poliméricas se alinean juntas. Cada cadena polimérica forma parte de diferentes cristalitas

### **Modelo de lamela**

La estructura de lamela se forma cuando delgadas láminas crecen a partir de una disolución de polímero o de la fusión. En esta lámina las moléculas de polímeros se encuentran dobladas a manera de acordeón, los dobleces pueden ser regulares y formar periodos uniformes llamados de reentrada adyacente, o las cadenas pueden estar desviadas de la lamela de manera irregular para después volver a entrar en ella, a este último arreglo se le conoce como cuadro de conexiones.<sup>1</sup>

La cristalización después de la fusión frecuentemente se desarrolla esféricamente, a estas estructuras se les conoce como esferulitas. Las esferulitas son estructuras policristalinas, su núcleo de crecimiento es un pequeño cristal en el cual se forma una pila de varias redes y cada lamela se extiende para formar una fibra lamelar. Las esferulitas tienen diferentes tamaños y grados de perfección los cuales dependen del polímero específico y de las condiciones de polimerización.<sup>1</sup>

## **1.2.2 Transiciones térmicas**

Los materiales poliméricos se caracterizan por dos principales tipos de transiciones térmicas, la temperatura de fusión cristalina  $T_m$ , y la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . La  $T_m$  es la temperatura de fusión a la cual la forma cristalina del polímero predomina y la  $T_g$  es la temperatura a la cual forma amorfa predomina, a esta temperatura el polímero adquiere las propiedades características del estado vítreo (quebradizo y rígido). Ambas transiciones ocurren en un amplio rango de temperatura y son afectadas por la simetría molecular y rigidez estructural de las cadenas poliméricas.<sup>1</sup>

Los polímeros completamente amorfos sólo presentan  $T_g$ , los completamente

cristalinos solo presentan  $T_m$  y los semicristalinos presentan ambas temperaturas de transición. Existen polímeros que sufren mas transiciones térmicas como transiciones cristal-cristal (de una forma cristalina a otra) y líquido-cristalino.

Algunos de los factores que disminuyen la cristalización aumentan los valores de  $T_m$  (también  $T_g$ ), debido a que el grado de cristalinidad es controlado cinética y termodinámicamente, mientras la  $T_m$  es controlada sólo termodinámicamente.<sup>1</sup>

### 1.2.3 Propiedades mecánicas

Muchas propiedades de polímeros tales como solubilidad, resistencia eléctrica y permeabilidad a los gases son importantes para determinar el uso de cada polímero, sin embargo la primera consideración para determinarlo es su comportamiento mecánico, es decir sus características de deformación y flujo cuando se someten a una fuerza de tensión-alargamiento. Esta propiedad generalmente se mide aplicando tensión al polímero para alargarlo hasta romperse. Los resultados se analizan graficando la tensión contra el alargamiento y se expresa en unidades de fuerza por unidad de área.

Los polímeros varían su comportamiento mecánico dependiendo el grado de su cristalinidad y entrecruzamiento. Sus valores de  $T_m$  y  $T_g$  también afectan las propiedades mecánicas debido a que el volumen específico y la capacidad calorífica cambian con las transiciones térmicas.

Los límites de temperatura para determinar la utilidad de un polímero son precisamente  $T_m$  y  $T_g$ . Un polímero amorfo pierde fuerza a valores cercanos a  $T_g$  y un polímero cristalino la pierde a valores cercanos a  $T_m$ .<sup>1</sup>

## Capítulo 2

# Antecedentes

### 2.1 Éteres corona

Los poliéteres macrocíclicos son conocidos comúnmente como éteres corona y son ampliamente usados gracias a su poder de complejación con metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición, así como algunos cationes orgánicos.

#### 2.1.1 Aspectos Históricos

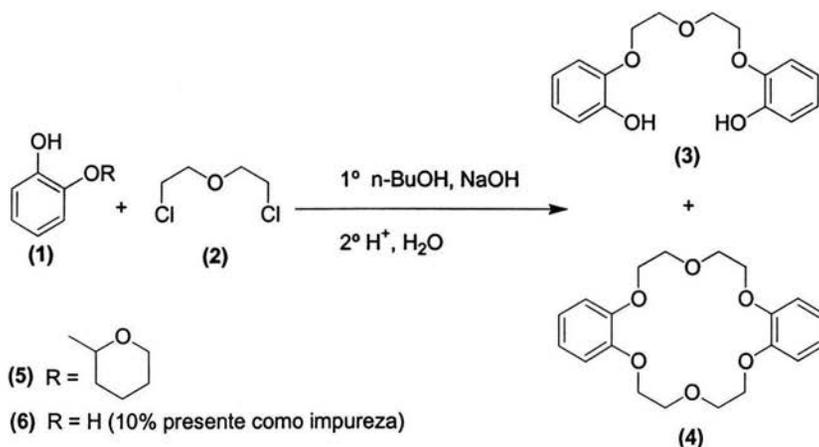
Los primeros poliéteres macrocíclicos fueron sintetizados por A. Luttringhaus<sup>2</sup> en 1937 como parte de una investigación sobre anillos de gran tamaño.

En 1967 C. J. Pedersen<sup>3</sup> reportó la formación de complejos estables entre poliéteres macrocíclicos y sales de metales alcalinos y alcalinotérreos. C. J. Pedersen obtuvo el éter dibenzo-18-corona-6 (**4**) que resultó como subproducto de la reacción de síntesis del difenol (**3**), a partir del éter bis (2-cloroetil) (**2**) y del derivado catecol monosustituido (**1**) con el sustituyente (**5**), la presencia del 10% del mismo catecol (**1**), pero con el sustituyente (**6**) como una impureza condujo a la formación del inesperado subproducto (**4**). Cuando la síntesis se llevó a cabo con este último catecol<sup>4,6</sup> se obtuvo un rendimiento del 45% del éter policíclico (Esq. 2.1). C. J. Pedersen<sup>4,5,6</sup> encontró que este compuesto es insoluble en metanol pero que se disuelve cuando se adicionan sales de sodio.

Posteriormente C. J. Pedersen<sup>6</sup> sintetizó más de 60 compuestos para optimizar el tamaño del anillo y el arreglo más estable de los átomos de oxígeno en los

macrociclos para formar complejos con una amplia variedad de especies cationicas. De esta manera encontró que los anillos que contienen de cinco a diez átomos de oxígeno, cada uno separado por dos átomos de carbono vecinos, son los que tienen mayor poder de complejación.

C. J. Pedersen<sup>4,5</sup> fue quien nombró a este tipo de compuestos como "éteres corona" y debido a la simplicidad del término se ha empleado con mayor frecuencia que la nomenclatura de la IUPAC.



Esquema 2.1 Obtención del éter dibenzo-18-corona-6 por C.J. Pedersen.

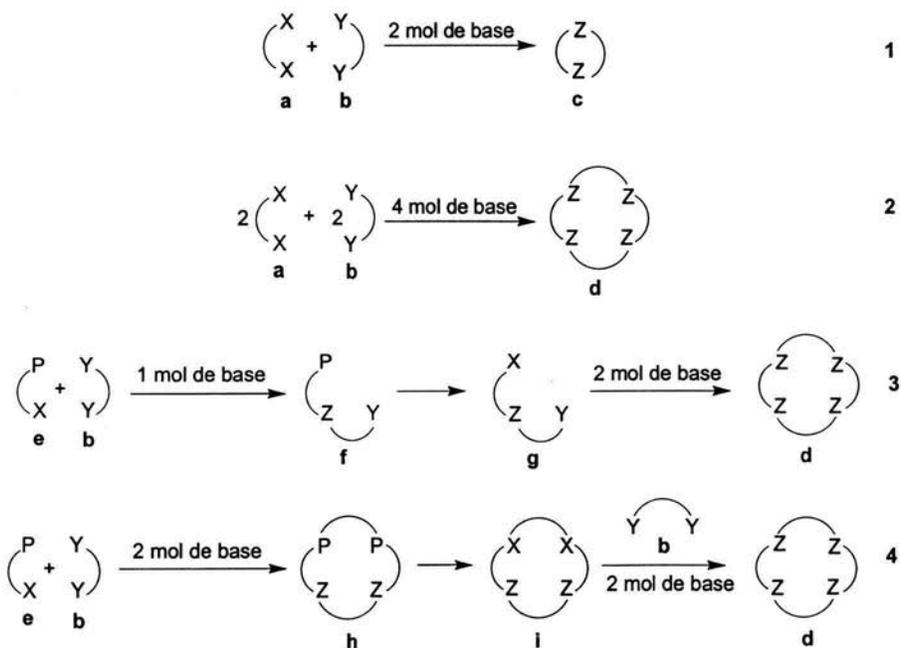
### 2.1.2 Síntesis de éteres corona

Se ha observado que en la síntesis realizada por C. J. Pedersen el paso de ciclización es facilitado por la presencia del ion sodio, el cual, mediante una interacción ion-dipolo atrapa al intermediario de tres moléculas alrededor de él en un semicírculo de tres cuartos y los coloca en un anillo cerrado. Numerosos polietéres macrocíclicos han sido aislados con buenos rendimientos gracias a síntesis en las que se encuentra un catión presente en el medio de reacción, como en la síntesis de éteres de Williamson.<sup>7</sup>

El método más común para preparar ligandos multidentados macrocíclicos es el

que se presenta en el esquema 2.2, del cual las ecuaciones 1 y 2 representan la preparación en un paso. Dependiendo de la naturaleza de X-X y Y-Y, en las moléculas a y b, las condensaciones pueden competir. En la ecuación 3 se representa la desventaja de que el intermediario g podría sufrir una ciclización intramolecular o una ciclización intermolecular. La ecuación 4 representa un método que proporciona buenos rendimientos de ligantes macrocíclicos.

La síntesis de Williamson de éteres<sup>7,8</sup> es el principal método para sintetizar poliéteres macrocíclicos, esta implica el desplazamiento de iones haluro de un dihaloalqueno ocasionada por el dianion derivado de un diol. Las ecuaciones 1-4 del esquema 2.2, en donde — = cadena de carbono, X = grupo saliente, Y = OH, Z = heteroátomo, P = base estable, representan esta síntesis. En algunas adaptaciones de la reacción se emplean ésteres sulfonato como grupos salientes. Las bases empleadas comúnmente son NaH, NaOH, KOH o Me<sub>3</sub>COK y los disolventes empleados son: Me(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, Me<sub>3</sub>COH, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe, Me<sub>2</sub>SO o THF. Las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente.



Esquema 2.2 Síntesis de ligantes multidentados macrocíclicos.

### 2.1.3 Éteres corona con diferentes grupos incorporados

Después de la síntesis reportada del éter dibenzo-18-corona-6, se han preparado una gran variedad de éteres corona, por ejemplo con diferente número de residuos aromáticos, con residuos aromáticos sustituidos, con unidades para-fenileno de los cuales existen una gran variedad, con diferentes anillos heterociclos como furano, piridina, tiofeno y con grupos carbonilo.<sup>8</sup>

### 2.1.4 Formación de complejos con éteres corona

Gracias a la combinación de su estructura cíclica y la propiedad electrodonadora de los átomos de oxígeno, los éteres corona pueden coordinarse a cationes orgánicos e inorgánicos de diferente manera: cuando el tamaño de la cavidad del ligante y el diámetro del catión tienen el tamaño ideal para coordinarse con relación 1:1 (sal:ligante, como el (7) que se presenta en la figura 2.1), el catión se coordina centrado en el plano del anillo del éter corona, si no es así el éter corona envuelve al catión de una manera no planar. Si la cavidad es mucho mayor que el catión, entonces dos cationes pueden ser coordinados al mismo tiempo por un solo éter corona como el (8) de la figura 2.1, pero si el catión es mucho más grande se puede formar un complejo tipo sandwich donde el catión es atrapado entre dos éteres corona.<sup>8</sup>

Con iones metálicos de transición como Fe, Co, Ni, Ag, Zn, Cd, Mg, Pd, Pt, etc., y con lantánidos y actínidos, por su tamaño pueden coordinarse a éteres corona de cinco o seis átomos de oxígeno. Un ejemplo de ellos es el complejo  $UCl_4$ -diciclohexano-18-corona-6.<sup>9</sup>

Cuando los éteres corona se coordinan a moléculas neutras como tiourea, dimetil-acetilen-hexacarboxilato, bencensulfonamida, forman estructuras monoclinicas.

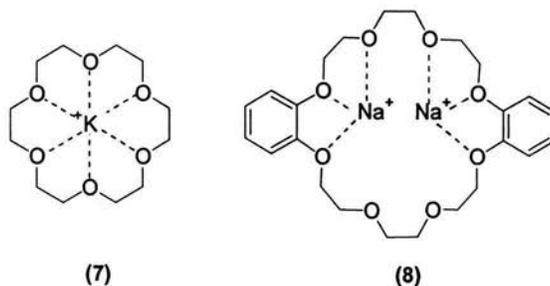


Figura 2.1 Éter 18-corona-6: en él los seis átomos de oxígeno tienden a un plano hexagonal cuando se coordina al catión potasio (7). Di(sodio o-nitrofenolato) éter dibenzo-24-corona-8: en él dos átomos de oxígeno no participan en la coordinación y los iones o-nitrofenolato sirven como puentes hacia ambos cationes para completar su coordinación de seis (8).

Se han sintetizado una gran variedad de éteres corona variando parámetros como: número de átomos de oxígeno, tamaño del anillo, longitud del puente de metilenos, sustitución de otros heteroátomos (N y S), la incorporación de residuos aromáticos (benceno, bifenilo, naftaleno) y sistemas heteroatómicos (piridina, furano, tiofeno) en el ciclo, y de acuerdo a las diferentes estructuras generadas, se han clasificado en diferentes grupos tales como coronandos y catapinandos (Fig. 2.2) (de este último grupo se han desarrollado los criptandos), cuyos complejos correspondientes se llaman coronados y catapinados respectivamente.<sup>8</sup>

Se han encontrado estructuras triclinicas en complejos formados con criptandos policíclicos y podandos de cadena abierta.

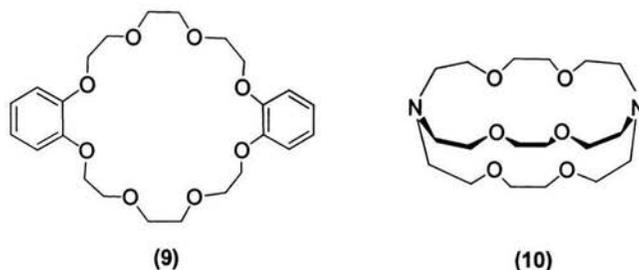


Figura 2.2 Estructuras del coronando éter dibenzo-24-corona-8 (9) y del catapinando (criptando) (10).

La incorporación de poliéteres macrocíclicos en cadenas poliméricas abre nuevas posibilidades en las propiedades de polímeros, gracias a su capacidad para formar complejos.

## 2.2 Polímeros lineales que contienen éteres corona

Los éteres corona pueden estar incorporados en polímeros lineales de diferentes maneras: como grupos terminales de la cadena **a**, como grupos laterales a la cadena principal **b**, dentro de la cadena principal **c** (Fig. 2.3) o como una mezcla de ellos.

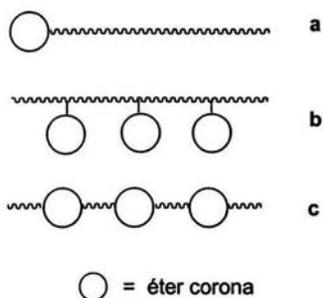


Figura 2.3 Polímeros lineales que contienen éteres corona como grupos terminales **a**, como grupos laterales **b**, como parte de la cadena principal **c**.

### 2.2.1 Métodos para introducir éteres corona como grupos terminales o como grupos laterales

En general los métodos para sintetizar polímeros con éteres corona como grupos terminales o como grupos laterales de la cadena polimérica, son polimerizaciones en cadena.<sup>10</sup> En la figura 2.4 se presentan dos polímeros que contienen éteres corona como grupos terminales y en la figura 2.5 dos polímeros que los contienen como grupos laterales.

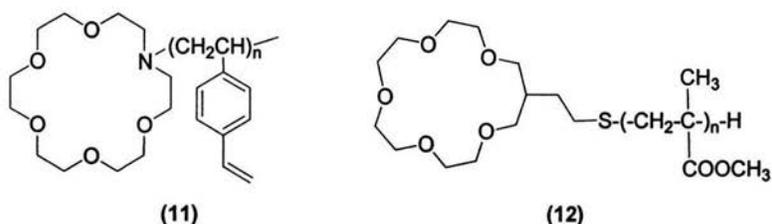


Figura 2.4 Oligómero de estireno (11) y polimetacrilato (12) sintetizados mediante polimerizaciones en cadena.<sup>10</sup>

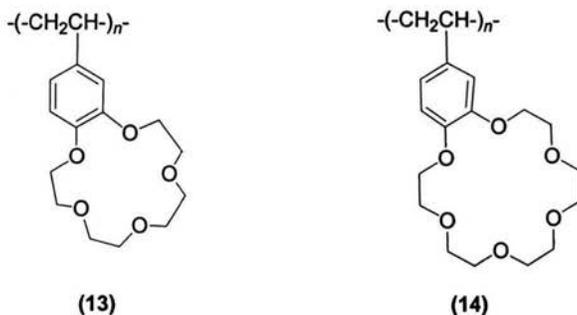
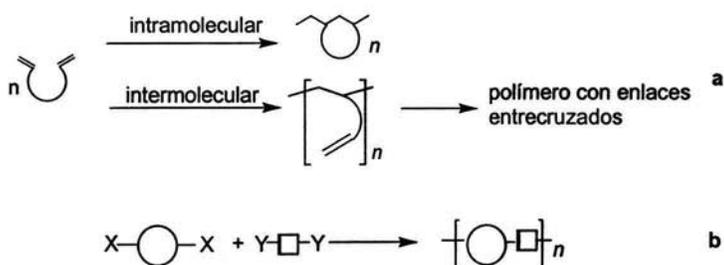


Figura 2.5 4'-vinilbenzo-15-corona-5 (13), 4'-vinilbenzo-18-corona-6 (14) sintetizados mediante radicales libres a partir de un éter corona derivado de un vinilo.<sup>10</sup>

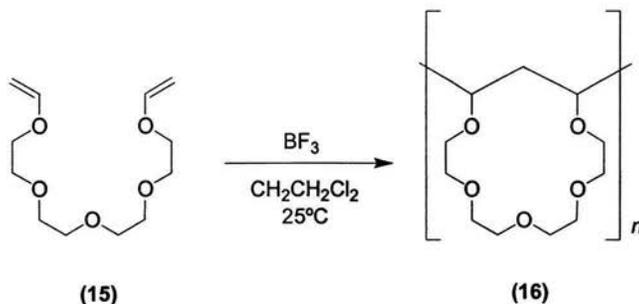
## 2.2.2 Métodos para introducir éteres corona en la cadena principal

Para introducir éteres corona en la cadena principal de un polímero se emplean la ciclopimerización que es una reacción en cadena y la condensación que es una reacción por etapas. Con estos métodos se puede preparar polímeros con alto contenido de éteres corona (Esq. 2.3).<sup>10</sup>



Esquema 2.3 Métodos para introducir éteres corona en la cadena principal: ciclopimerización a, condensación b.

Por ejemplo la ciclopimerización de diviniltetraetilenglicol (15) da como resultado el polímero (16) (Esq. 2.4).<sup>11</sup>



Esquema 2.4 Ciclopimerización de diviniltetraetilenglicol (15).

Se han sintetizado poliamidas, poliimidias, poliureas, poliuretanos, poliésteres, y poliamidoximas con éteres corona incorporados mediante policondensación. En la figura 2.6 se muestran las estructuras de algunos de estos polímeros. La poliamida (17) preparada en forma de película puede extraer cationes alcalinos de soluciones del cloruro metálico (20%) en el orden  $K^+ > Na^+ > Li^+ > Cs^+$ , los cationes alcalinotérreos no se coordinan a esta película. Las propiedades mecánicas de la película no se alteran con la presencia de los cationes. La poliamida (18) puede ser empleada como membrana para transporte de iones. Dicho transporte disminuye en el orden  $K^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$ , lo cual es consistente con el orden de complejación de los cationes con el éter dibenzo-18-coro-6. Se ha observado que una membrana con una mezcla de la poliamida (18) con PVP muestra una apreciable variación en la selectividad del transporte de iones, aparentemente debido a un incremento en la hidrofili- cidad de la membrana. El poliuretano (19) se coordina al potasio con una fuerza de magnitud semejante a la del monómero éter corona, y con el sodio no forma complejos. La poliamidoxima (20) es un polímero con enlaces entrecruzados que puede coordinarse a metales de transición como Ni(II), Co(II), Cu(II) y UO(II). El poliéster (21) es soluble en disolventes orgánicos comunes, presenta una temperatura de transición vítrea cercana a 65 °C y una pérdida de 5% de peso a 355 °C en el aire.<sup>10</sup>

También se preparó una serie de éteres diazocoro-6 los cuales se sometieron a policondensación con varios compuestos bifuncionales para producir poliureas oligoméricas, poliésteres, y poliamidas que contienen éteres diazocoro-6. El polímero (22) de la figura 2.7, se coordina con metales alcalinos y cationes de calcio y el (23) es una poliurea preparada a partir de 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxaciclooctadecano con toluen 2,4-diisocianato en diclorometano.<sup>10</sup>

Otro ejemplo de polímeros sintetizados mediante condensación es el (24) preparado a partir del ácido glicólico y dibenzo-18-coro-6 en presencia de una mezcla de trifluoruro de boro y ácido trifluoroacético (Fig. 2.8).<sup>10</sup>

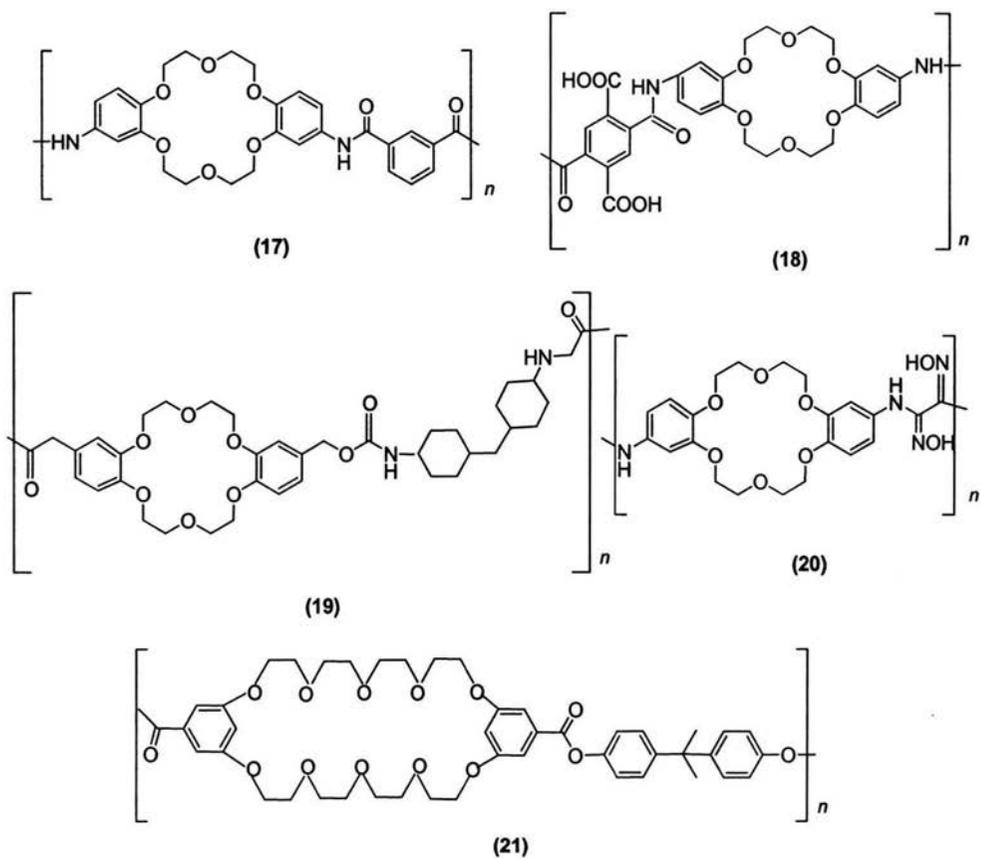


Figura 2.6 Estructuras de diferentes polímeros preparados mediante condensación: poliamidas (17) y (18), poliuretano (19), poliamidoxima (20) y poliéster (21).

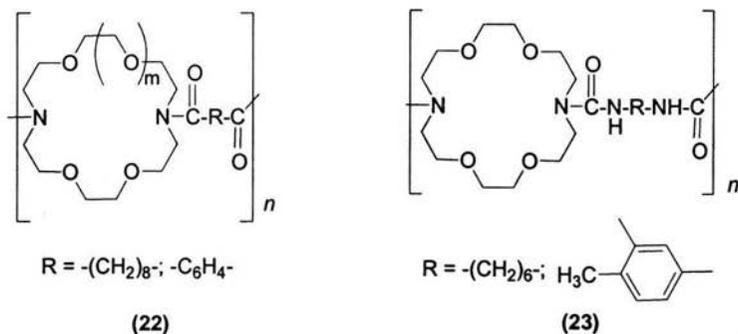


Figura 2.7 Polímeros preparados a partir de éteres diazocorona: polímero lineal **(22)**, poliurea **(23)**.

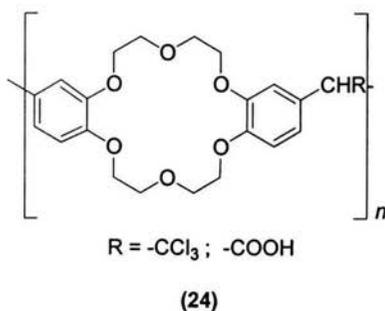


Figura 2.8 Polímero preparado a partir de la condensación del ácido glicólico y dibenzo-18-corona-6 en presencia de  $\text{BF}_3\text{-CF}_3\text{COOH}$ .

Como se puede observar los métodos para obtener polímeros con éteres corona incorporados en la cadena principal son largos y en general requieren que estos macrociclos contengan grupos funcionales. En este trabajo se busca realizar la síntesis en un paso sin emplear éteres corona con grupos funcionales para lo cual se emplea la reacción de poliacilación de Friedel-Crafts.

### 2.3 Polímeros que contienen éteres corona en la cadena principal sintetizados mediante poliacilación

La reacción de polimerización de éteres corona con ácidos dicarboxílicos se ha llevado a cabo mediante la poliacilación de Friedel-Crafts con el reactivo de Eaton como catalizador y disolvente. Esta reacción ofrece un método de síntesis en el que no se emplean éteres corona con grupos funcionales.

En la primera acilación de este tipo reportada<sup>12</sup>, se emplearon los éteres dibenzo-18-corona-6 y dibenzo-24-corona-8 y ácidos carboxílicos como electrófilos. De esta manera se obtuvieron cetonas con rendimientos del 85-95% cuando la reacción se realizó a temperatura ambiente, pero cuando se llevó a cabo a 50 °C se obtuvo una cantidad considerable de subproductos.

En la primera poliacilación reportada<sup>13</sup> se empleó sólo el éter dibenzo-18-corona-6 como sustrato y como electrófilos los ácidos hexanodióico, sebaico y 1,12-dodecanodicarboxílico. La reacción se llevó a cabo de 24 a 72 h, a temperatura ambiente y se obtuvieron rendimientos del 99%. Los polímeros obtenidos presentan alto peso molecular comprobado con su viscosidad inherente y por la formación de películas flexibles.

También se han sintetizado policetonas que contienen éteres corona y ferrocenos<sup>14</sup> (25) o derivados protegidos N-ftalimido de  $\beta$ -anilina y ácido 11-aminoundecanóico<sup>15</sup> (26), mediante la misma reacción y el mismo catalizador (Fig. 2.9).

En ningún caso de los polímeros antes mencionados se realizaron análisis de propiedades térmicas y tampoco se estudió la sustitución del anillo aromático.

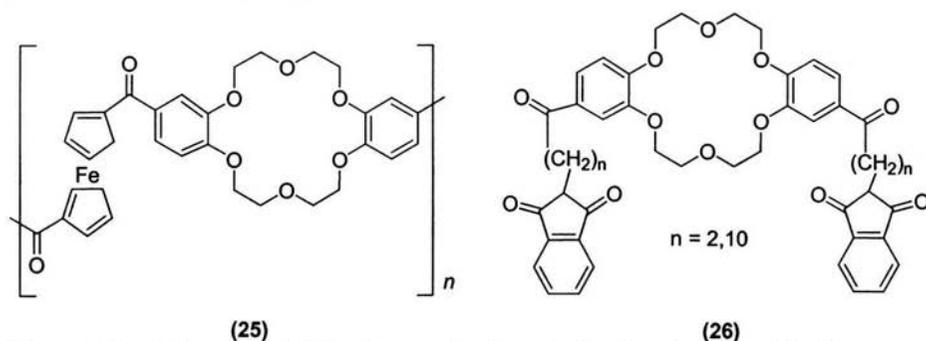


Figura 2.9 Polímeros sintetizados mediante poliacilación de Friedel-Crafts con el reactivo de Eaton.

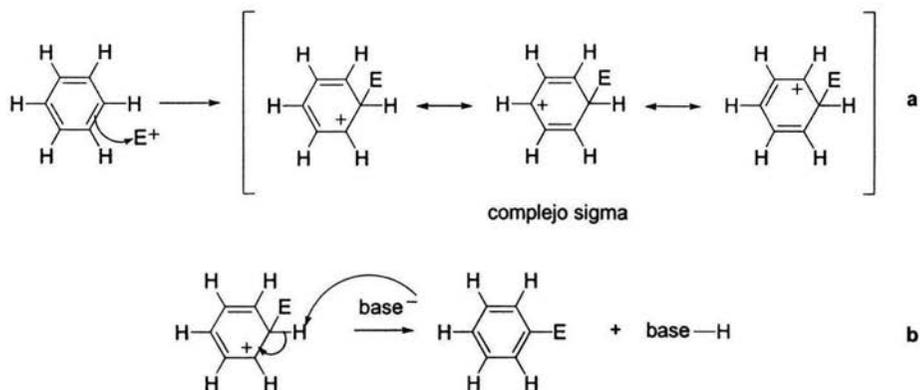
## Capítulo 3

# Reacciones utilizadas en la polimerización de éteres corona con ácidos dicarboxílicos y su posterior reducción

### 3.1 Reacción de sustitución electrofílica aromática del benceno

La reacción de sustitución electrofílica aromática se origina con el ataque de los electrones  $\pi$  del benceno a un electrófilo fuerte produciendo un carbocatión. Este carbocatión estabilizado por resonancia se conoce como complejo sigma, debido a que el electrófilo está unido al anillo de benceno por un nuevo enlace sigma. El complejo sigma es no aromático debido a que el átomo de carbono híbrido  $sp^3$  interrumpe el anillo de orbitales  $p$ , pero recupera la aromaticidad, ya sea por inversión del primer paso o por la pérdida del protón en el átomo de carbono tetraédrico, en este caso se origina un producto de sustitución (Esq. 3.1).<sup>16</sup>

Esta reacción nos permite introducir una gran variedad de grupos funcionales directamente en el anillo aromático, como los grupos alquilo y acilo, los cuales se incorporan al anillo mediante las reacciones de Friedel-Crafts.



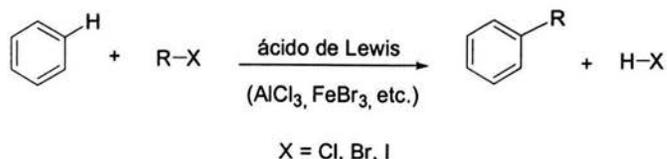
Esquema 3.1 Reacción de sustitución electrofílica aromática: formación del complejo sigma **a**, sustracción de un protón del complejo sigma para dar el producto de sustitución **b**.

### 3.2 Reacciones de Friedel-Crafts

Las reacciones de Friedel-Crafts son ampliamente usadas en síntesis orgánicas para formar enlaces carbono-carbono.

#### Alquilación de Friedel-Crafts

En la reacción de alquilación de Friedel-Crafts se forma un carbocatión al tratar un halogenuro de alquilo con un ácido de Lewis, generalmente cloruro de aluminio: el cloruro de aluminio ácido, sustrae al halógeno básico del halogenuro de alquilo formando un ion complejo de aluminio y un carbocatión (también se puede formar un complejo polarizado:  $R-X^+ AlCl_3^-$ ). El carbocatión (o el complejo polarizado), ataca al anillo aromático. La pérdida de un protón del complejo sigma genera al producto final.<sup>16</sup> El esquema 3.2 representa la reacción total de alquilación.



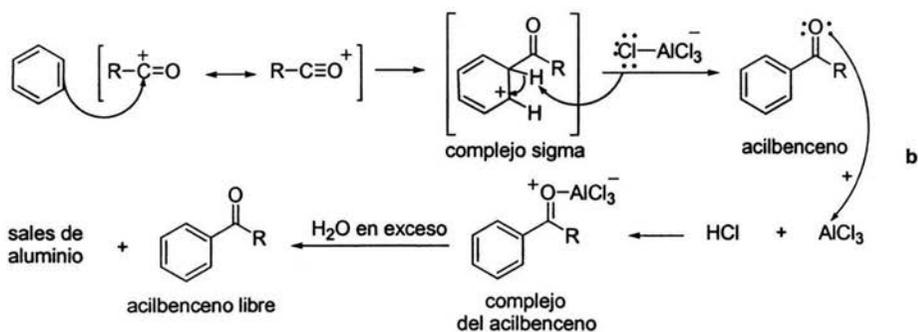
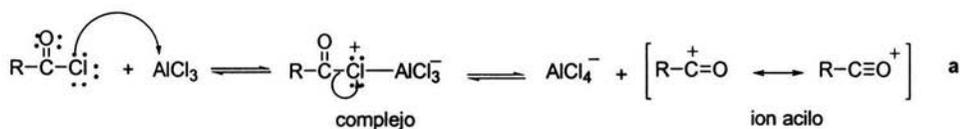
Esquema 3.2 Reacción de alquilación de Friedel-Crafts.

### Acilación de Friedel-Crafts

La reacción de acilación de Friedel-Crafts es un método muy importante para la preparación de cetonas aromáticas. La acilación es análoga a la alquilación, pero el reactivo es un halogenuro de acilo y el producto un acilbenceno. El halogenuro de acilo forma un complejo con el cloruro de aluminio, con la pérdida del ion tetracloroaluminio ( $\text{AlCl}_4^-$ ) se produce un ion acilo estabilizado por resonancia (Esq. 3.3 a). El ion acilo es un electrófilo potente que reacciona con el benceno o algún derivado del benceno para formar un acilbenceno, es decir una cetona (Esq. 3.3 b).<sup>6</sup>

El grupo carbonilo de la cetona se coordina al cloruro de aluminio dando un complejo del acilbenceno como primer producto. El complejo se hidroliza agregando agua y así se produce el acilbenceno libre (Esq. 3.3 b).

Mientras la alquilación requiere de una cantidad catalítica de cloruro de aluminio, la acilación requiere sólo de un equivalente, ya que este se combina con un equivalente del halogenuro de acilo, dando cantidades del acilbenceno proporcionales a la cantidad de catalizador.



Esquema 3.3 Mecanismo de reacción de la acilación de Friedel-Crafts: formación del ion acilo **a**, formación del acilbenceno **b**.

### 3.2.1 Catalizadores empleados en las reacciones de Friedel-Crafts

La alquilación y acilación de Friedel-Crafts requieren de ácidos fuertes de Lewis como catalizadores ya que son electrófilos muy poderosos. El cloruro de aluminio es el más empleado debido a que además de ser el más eficiente, es barato, pero se conocen muchos otros haluros metálicos que pueden ser empleados, entre ellos  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$ , algunos de ellos pueden dar rendimientos semejantes al cloruro de aluminio.<sup>17</sup>

Numerosas cetonas aromáticas han sido preparadas mediante la acilación de Friedel-Crafts, utilizando una gran variedad de catalizadores (generalmente usados con un exceso de cantidad molar) tales como la zeolita, paladio, trimetilsilil polifosfato, sales de tetracloruro de silicio-plata, ácido polifosfórico y el ácido metilsulfónico.<sup>19</sup> En el

presente trabajo se emplea una mezcla de ácido metilsulfónico con pentóxido de fósforo (llamado reactivo de Eaton) como catalizador y disolvente.

### 3.2.1.1 Reactivo de Eaton

El reactivo de Eaton<sup>19</sup> es una mezcla con relación molar 1:10 de pentóxido de fósforo y ácido metilsulfónico que se desarrolló para sustituir al ácido polifosfórico.

El ácido polifosfórico es uno de los reactivos más efectivos para realizar alquilaciones y acilaciones de alquenos y compuestos aromáticos, entre otras reacciones. Debido a sus propiedades físicas como su gran viscosidad, impiden la disolución de muchos compuestos y sólo puede emplearse a temperaturas menores a 90 °C. El reactivo de Eaton se prepara simplemente disolviendo pentóxido de fósforo en ácido metilsulfónico, la disolución resulta líquida, incolora, ligeramente viscosa, fácil de manejar y es un buen disolvente para muchos compuestos orgánicos, por lo que se ha empleado como agente deshidratante para la preparación de policetonas<sup>20,21</sup> y diarilsulfonas.

## 3.3 Reducción de policetonas aromáticas

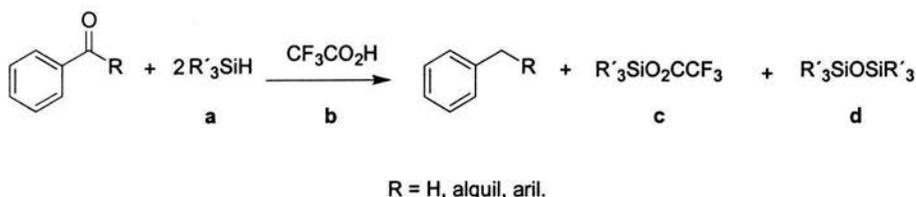
Cuando se desea obtener un benceno monoalquilado libre del producto polialquilado, es decir, evitar transposiciones de un halogenuro, se lleva a cabo una acilación de Friedel-Crafts seguida de una reducción. Esto se debe a que en la acilación de Friedel-Crafts siempre se obtiene el producto monoacilado ya que el grupo acilo que se introduce en el anillo lo desactiva con respecto a una nueva sustitución y la reacción se suspende después de la introducción de un solo grupo acilo.

El grupo acilo se puede reducir después mediante reducciones tradicionales como la de Clemensen o la de Wolf-Kishner.<sup>16</sup> En las síntesis realizadas aquí estos métodos de reducción no pueden ser empleados debido a las características de las policetonas preparadas, por lo que se emplea trietilsilano y ácido trifluoroacético reductores.

### 3.3.1 Reducción con hidruros de organosilicio en medio ácido

Los hidruros de organosilicio son muy reactivos en transferencias intermoleculares de hidruro, de iones carbeno estables del tipo arilmetil (tales como los cationes tropilio y ferrocenilmetil) los cuales son rápidamente convertidos con altos rendimientos a los correspondientes hidrocarburos.<sup>22</sup> Esta propiedad de los hidruros de organosilicio se presenta también en las reducciones del grupo carbonilo en compuestos aromáticos, ya que en la reducción de carbonilos de compuestos alifáticos no se lleva a cabo.<sup>23</sup>

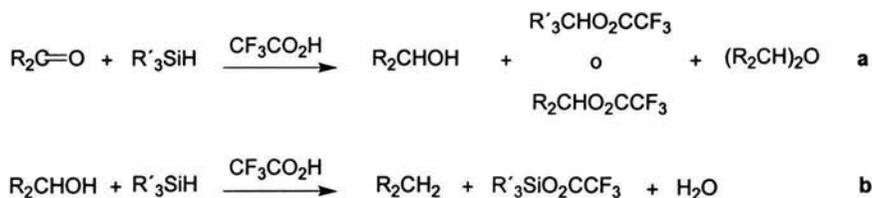
Los trialquilsilanos son agentes reductores bastante selectivos. En compuestos carbonílicos que además contienen grupos funcionales como carboxilato, ciano o nitro, sólo se observa la reducción del grupo carbonilo. En general la reacción de reducción de carbonilos a metilenos se lleva a cabo con dos equivalentes del hidruro **a** por equivalente del compuesto carbonílico en ácido trifluoroacético **b**; los productos del hidruro son el trialquilsilil trifluoroacetato **c** y el hexaalquildisiloxano **d** en cantidades que varían con las condiciones de reacción (Esq. 3.4).<sup>23</sup>



Esquema 3.4 Reacción de reducción de grupos carbonilo a metilenos: 2 equivalentes de hidruro **a**, reducen un carbonilo en ácido trifluoroacético **b**, produciendo trialquilsilil trifluoroacetato **c** y hexaalquildisiloxano **d** además del compuesto reducido.

Se puede decir que esta reacción ocurre en dos pasos: la reducción del grupo carbonilo a un alcohol o un derivado de alcohol (Esq. 3.5a) seguido de la reducción del intermediario alcohol o derivado del alcohol (Esq. 3.5b), la velocidad del primer paso no es afectada por los efectos estructurales, sin embargo la velocidad del segundo paso si

está determinada por los efectos estructurales y es el principal factor limitante en el uso de los hidruros de organosilicio. Se ha demostrado que sólo aquellos alcoholes que forman carbenos relativamente estables son reducidos al los correspondientes alquenos.<sup>23</sup>



Esquema 3.5 Reducción de grupos carbonilo a metilenos: reducción del grupo carbonilo a un alcohol o un derivado de alcohol **a**, reducción del intermediario alcohol o derivado del alcohol **b**.

El ácido trifluoroacético se emplea como disolvente para estas reacciones debido a sus propiedades de acidez y solvatación. Otros ácidos fuertes como el sulfúrico y pentafluoruro de antimonio reaccionan con el trialquilsilano, y ácidos acuosos no se emplean debido a la insolubilidad de los hidruros y los compuestos carbonílicos en ese medio.<sup>23</sup>

Diferentes trialquilsilanos como trietil-, tri-*n*-propil-, tri-*n*-butil y tri-*n*-hexilsilano reducen cuantitativamente bajo las mismas condiciones a las cetonas aromáticas con diferencias insignificantes, pero se utiliza generalmente el trietilsilano por su bajo costo.<sup>23</sup>

Como se puede observar este método de reducción es apropiado para los polímeros sintetizados en este trabajo, ya que los grupos carbonilo a reducir son aromáticos y no es necesario el empleo de metales los cuales se puedan coordinar.

## Capítulo 4

# Desarrollo Experimental

### 4.1 Disolventes y reactivos

Todos los disolventes y reactivos se adquirieron de Aldrich Chemical Corp.

#### 4.1.1 Disolventes

El ácido metilsulfónico grado reactivo se destiló a una temperatura de 140-150 °C, el tetracloroetano se destiló dos veces a una temperatura de 146 °C, ambas destilaciones se realizaron a presión reducida con flujo de nitrógeno<sup>[4.1]</sup>.

La acetona, metanol y diclorometano grado reactivo se emplearon sin previa purificación.

#### 4.1.2 Monómeros

##### Éteres corona

El éter dibenzo-18-corona-6 se purificó recristalizando de una mezcla 77:23 de xileno - *n*-propanol empleando 43.3 mL por gramo de éter. La pureza se comprobó mediante el punto de fusión (Tabla 4.1).

---

<sup>[4.1]</sup> El flujo de nitrógeno se empleó para regular la destilación mediante el burbujeo del gas.

Los éteres dibenzo-30-corona-10 y dibenzo-24-corona-8 se emplearon sin purificar debido a su alto costo.

### Ácidos dicarboxílicos

El ácido sebaico se purificó recristalizando de una mezcla 43:7 agua-metanol empleando 7.2 mL por gramo de ácido. La pureza se comprobó mediante el punto de fusión (Tabla 4.1).

Los ácidos 1,12-dodecanodicarboxílico y 1,16-hexadecanodicarboxílico se emplearon sin purificar.

Tabla 4.1 Puntos de fusión teóricos y experimentales de los monómeros purificados.

Monómero	p.f. teórico (°C)	p.f. exp (°C)
éter dibenzo-18-corona-6	162-164	162-164
ácido sebaico	131	126

## 4.2 Preparación del reactivo de Eaton al 8%

En un matraz redondo de 50 mL se pesaron 0.069 mol (9.8 g) de pentóxido de fósforo bajo atmósfera de nitrógeno y se mezclaron con 1.17 mol (12.7 g) de ácido metilsulfónico, la mezcla permaneció en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno.

## 4.3 Síntesis de polímeros

Todas las síntesis se realizaron con estequiometría 1:1.

En un matraz Erlenmeyer de 10 mL, se disolvieron 0.0025 mol del ácido dicarboxílico y 0.0025 mol del éter corona en 8 mL del reactivo de Eaton al 8%. La mezcla permaneció en agitación constante sin calentamiento de 24 a 48 h, de acuerdo al progreso de la reacción.

Después de transcurrido el tiempo de reacción, se obtuvo una mezcla viscosa de color rojo cereza, que se precipitó en 1000 mL de agua con agitación constante,

obteniendo así una fibra de color amarillo tenue, la cual se dejó en el agua con agitación durante 24 h.

Después de permanecer en el agua, la fibra se purificó mediante extracción con metanol caliente durante 24 h y posteriormente con acetona durante 24 h adquiriendo un tono más claro. Posteriormente se secó en la mufla a 80 °C.

#### 4.4 Síntesis de copolímeros

Se sintetizaron dos copolímeros cuyas unidades repetitivas constan de éter dibenzo-18-corona-6 y diferentes proporciones de los ácidos sebaico y 1,12-dodecanodicarboxílico. Las cantidades de reactivos empleadas se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Cantidades de monómeros empleadas para la preparación de copolímeros.

Copolímero	Monómeros	mol	R. Eaton 8% (mL)
<b>18sd1<sup>[4.2]</sup></b>	dibenzo-18-corona-6	0.004	12.8
	ácido sebaico	0.002	
	ácido 1,2-dodecanodicarboxílico	0.002	
<b>18sd2<sup>[4.2]</sup></b>	éter dibenzo-18-corona-6	0.004	12.8
	ácido sebaico	0.003	
	ácido 1,2-dodecanodicarboxílico	0.001	

#### 4.5 Reducción de polímeros y copolímeros

Se colocaron 0.001 mol de polímero o copolímero en un matraz Erlenmeyer de 10 mL y se adicionaron 6 mL de diclorometano con agitación constante, se permitió que se mezclaran perfectamente y la mezcla resultante adquirió un color amarillo traslúcido. Después de 15 min se adicionaron 4 mL de ácido trifluoroacético bajo atmósfera de

<sup>[4.2]</sup> La estructura se presenta en la figura 5.1 del Capítulo 5.

nitrógeno, la mezcla adquirió así un color morado opaco. Después de 10 min de agitación se adicionaron gota a gota 0.001 mol (1.6 mL) de trietilsilano, así se obtuvo una mezcla de color morado claro translúcido y de consistencia fluida. Después de 30 min de agitación la mezcla de reacción se precipitó en 200 mL de etanol y se continuó agitando durante 24 h. Se obtuvo una fibra de color blanco que posteriormente se purificó mediante lavados con metanol caliente y después con acetona durante 24 h cada vez. Posteriormente se secó en la mufla a 80 °C.

## **4.6 Técnicas de análisis**

### **4.6.1 Pruebas de solubilidad**

Se tomó una pequeña cantidad de polímero con la punta de la espátula y se disolvió en aproximadamente 1 mL de disolvente. Se permitió la disolución del polímero hasta 72 h.

### **4.6.2 Medición de la viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ )**

Se prepararon disoluciones de cada polímero con 0.02 g de este en 10 mL de tetracloroetano

Se empleó un viscosímetro simple, el cual consiste de un tubo capilar de vidrio en forma de u, con dos bulbos (uno en cada rama de la u). Uno de los bulbos (*a*) se encuentra 10 cm por encima del otro bulbo (*b*) cuyo tamaño es mayor. Se hizo ascender el líquido por la rama con el bulbo pequeño *a* hasta cubrirlo y se permitió fluir hasta el bulbo *b* inferior. Se midió el tiempo necesario para que el líquido descendiera desde *a* hasta *b*.

Todas las mediciones se realizaron a 25 °C con cronómetro. Inicialmente se midió el tiempo de flujo a través del viscosímetro del tetracloroetano y posteriormente el de las disoluciones.

La viscosidad inherente se calculó con la ecuación 4.1 a partir de los datos obtenidos.

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/C \quad 4.1$$

donde:

$\eta_{inh}$  = viscosidad inherente (dL/g)

$\eta_r$  =  $t/t_0$  = viscosidad relativa

C = concentración de cada disolución (g/dL)

$t_0$  = tiempo de flujo del disolvente (s)

#### 4.6.3 Espectroscopia de Infrarrojo

Los grupos funcionales de los polímeros obtenidos se confirmaron mediante su espectro infrarrojo.

Las muestras se prepararon en forma de películas de alrededor de 1 micra de espesor, de una disolución con concentración de 0.01 g/2 mL de polímero en cloroformo.

Todos los espectros de las muestras se corrieron en un intervalo de 500 a 3800  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, en un FT-IR Nicolet 510P.

#### 4.6.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La estructura de los polímeros obtenidos se comprobó mediante su espectro de RMN.

Se prepararon disoluciones con una concentración 0.03 g/1mL de polímero en cloroformo deuterado.

Todos los espectros se corrieron en un Bruker Avance 400, con onda multinuclear BBI 400 MHz, 5mm SB con pulsos de gradiente en la dirección z.

#### 4.6.5 Análisis térmico

Se obtuvieron los termogramas de DSC de cada polímero y únicamente a los polímeros **18s3**<sup>[4.3]</sup> y **24d1**<sup>[4.3]</sup> se les determinó su estabilidad térmica por medio de TGA (ver Apéndice).

---

<sup>[4.3]</sup> La estructura del polímero 18s3 se presenta en la figura 5.1 y la del polímero 24d1 en la figura 5.2 del Capítulo 5.

### **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

La termogravimetría se realizó con 6 mg de muestra de polímero en polvo, bajo atmósfera de nitrógeno y de aire, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/ min, hasta 1000 °C . Se empleó un analizador térmico DuPont 951.

### **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

La Calorimetría Diferencial de Barrido se llevó a cabo con 2-3 mg de muestra de polímero en polvo, empleando un panel de aluminio vacío como referencia. Se realizaron dos ciclos de calentamiento continuos de 40 °C a 200 °C bajo atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min. Se empleó un Calorímetro Diferencial de Barrido DuPont 910.

## Capítulo 5

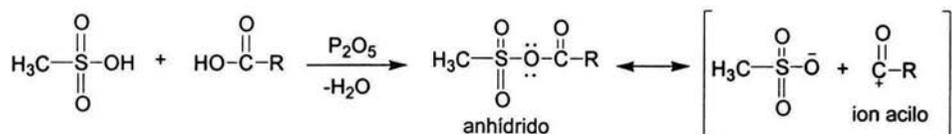
# Resultados y Discusión

### 5.1 Síntesis de polímeros y copolímeros

La síntesis de polímeros se llevó a cabo mediante la reacción de poliacilación de Friedel-Crafts. Las reacciones de Friedel-Crafts son usadas sucesivamente para preparaciones de monómeros y polímeros.<sup>24,25,26</sup>

En principio, las reacciones de acilación de cloruros ácidos con hidrocarburos aromáticos, catalizados, por ejemplo, por cloruro de aluminio, puede también ser aplicada para las preparaciones de polímeros usando éteres corona como sustrato nucleofílico. Sin embargo, el problema es la formación del complejo éter corona-cloruro de aluminio. El uso de grandes cantidades de cloruro de aluminio hace que la separación del producto polimérico y el catalizador residual sea muy problemática. Esta es la razón por la cual se ha empleado el reactivo de Eaton como sistema catalizador-disolvente para las policondensaciones de los éteres corona con los diferentes ácidos.

El mecanismo de la reacción de sustitución electrofílica aromática en presencia del reactivo de Eaton aún no es claro, se sugiere<sup>19</sup> que el reactivo clave es una mezcla de anhídrido con un alto contenido de enlaces iónicos éster, la disociación del anhídrido proporciona el ion acilo que reaccionará con el núcleo aromático. Es muy probable que la presencia del anhídrido fosfórico en ácido metilsulfónico favorece la formación del anhídrido mezclado (Esq. 5.1).



Esquema 5.1 Mecanismo propuesto para la formación del ion acilo atacante en la reacción de condensación de policetonas catalizada con el reactivo de Eaton.

El empleo del reactivo de Eaton para la condensación de éteres corona con diácidos ha sido reportado anteriormente<sup>12,13,14,15</sup> con resultados satisfactorios. En este trabajo las síntesis de los polímeros se realizaron de manera similar a la síntesis de Ueda<sup>13</sup>, primero se empleó el éter dibenzo-18-corona-6 como sustrato y ácido sebaico como electrófilo, posteriormente se emplearon éteres corona y ácido de mayor tamaño (Figs. 5.1 y 5.2). De esta manera se obtuvieron seis diferentes series de polímeros y una de copolímeros (Tabla 5.1).

Al adicionar el reactivo de Eaton al éter dibenzo-18-corona-6 y al ácido sebaico, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente, la completa homogeneización llevó varias horas y adquirió una coloración rojo cereza durante este periodo. Después de 30 horas se obtuvo una disolución de polímero viscosa de color rojo intenso, probablemente debido a la presencia de cationes. La disolución se precipitó en agua, se filtró, lavó y finalmente se extrajo con metanol caliente y acetona. Con este simple tratamiento después de la reacción se obtuvo el polímero purificado completamente libre de catalizador. El esquema 5.2 presenta el mecanismo de policondensación propuesto.

Gracias a la formación de películas y la buena solubilidad del polímero obtenido se facilitó la caracterización por medio de IR y RMN.

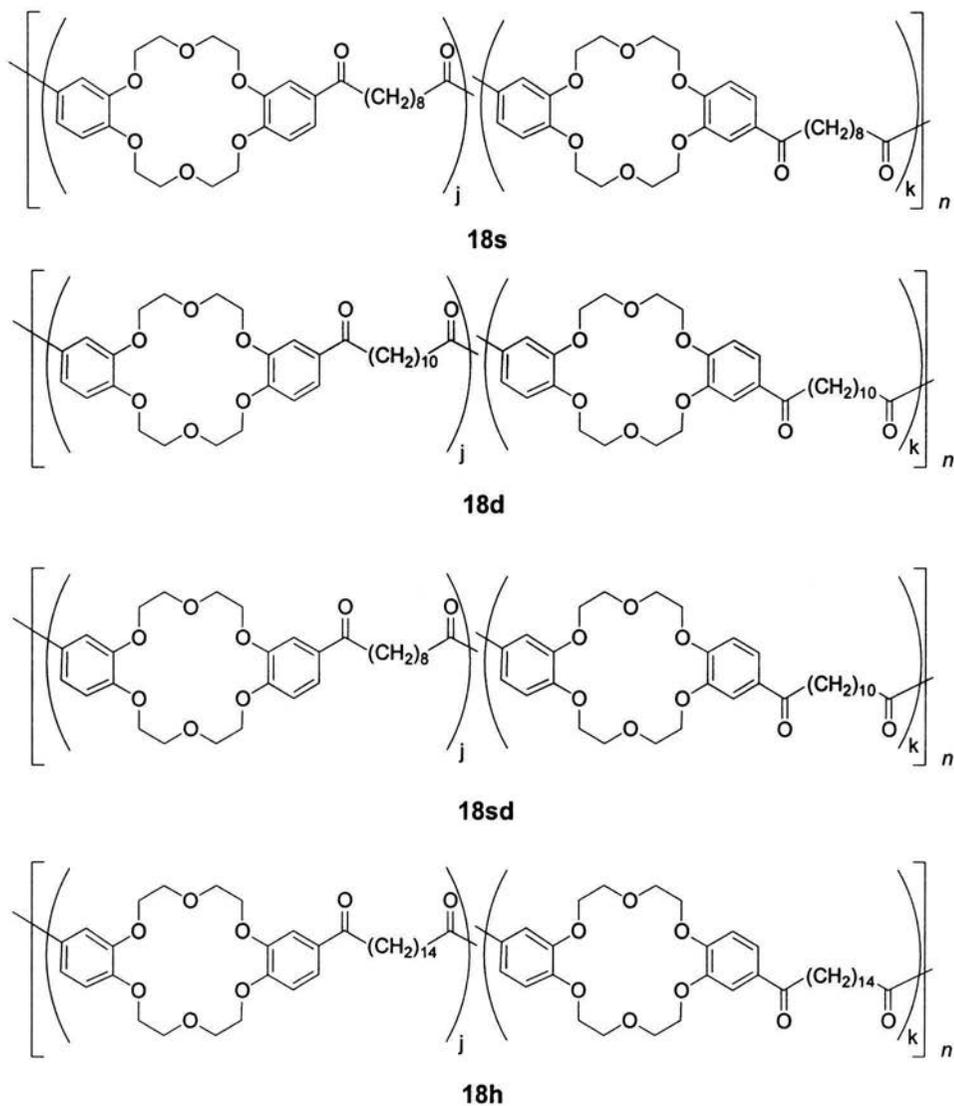
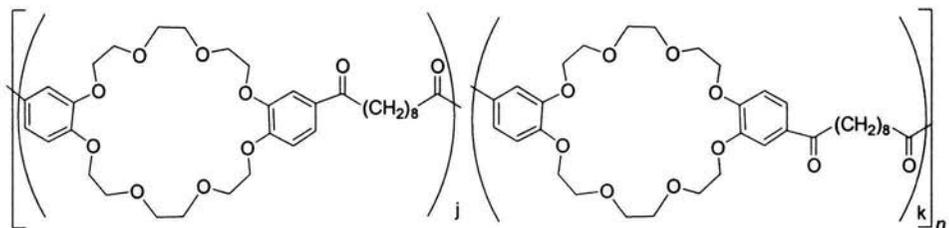
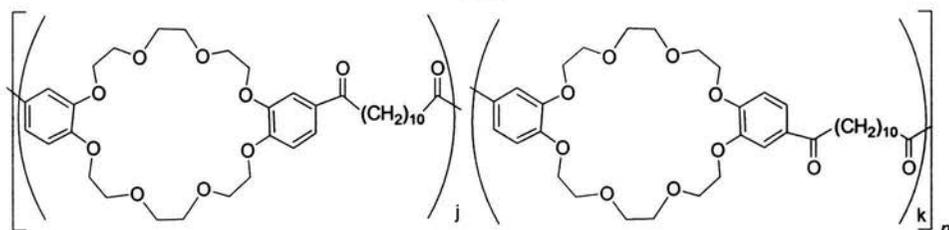


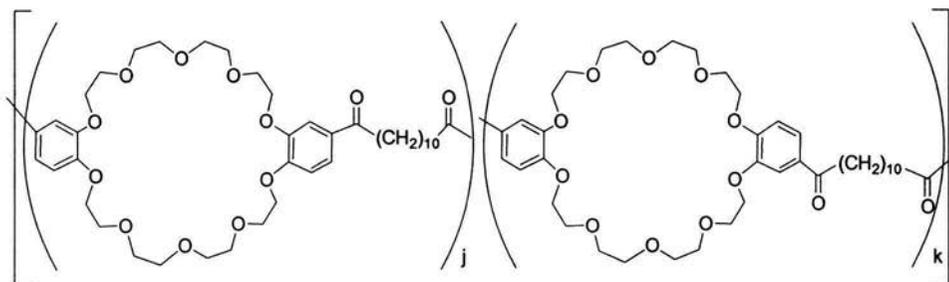
Figura 5.1 Estructuras de los polímeros sintetizados mediante policondensación del éter dibenzo-18-corona-6 con diferentes ácidos dicarboxílicos: **18** = éter dibenzo-18-corona-6, **s** = ácido sebaico, **d** = ácido dodecanodicarboxílico, **h** = ácido hexadecanodicarboxílico.



**24s**

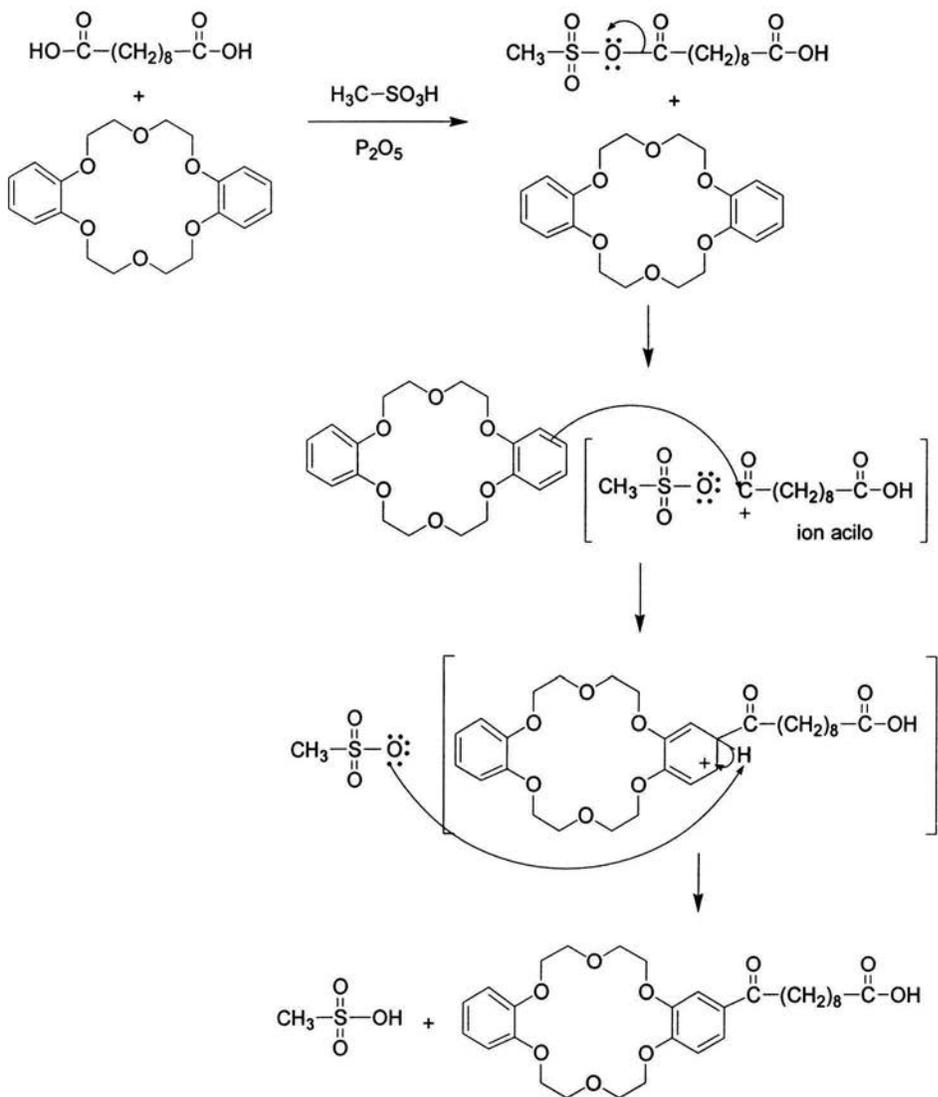


**24d**



**30d**

Figura 5.2 Estructuras de los polímeros sintetizados mediante policondensación de un éter corona con un ácido dicarboxílico: **24** = éter dibenzo-24-corona-8, **30** = éter dibenzo-30-corona-10, **s** = ácido sebaico, **d** = ácido dodecanodiacarboxílico, **h** = ácido hexadecanodiacarboxílico.



Esquema 5.2 Reacción de policondensación de un éter dibenzo corona con un ácido dicarboxílico, empleando el reactivo de Eaton como agente condensante y disolvente.

El espectro de IR de una película del polímero **18s2** (Fig. 5.3) muestra las señales esperadas para la estructura de la policetona:  $1666\text{ cm}^{-1}$  (banda intensa,  $\nu_{\text{estiramiento C=O}}$ ),  $1587$  y  $1514\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{estiramiento C=C aromáticos}}$ ),  $2922\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asimétricas C-H metileno}}$ ),  $1435\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{ C-H metileno}}$ ),  $720.58\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{ (-CH}_2\text{-)}_4$ ), y una banda muy intensa de base ancha en  $1270\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{estiramiento asimétrico R-O-R}}$ ).

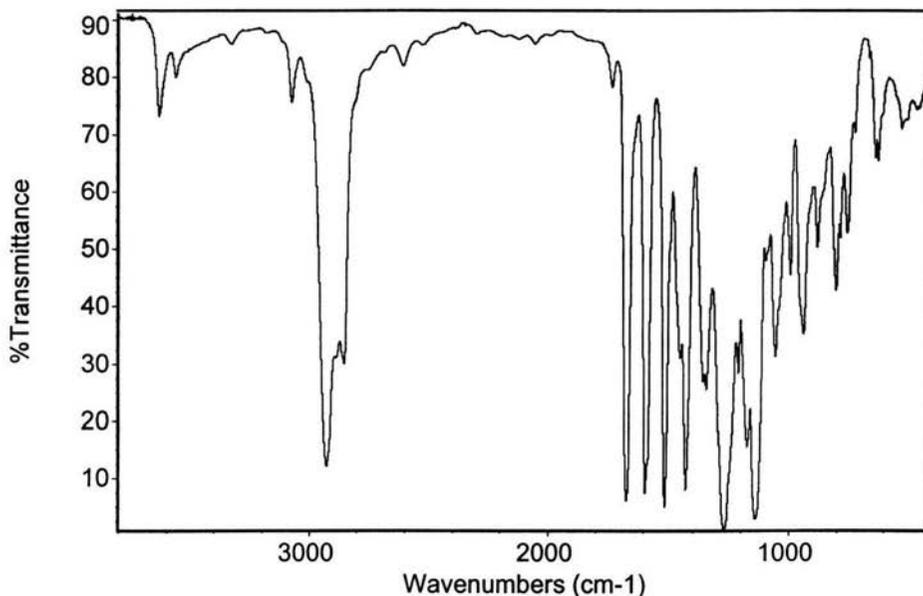


Figura 5.3 Espectro de IR del polímero **18s2**.

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  (Fig.5.4) muestran las señales esperadas para el anillo aromático del éter dibenzo-18-corona-6 monosustituido.

Con el espectro de RMN- $^1\text{H}$ , observamos que los protones del anillo aromático en posición *orto*- a los enlaces éter (singulete en 7.48 ppm y doblete en 6.85 ppm,  $J=8.42\text{ Hz}$ ) no son sustituidos durante la reacción. La sustitución ocurre en la posición *meta*- o *para*- al enlace éter. La señal para el protón aromático en estas posiciones que no fue sustituido aparece como doblete en 7.53 ppm ( $J=8.43\text{ Hz}$ ). El triplete en 2.88 ppm

( $J=7.34$  Hz) corresponde al grupo metileno adyacente al grupo carbonilo, los multipletes en 1.7 ( $J=6.7$  Hz) y 1.3 ppm ( $J=6.8$  Hz) corresponden a dos y cuatro grupos metilenos respectivamente de la cadena alifática. Los dos singuletes en 4.20 y 4.01 ppm corresponden a los protones de los fragmentos del etilenóxido.

El espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del polímero confirma la mono-sustitución selectiva en el anillo aromático, el desdoblamiento de las señales de los carbonos nos indican la presencia de estructuras isoméricas, aproximadamente en cantidades iguales (Figs. 5.4 b y 5.5). En 199.15 ppm observamos la señal para el carbono carbonílico. Las señales de 110 a 155 ppm corresponden a los carbonos aromáticos: en 152.9 y 148.4 ppm aparecen las señales de los carbonos adyacentes al enlace éter, los carbonos en posición *orto*- a estos enlaces se encuentran a 112.2 y 111.5 ppm respectivamente, el carbono en posición *meta*- sustituido presenta una señal en 130.5 ppm y el carbono en la posición análoga no sustituida presenta una señal en 122.9 ppm. Los carbonos correspondientes a la cadena del ácido sebaico se observan entre 40 y 20 ppm: el carbono adyacente al carbonilo presenta una señal en 38 ppm, en 29.25 y 24.5 ppm aparecen señales para 4 y 2 metilenos respectivamente.

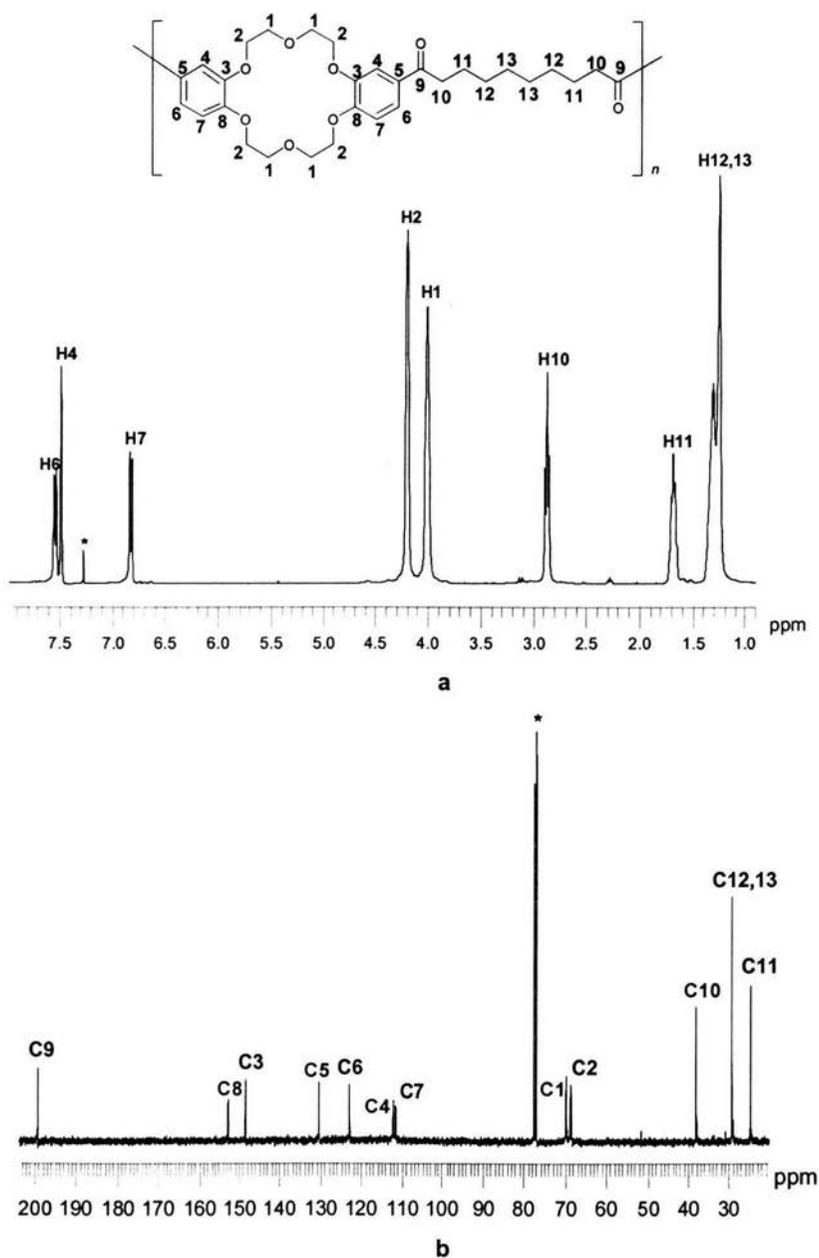


Figura 5.4 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H a y RMN-<sup>13</sup>C b del polímero 18s2<sup>[5.1]</sup>.

<sup>[5.1]</sup> La señal del CDCl<sub>3</sub> con que se disolvieron las muestras se representa con el símbolo \* en todos los espectros.

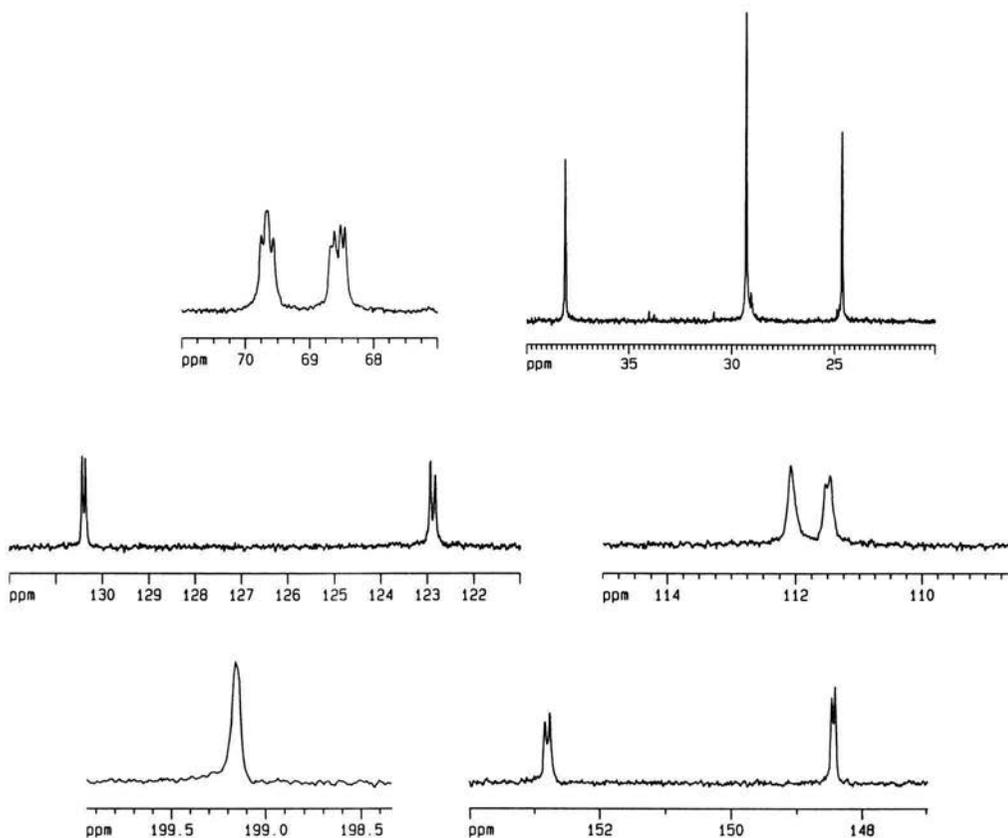


Figura 5.5 Ampliación de las señales de RMN- $^{13}\text{C}$  del polímero **18s2**.

Con la preparación de polímeros a temperatura ambiente a partir del éter dibenzo-18-corona-6 y ácido sebaico, se encontró un valor de 0.81 dL/g para el polímero **18s1** de su viscosidad inherente, y con el incremento del tiempo de reacción de 30 a 48h, se obtuvo el polímero **18s2** con una viscosidad inherente mayor (0.93 dL/g). Sin embargo, el incremento del tiempo de reacción no es efectivo para el polímero **18s3** (Tabla 5.1). Al elevar la temperatura a 35 °C se obtuvo un polímero (**18s4**) con alto peso molecular sólo con 8 h de reacción, y elevando la temperatura a 60 °C con sólo una hora de reacción, se obtuvo un polímero (**18s5**) reticulado.

La condensación del éter dibenzo-18-corona-6 con ácido 1,12-dodecanodicarboxílico (serie de polímeros **18d**) procede de manera similar a la efectuada con ácido sebaico. Sin embargo, se encontraron altos valores de viscosidades inherentes para los polímeros **18d1** y **18d2** a temperatura ambiente (0.74 y 1.46 dL/g por 15 y 24 h de reacción respectivamente).

Las figuras 5.6 y 5.7 presentan los espectros de IR y RMN respectivamente para el polímero **18d1**, los cuales nos muestran señales semejantes a las del polímero **18s2**.

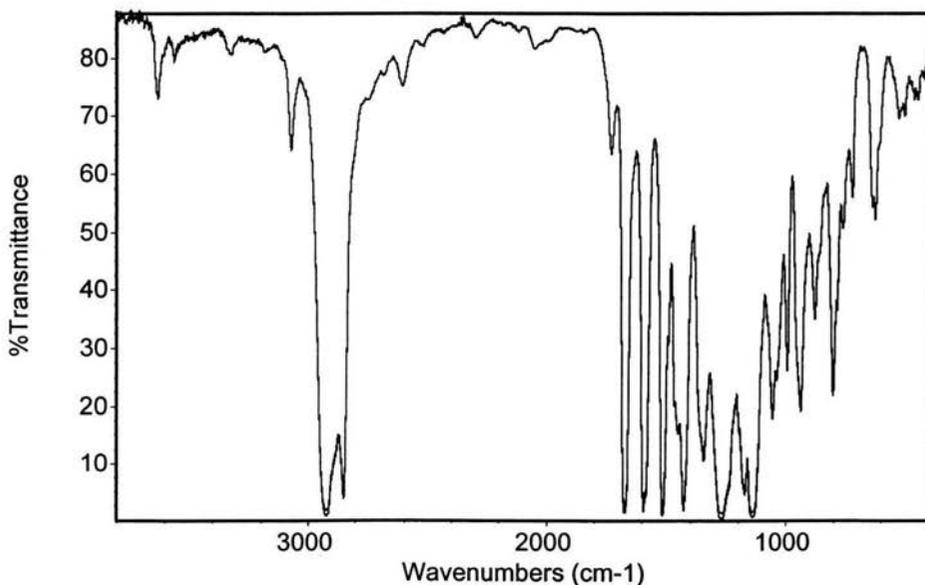


Figura 5.6 Espectro de IR del polímero **18d1**.

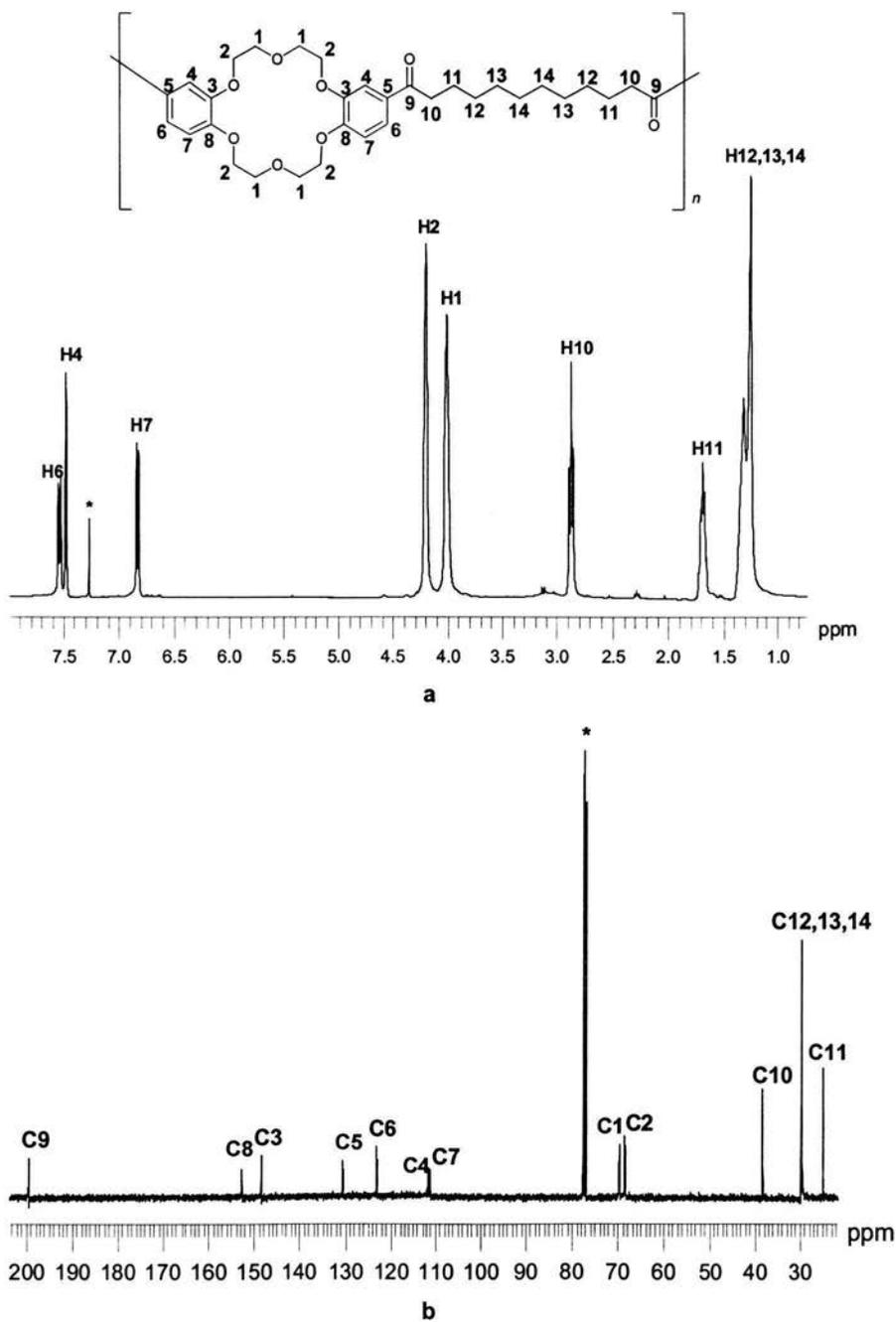


Figura 5.7 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  a y de RMN- $^{13}\text{C}$  b del polímero 18d1.

Las sucesivas polimerizaciones del éter dibenzo-18-corona-6 con los ácidos sebaico y 1,12-dodecanodicarboxílico, permitieron realizar copolimerizaciones. De la condensación del éter dibenzo-18-corona-6 con una mezcla 50% de ácido sebaico y 50% de ácido 1,12-dodecanodicarboxílico (con respecto al éter) resultó un copolímero con alto peso molecular (**18sd1**) indicado por su valor de viscosidad de 1.14 dL/g. La condensación del éter dibenzo-18-corona-6 con una mezcla de 75% de ácidos sebaico y 25% de ácido 1,12-dodecanodicarboxílico (con respecto al éter) dio como resultado un copolímero con viscosidad de 0.88 dL/g (**18sd2**). Los espectros de IR y RMN del polímero **18sd1**, se presentan en las figuras 5.8 y 5.9 respectivamente, en ellos se pueden observar señales semejantes a las del los polímeros **18s2** y **18d1**.

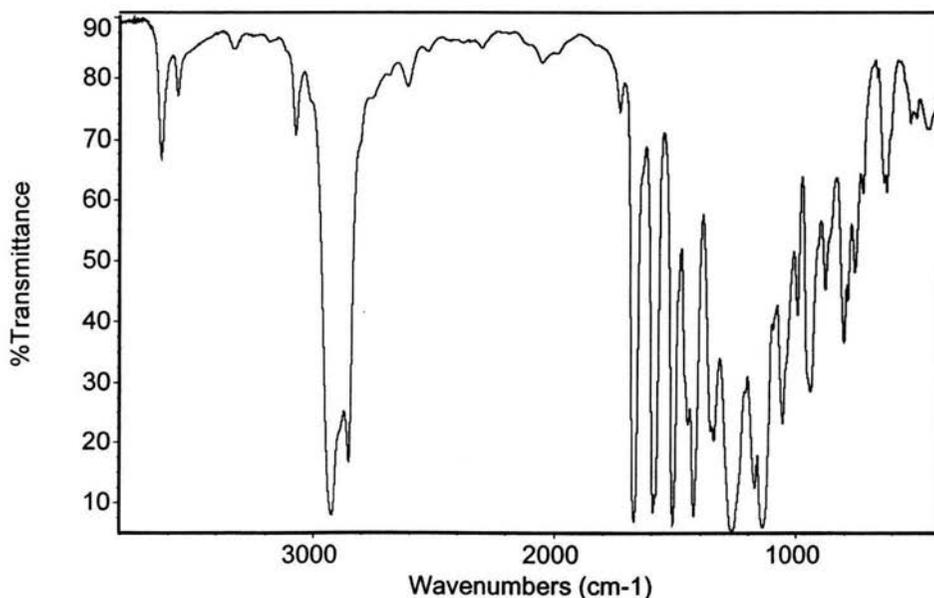


Figura 5.8 Espectro de IR del polímero **18sd1**.

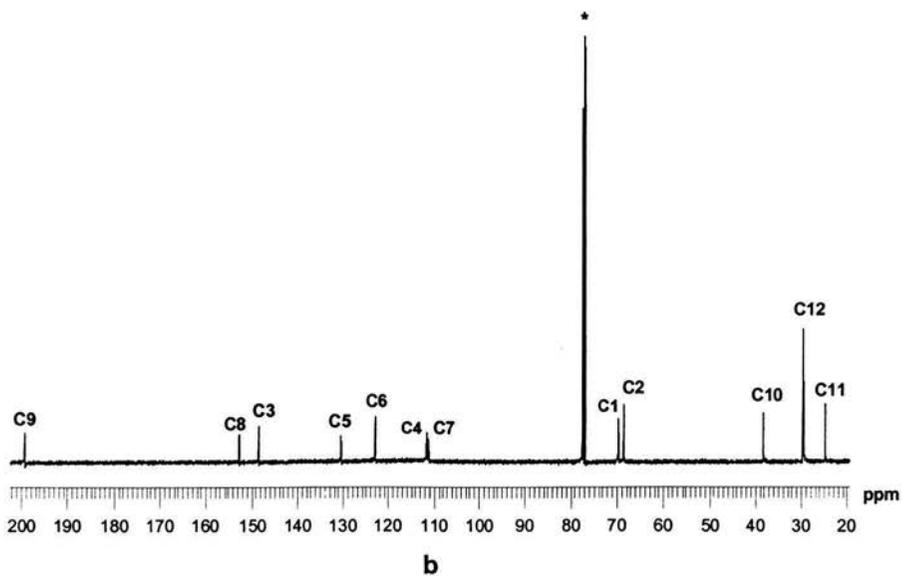
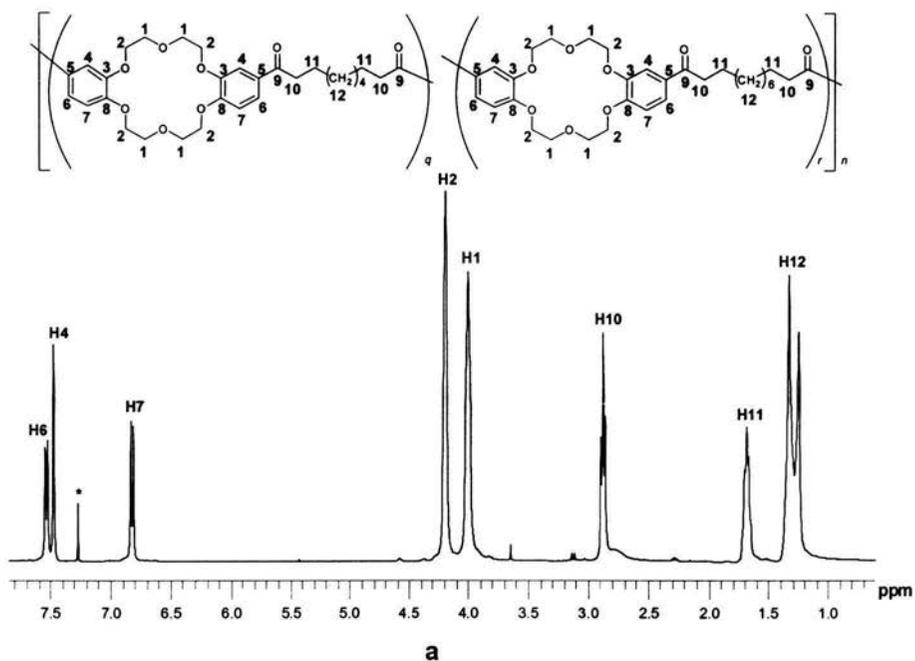


Figura 5.9 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H a y RMN-<sup>13</sup>C b el polímero 18sd1.

También se llevó a cabo la policondensación del éter dibenzo-18-corona-6 con el ácido 1,16-hexadecanodicarboxílico. Esta preparación se realizó a temperatura ambiente, durante 48 h resultando el polímero **18h1** con una viscosidad 0.60 dL/g. Al incrementar la temperatura a 35 °C, durante 7 h se obtuvo el polímero **18h2** con una viscosidad similar. Los espectros de IR y RMN del polímero **18h1**, se presentan en las figuras 5.10 y 5.11 respectivamente, en ellos se pueden observar que las señales son muy semejantes a las del los polímeros **18s2**, **18d1** y **18sd1**.

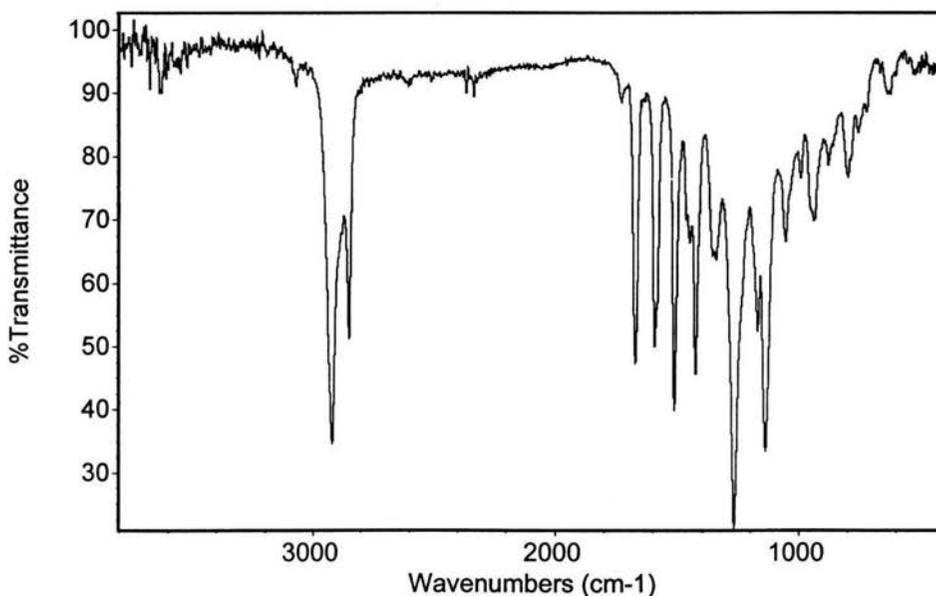


Figura 5.10 Espectro de IR del polímero **18h1**.

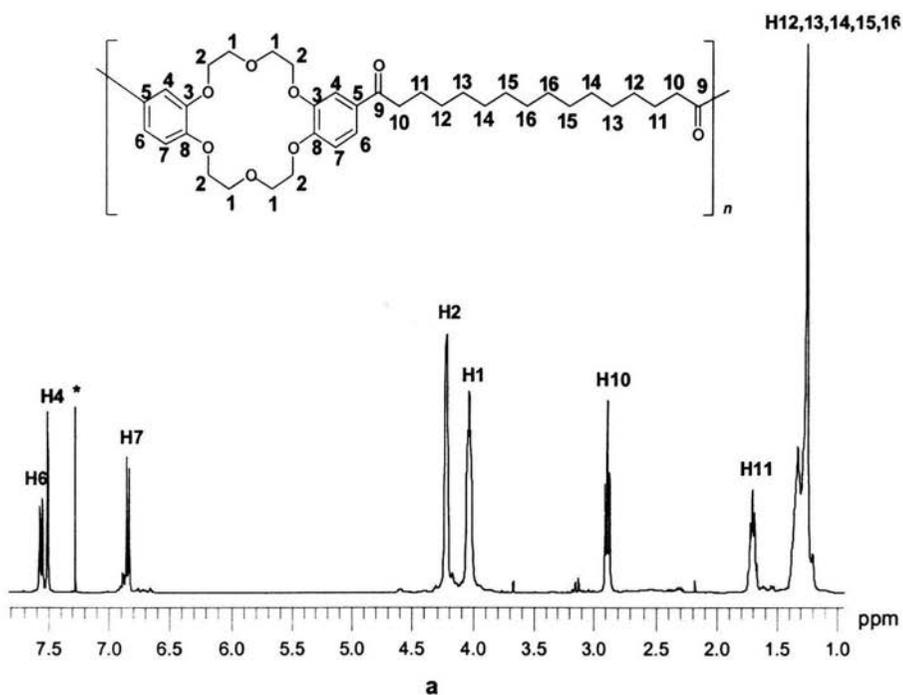


Figura 5.11 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H a del polímero 18h1.

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H de este polímero, también nos muestra una sustitución selectiva de los protones en las posiciones *meta*- y *para*-, y como en los polímeros descritos anteriormente, las señales en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C de los anillos aromáticos confirman la presencia de estructuras isoméricas.

Como se sabe, las propiedades de los éteres corona dependen de su estructura, por lo que la incorporación de diferentes éteres corona en la cadena del polímero cambiará las propiedades del mismo.

A primera vista, la reacción del éter dibenzo-24-corona-8 con diácidos en el medio del reactivo de Eaton podría parecer muy semejante a las reacciones llevadas a cabo con el éter dibenzo-18-corona-6. Sin embargo, de la policondensación del éter dibenzo-24-corona-8 con el ácido sebaico a 30 °C durante 8 h se obtuvo el polímero 24s1 con un peso molecular relativamente bajo predicho por su viscosidad de 0.49 dL/g.

La síntesis a partir del éter dibenzo-24-corona-8 y el ácido 1,12-dodecanodicarboxílico a temperatura ambiente, durante 26 h dio como resultado el polímero **24d1** con una viscosidad de 0.61 dL/g. Al incrementar la temperatura de reacción a 30 °C se obtuvo el polímero **24d2** con una viscosidad de 0.94 dL/g. Pero al incrementar la temperatura de reacción a 35 °C se obtuvo el polímero **24d3**, el cual es reticulado.

El espectro de IR del polímero **24d1**, se obtuvo gracias a la preparación de una película del polímero la cual presentó flexibilidad y elasticidad (Fig. 5.12). El espectro de RMN-<sup>1</sup>H se presenta en la figura 5.13. Las señales observadas son semejantes a las de los polímeros descritos anteriormente.

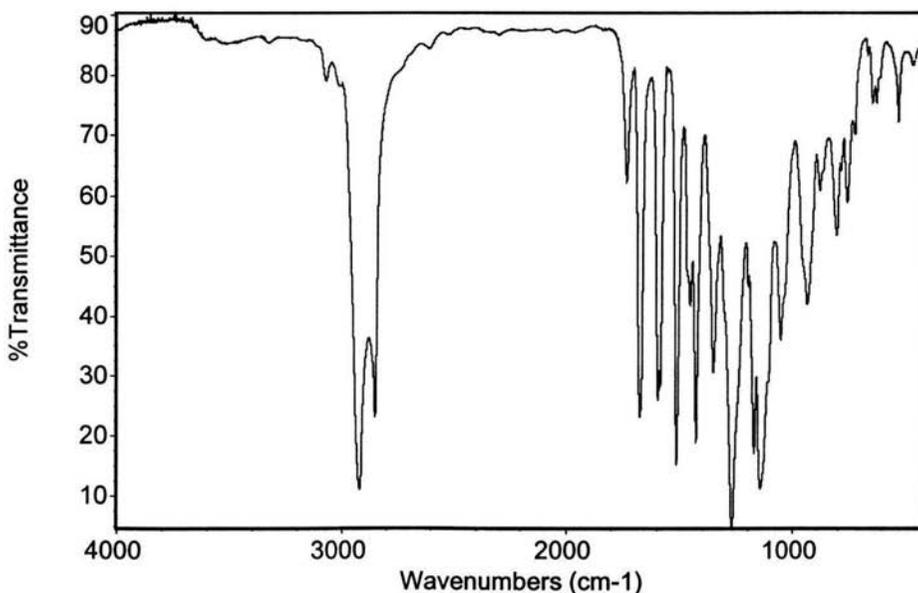


Figura 5.12 Espectro de IR del polímero **24d1**.

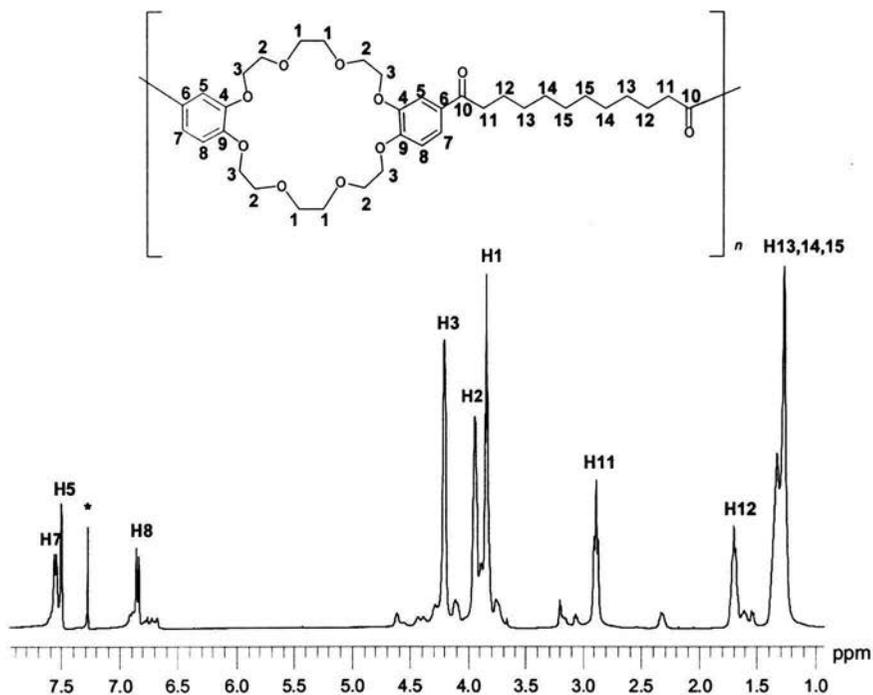


Figura 5.13 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del polímero **24d1**.

Otro éter corona de gran tamaño que se empleó en estas síntesis es el éter dibenzo-30-corona-10. La policondensación se llevó a cabo empleando 1,12-dodecanodicarboxílico como reactivo electrofílico a temperatura ambiente, durante 46 h obteniendo un polímero con una viscosidad inherente de 0.35 dL/g (**30d1**). Esta síntesis se repitió a 30 °C, durante 8 h, obteniendo un polímero con viscosidad inherente de 0.47 dL/g (**30d2**). A pesar del valor relativamente de bajo peso molecular, las películas preparadas para su análisis en IR presentaron flexibilidad y elasticidad. Las figuras 5.14 y 5.15 presentan los espectros de IR y RMN respectivamente del polímero **30d2** en donde también se observan señales muy semejantes a las de los polímeros ya descritos.

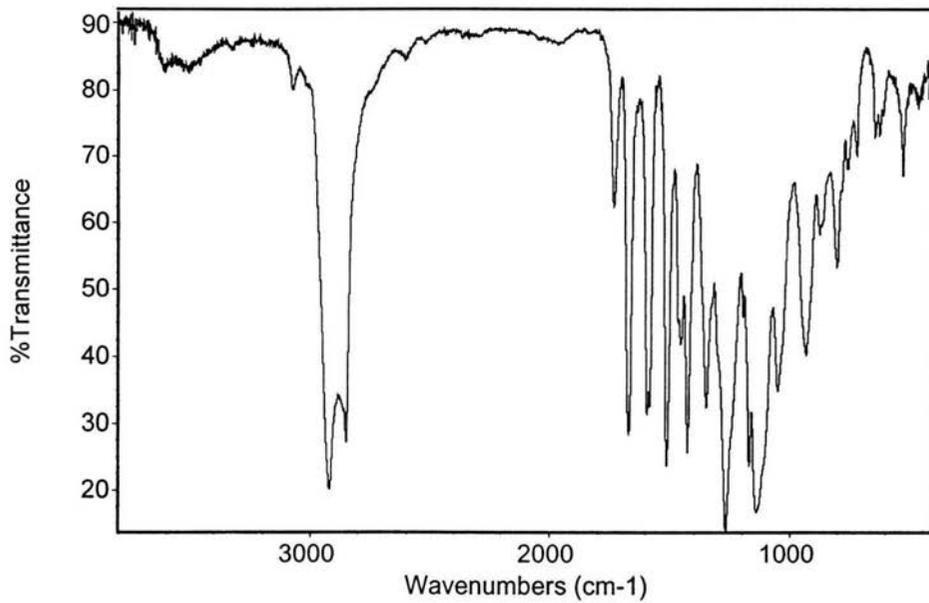


Figura 5.14 Espectro de IR del polímero 30d2.

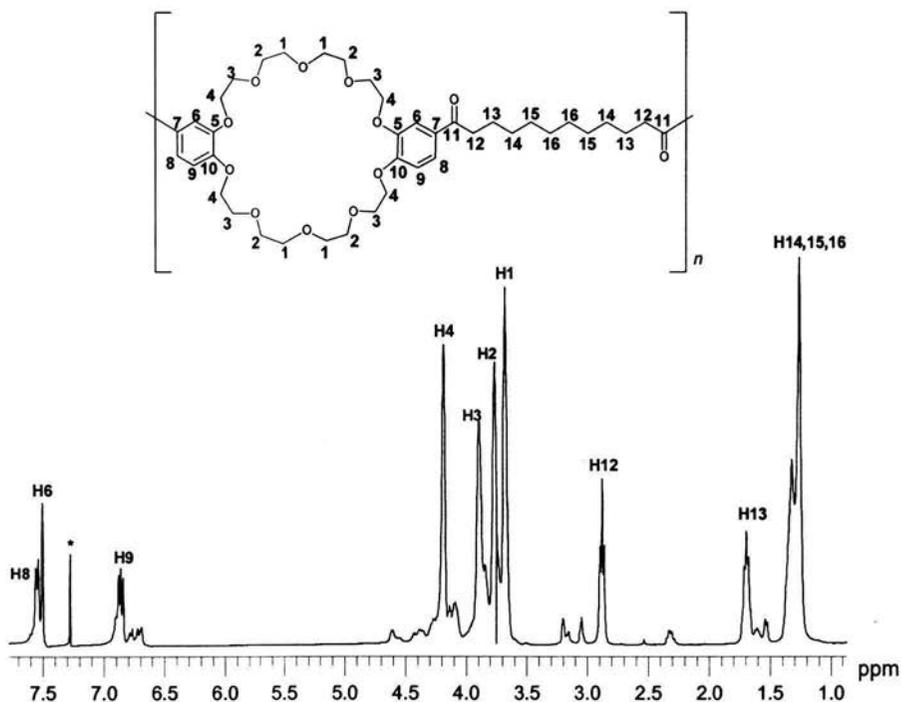


Figura 5.15 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del polímero 30d2.

De esta manera se obtuvo una colección de polímeros que contienen en la cadena principal unidades de éteres corona alternando con cadenas alifáticas, preparadas por condensaciones con el reactivo de Eaton a temperatura ambiente y con un ligero aumento de la temperatura. Los datos de las reacciones están dados en la tabla 5.1, donde se puede observar que en todos los casos se obtuvieron polímeros de alto peso molecular. Los análisis estructurales indican la presencia de dos isómeros de los polímeros.

Tabla 5.1  
Síntesis de polímeros que contienen unidades de éteres corona en la cadena principal.

Polímero	Éter corona*	Ácido**	T (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Viscosidad $\eta_{inh}$ , (dL/g)	Polímero reducido	Viscosidad $\eta_{inh}$ , (dL/g) (polímero reducido)
18s1	(18-6)	C <sub>10</sub>	ambiente	30	87.8	0.81	--	--
18s2	(18-6)	C <sub>10</sub>	ambiente	48	94.4	0.93	18s2-H	1.05
18s3	(18-6)	C <sub>10</sub>	ambiente	52	94.4	0.81	--	--
18s4	(18-6)	C <sub>10</sub>	35	8	92.8	0.90	--	--
18s5	(18-6)	C <sub>10</sub>	60	1	gel	--	--	--
18d1	(18-6)	C <sub>12</sub>	ambiente	15	88.6	0.74	18d1-H	0.63
18d2	(18-6)	C <sub>12</sub>	ambiente	24	96.7	1.46	--	--
18sd1	(18-6)	C <sub>10</sub> + C <sub>12</sub> (50:50)	ambiente	28	64.6	1.14	18sd1-H	1.05
18sd2	(18-6)	C <sub>10</sub> + C <sub>12</sub> (75:25)	ambiente	27	62.2	0.88	18sd2-H	0.91
18h1	(18-6)	C <sub>16</sub>	ambiente	48	86.2	0.60	--	--
18h2	(18-6)	C <sub>16</sub>	35	7	88.4	0.55	--	--
24s1	(24-8)	C <sub>10</sub>	30	8	81.9	0.49	--	--
24d1	(24-8)	C <sub>12</sub>	ambiente	26	77.8	0.61	--	--
24d2	(24-8)	C <sub>12</sub>	30	8	79.2	0.94	24d2-H	0.80
24d3	(24-8)	C <sub>12</sub>	35	6	gel	--	--	--
30d1	(30-10)	C <sub>12</sub>	ambiente	46	38.7	0.35	--	--
30d2	(30-10)	C <sub>12</sub>	30	8	80.9	0.47	--	--

\*Éteres corona: (18-6) = dibenzo 18-corona-6, (24-8) = dibenzo 24-corona-8, (30-10) = dibenzo 30-corona-10.

\*\*Ácido: C<sub>10</sub> = sebaico, C<sub>12</sub> = 1,12-dodecanodicarboxílico, C<sub>16</sub> = 1,16-hexadecanodicarboxílico.

## 5.2 Reducción de los polímeros y copolímeros sintetizados

Como ya se mencionó, las propiedades de los éteres corona se deben a la combinación de la presencia de los átomos de oxígeno electrodonadores y su estructura cíclica, en el caso de los polímeros sintetizados los grupos carbonilo disminuyen la capacidad electrodonadora de los éteres corona y para conservar esta propiedad se llevó a cabo la reducción de dichos grupos a grupos metileno. Es importante resaltar que los métodos tradicionales de reducción, como la reducción de Clemmensen o Wolf-Kishner no son apropiados para estos sistemas, dado que los éteres corona pueden formar complejos con los metales usados para tales reducciones, por lo que para este fin se empleó trietilsilano y como medio de reacción ácido trifluoroacético.

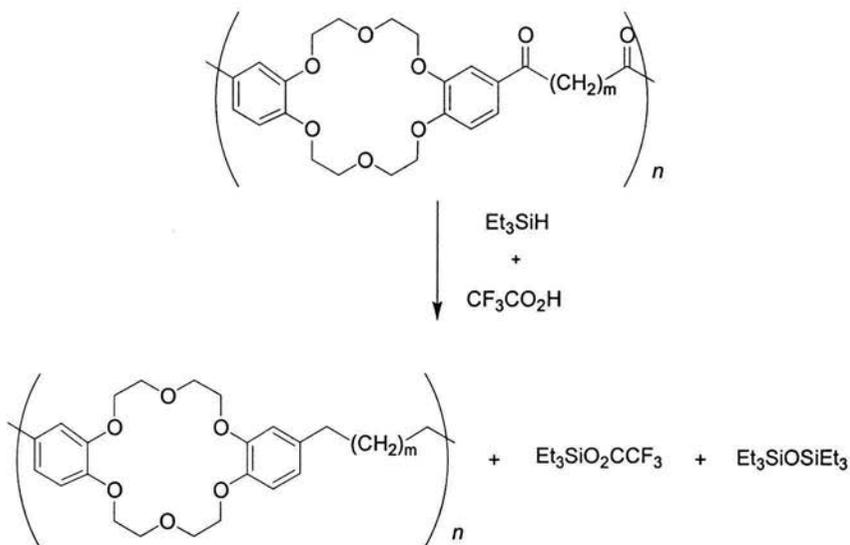
Para las reducciones realizadas se eligió una mezcla de cloruro de metileno-ácido trifluoroacético como disolvente ya que todos los polímeros preparados anteriormente son solubles en esta mezcla. Al adicionar cada polímero en la mezcla ya mencionada adquirió un color morado opaco, pero inmediatamente después de adicionar el trietilsilano el color del sistema se tornó traslúcido. La reacción se lleva a cabo en 15 ó 30 min. Después se continuo agitando durante 24 horas. Finalmente después de la precipitación de la mezcla de reacción en metanol, la filtración, lavado y secado se obtuvo una fibra de polímero de color blanco. La reacción de reducción de los polímeros y copolímeros se presenta en el esquema 5.3.

El espectro de IR de una película del copolímero **18sd1-H** (la cual también presenta elasticidad y flexibilidad) se presenta en la figura 5.16. Es muy notable la ausencia de la banda en  $1666\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del grupo carbonilo lo cual nos demuestra una reducción cuantitativa a grupos metileno.

En RMN- $^1\text{H}$  podemos observar un doblete a 6.7 ppm ( $J=8.3\text{ Hz}$ ) correspondiente a los dos protones en posición *orto*- al grupo éter y un doblete a 6.8 ppm ( $J=8.3\text{ Hz}$ ) correspondiente a un protón de la posición *meta*- no sustituida del anillo aromático. Es importante resaltar que los dos protones en posición *orto*- para este polímero, aparecen prácticamente en la misma señal a diferencia del polímero no reducido, donde estos protones aparecen a diferente campo. En RMN- $^{13}\text{C}$  observamos las señales para los carbonos aromáticos: en 168 y 166 ppm aparecen los carbonos adyacentes al enlace éter, las señales para los carbonos en posición *orto*- a los grupos éter aparecen a 134 y 133 ppm respectivamente, el carbono en posición *meta* sustituido presenta una señal en

155.5 ppm y el carbono en esta misma posición pero no sustituida presenta una señal en 140 ppm. Las señales de los carbonos correspondientes a la cadena del residuo del ácido aparecen de 48 a 55 ppm: el carbono adyacente al anillo aromático aparece en 55 ppm, en 51 y 48 ppm aparecen las señales para uno y cuatro metilenos respectivamente. En la figura 5.17 se muestran los espectros de RMN del polímero **18d1-H**. La estructura del polímero se presenta en la figura 5.18.

La reducción de los grupos carbonilo en el polímero **18d2** es similar a la del polímero **18d1**. En todos los casos el rendimiento del polímero es casi cuantitativo. Debe tenerse en cuenta que los valores de las viscosidades obtenidas de los polímeros reducidos son muy parecidas a las de los polímeros de partida (Tabla 5.1). También es importante notar que no se observó alguna diferencia en la reactividad para la reducción de polímeros con diferentes grupos de éteres corona.



Esquema 5.3 Reacción de reducción de los polímeros y copolímeros sintetizados.

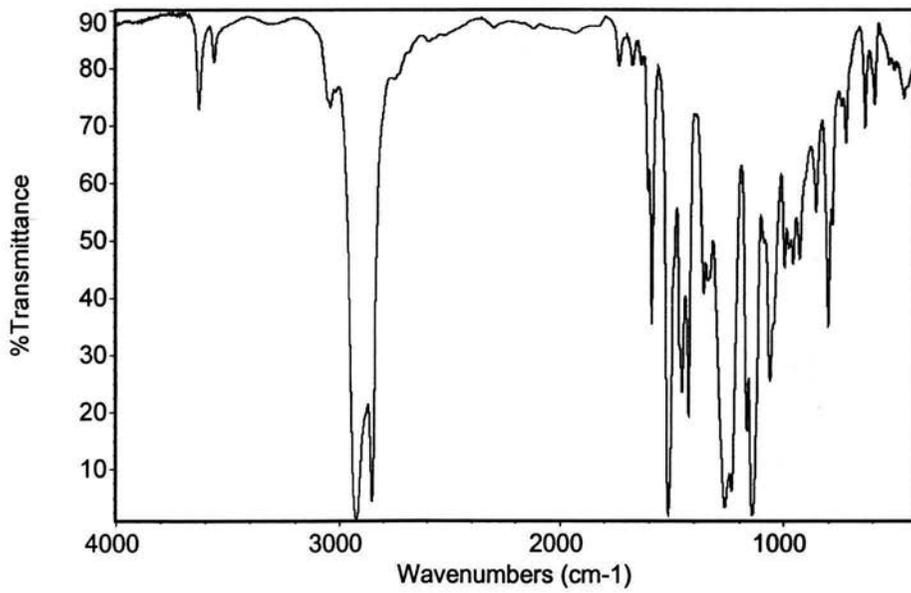


Figura 5.16 Espectro de IR del copolímero **18sd1-H**.

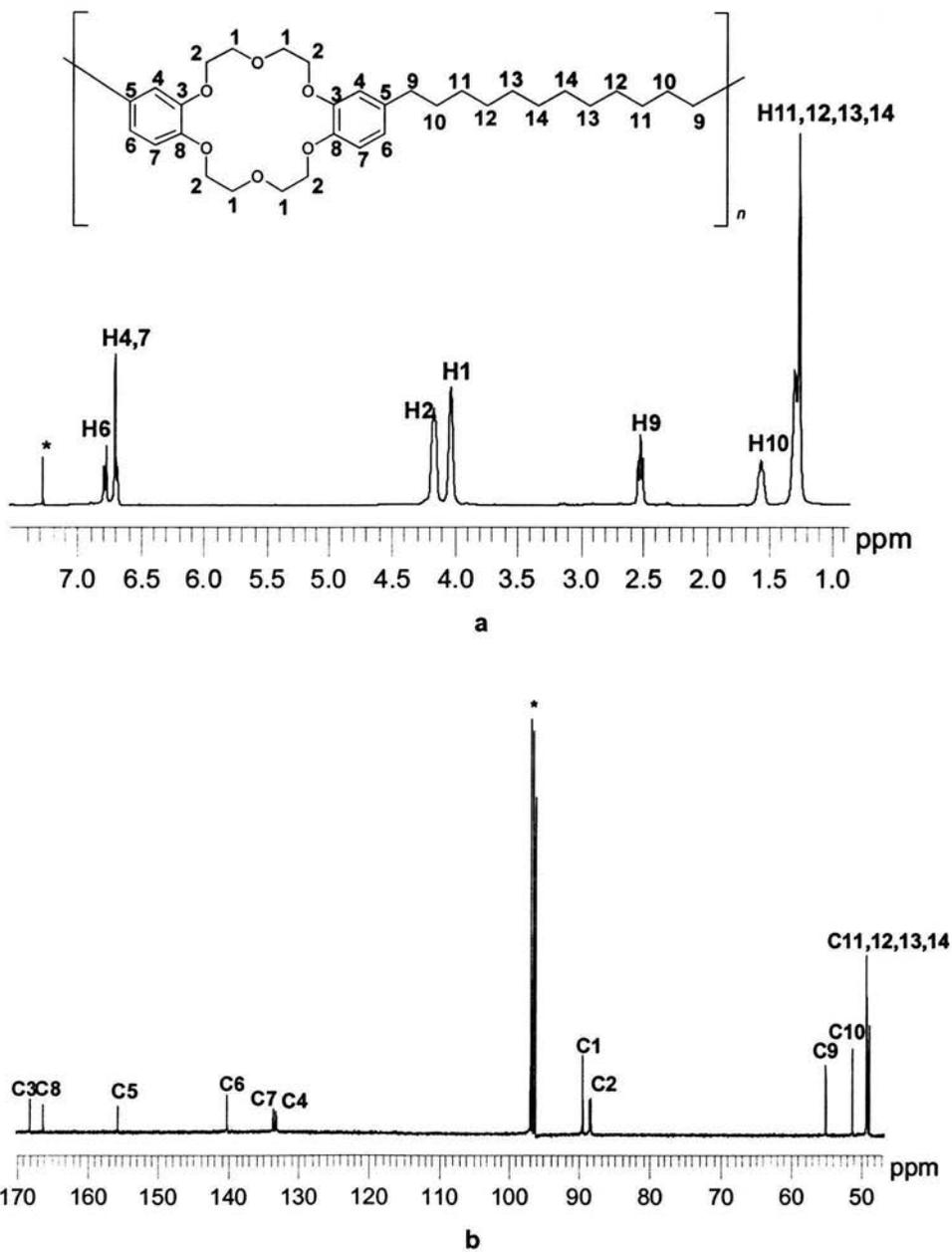


Figura 5.17 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  a y RMN- $^{13}\text{C}$  b el polímero 18d1-H.

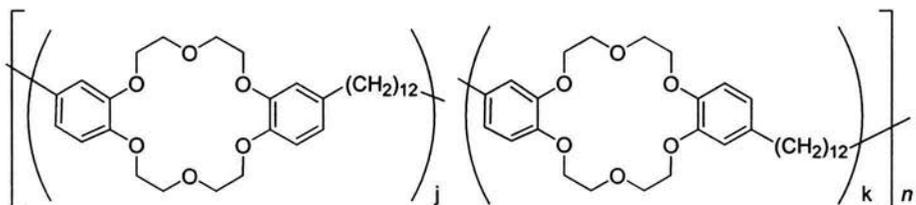


Figura 5.18 Estructura de las unidades repetitivas del polímero **18d1-H**.

### 5.3 Propiedades de los polímeros y copolímeros sintetizados

#### 5.3.1 Solubilidad

Todos los polímeros obtenidos como fibras se solubilizaron a temperatura ambiente en hidrocarburos alifáticos clorados y en ácido sulfúrico, así como también se solubilizaron en *n*-metilpirrolidona y dioxano bajo calentamiento (Tabla 5.2). Es interesante observar que todos los polímeros (excepto los copolímeros), solubilizaron en piridina a temperatura ambiente y precipitaron de la disolución. Posiblemente la razón de este comportamiento es la formación de complejos entre los polímeros y la piridina. En general todos los polímeros presentaron insolubilidad en dimetilsulfóxido, a excepción de los polímeros **18d1-H**, **30d1**, que sólo presentaron hinchamiento al elevar la temperatura. En tetrahidrofurano todos solubilizaron con calentamiento, excepto los dos copolímeros y los polímeros **18s2** y **18d1**. Como se puede observar los polímeros **18s5** y **24d3**, no solubilizaron bajo ninguna circunstancia debido a que se obtuvieron geles en vez de fibras lo que se atribuye a una estructura reticulada.

Tabla 5.2 Pruebas de solubilidad para cada tipo de polímero sintetizado.

No. del polímero	Estructura del polímero	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	NMP	DMSO	Piridina	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dioxano	THF
18s2	(18-6)-C <sub>10</sub>	+	+	+	+↑	-	+↓	+	+↑	-
18s5	(18-6)-C <sub>10</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18d1	(18-6)-C <sub>12</sub>	+	+	+	+↑	-	+↓	+	+↑	+↑
18d1-H	(18-6)-C <sub>12</sub> -H	+	+	+	+↑	+↑	+↓	+	+↑	-
18h1	(18-6)-C <sub>16</sub>	+	+	+	+↑	-	+↓	+	+↑	+↑
18sd1	(18-6)-C <sub>10</sub> +C <sub>12</sub> 50:50	+	+	+	+↑	-	-	+	+↑	-
18sd2	(18-6)-C <sub>10</sub> +C <sub>12</sub> 75:25-H	+	+	+	+↑	-	-	+	+↑	-
24d2	(24-8)-C <sub>12</sub>	+	+	+	+↑	-	+↓	+	+↑	+↑
24d3	(24-8)-C <sub>12</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24d2-H	(24-8)-C <sub>12</sub> -H	+	+	+	+↑	-	+↓	+	+↑	+↑
30d2	(30-10)-C <sub>12</sub>	+	+	+	+	+↑	+↓	+	+↑	+↑

+soluble, +↑ soluble con calentamiento, +↓ soluble a temperatura ambiente y precipitado a temperatura ambiente, - insoluble, ±hinchado, ±↑hinchado con calentamiento, +↑↓ soluble con calentamiento y precipitado a temperatura ambiente.

### 5.3.2 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis por DSC de este tipo de polímeros, se llevó a cabo por primera vez (ya que no se encontró ningún dato sobre ello en la literatura) y se observaron detalles interesantes. El primer calentamiento para el polímero **18s4** muestra un pico intenso correspondiente a una  $T_m$  en 160 °C. El segundo calentamiento, se lleva a cabo después de enfriar la muestra a temperatura ambiente, observándose un comportamiento endotérmico a 118 °C, seguido de un pico correspondiente a la cristalización en 125 °C y uno correspondiente a la  $T_m$  a 158 °C (Fig. 5.19). Como ya se mencionó, de acuerdo al espectro de RMN-<sup>13</sup>C, están presentes dos isómeros del éter corona en la cadena principal del polímero. Por consiguiente es poco probable que las endotermas durante el primer y segundo calentamiento provengan de alguna clase de

cristalinidad de la muestra que aparentemente es desordenada. Otra explicación es que los picos podrían formarse de las estructuras supramoleculares, por ejemplo, columnas ensambladas. Sin embargo para la caracterización exacta del origen de las transiciones de calor, son necesarios estudios estructurales por medio de rayos-X.

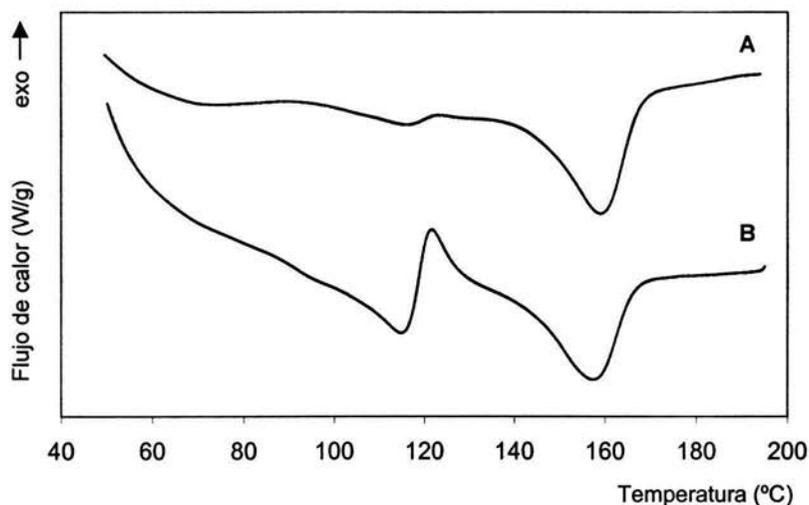


Figura 5.19 Termograma de DSC del polímero **18s4**: primer calentamiento **A**, segundo calentamiento **B**.

Los DSC obtenidos para el polímero **18d2** también nos muestran picos correspondientes a  $T_m$  en el primero y en el segundo calentamientos las cuales se encuentran alrededor de 165 °C. En contraste con el polímero **18s4** no muestra algún proceso de reorganización en el segundo calentamiento (Fig. 5.20).

Podemos observar que con el incremento de la cadena alifática como en el polímero **18h1** el pico correspondiente a  $T_m$  se presenta en 150 °C, y nuevamente no se presenta el proceso de reorganización en el segundo calentamiento (Fig. 5.21).

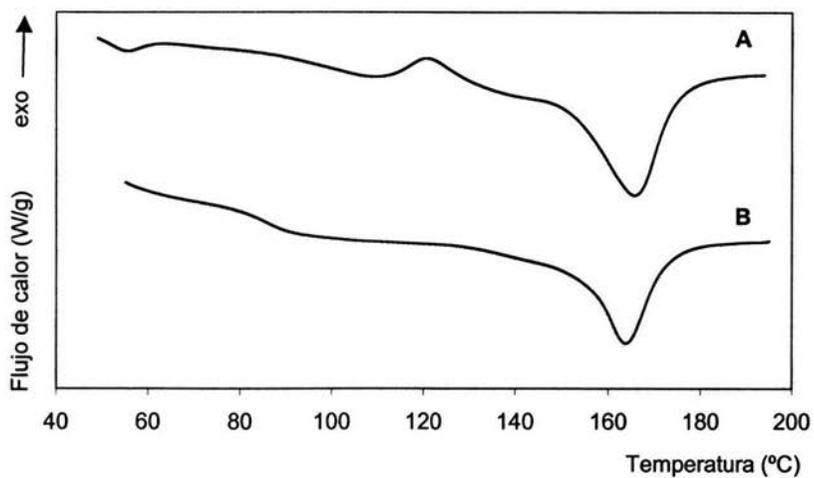


Figura 5.20 Termograma de DSC del polímero **18d2**: primer calentamiento **A**, segundo calentamiento **B**.

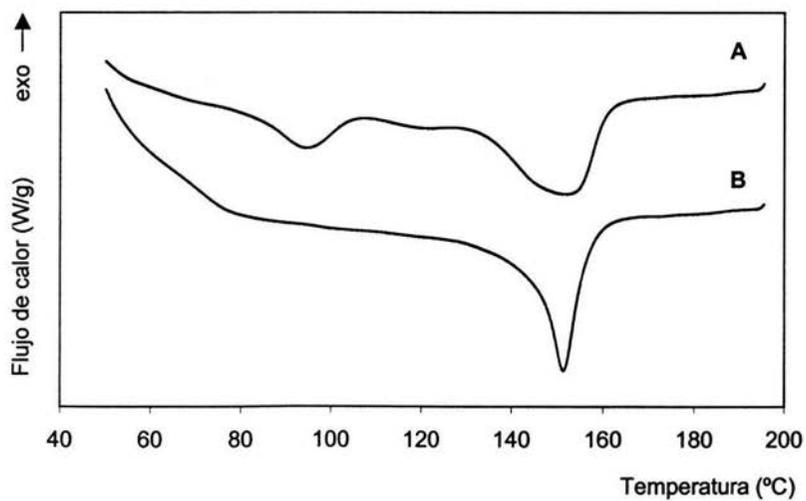


Figura 5.21 Termograma de DSC del polímero **18h1**: primer calentamiento **A**, segundo calentamiento **B**.

Los copolímeros **18sd1** y **18sd2** los cuales contienen en la cadena principal unidades del éter dibenzo-18-corona-6 y los ácidos sebaico y 1,12-dodecanodicarboxílico, con proporciones 50:50 y 75:25 (relación molar) respectivamente, poseen una  $T_m$  en el primer calentamiento, y otra intensa  $T_m$  en el segundo a 115 °C para ambos polímeros. Las gráficas de DSC para los dos copolímeros muestran también la cristalinidad tradicional del polímero (Fig. 5.22 y 5.23 respectivamente).

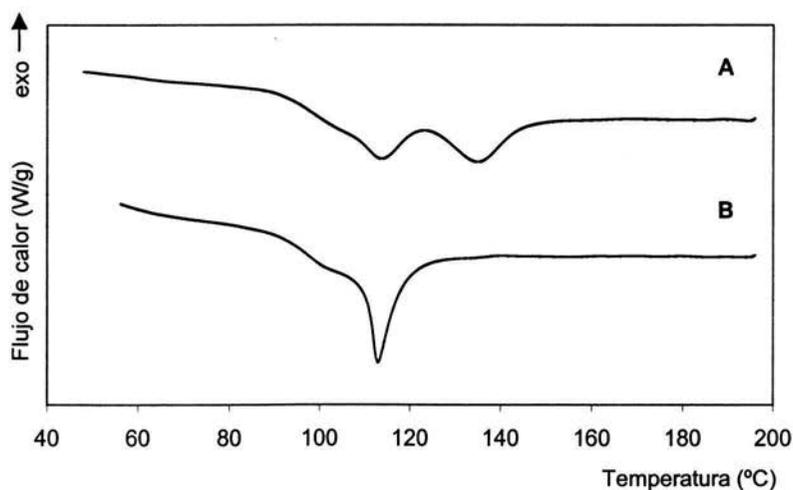


Figura 5.22 Termograma de DSC del polímero **18sd1**: primer calentamiento **A**, segundo calentamiento **B**.

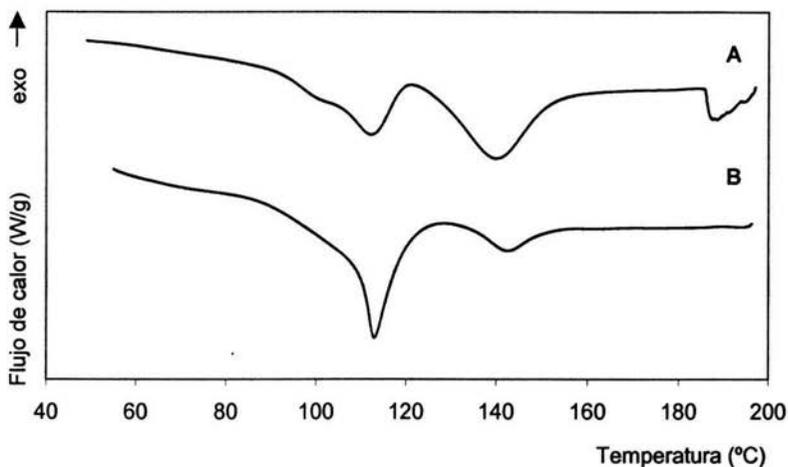


Figura 5.23 Termograma de DSC del polímero **18sd2**: primer calentamiento **A**, segundo calentamiento **B**.

Los polímeros con éteres corona de gran tamaño, tales como **24s1** poseen picos intensos correspondientes a una  $T_m$  a 95 °C en el primer calentamiento y una endoterma amplia en el segundo (Fig. 5.24). Podría esperarse que el incremento en el tamaño de la corona puede ocasionar una disminución de la intensidad de los calores de transición, sin embargo, el polímero **24d1**, muestra picos intensos a temperaturas menores a 100 °C en ambos calentamientos (Fig. 5.25).

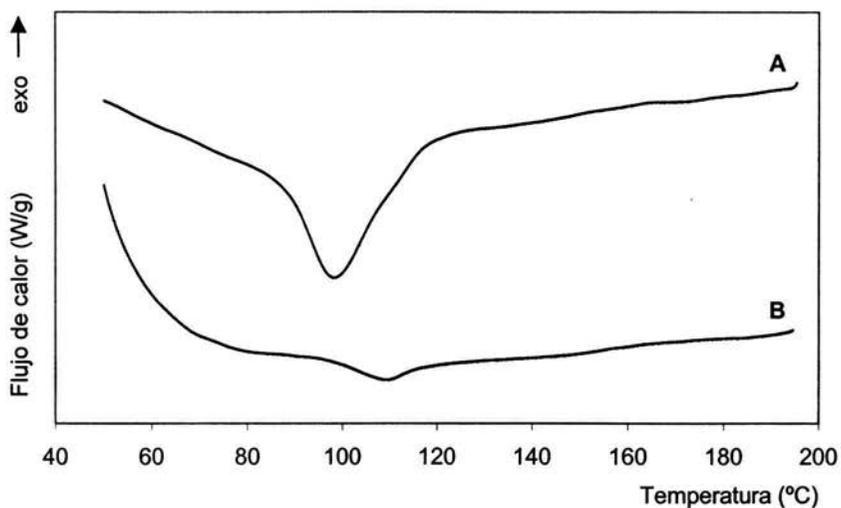


Figura 5.24 Termograma de DSC del polímero **24s1**: primer calentamiento **A**, segundo calentamiento **B**.

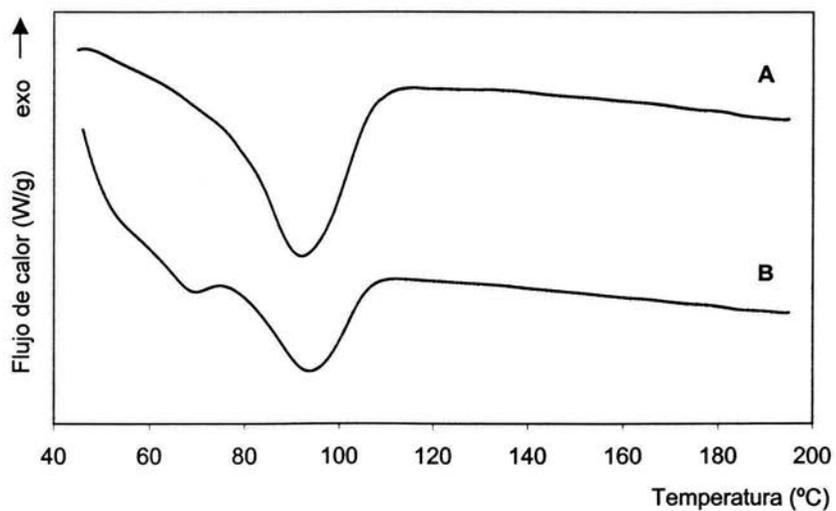


Figura 5.25 Termograma de DSC del polímero **24d1**: primer calentamiento **A**, segundo calentamiento **B**.

Los polímeros reducidos presentan endotermas a bajas temperaturas durante los dos calentamientos. Para el polímero **18s2-H**, esta se encuentra a 138 °C, para el **18d1-H** alrededor de 130 °C y 125 °C en el primer y segundo calentamiento respectivamente, en las figuras 5.26 y 5.27 se presentan los termogramas de cada polímero. Este comportamiento lo podemos observar también para el copolímero reducido **18sd1-H**, la curva del termograma de DSC indica una fusión en 118 °C (Fig. 5.28).

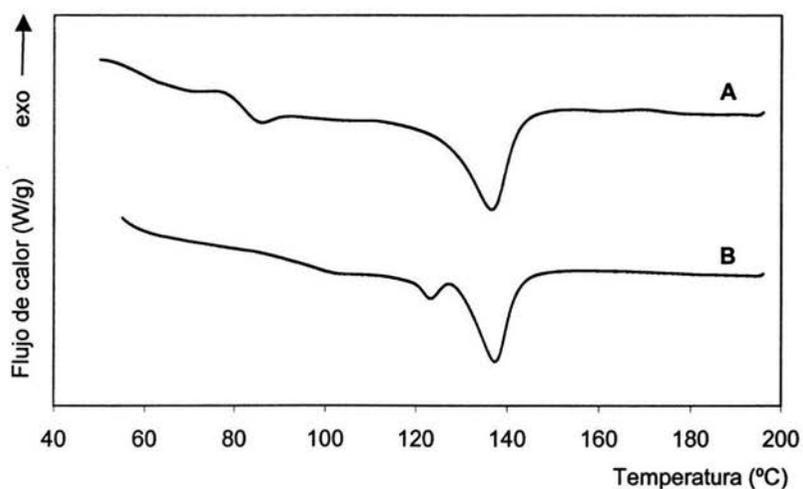


Figura 5.26 Termograma de DSC del polímero **18s2-H**: primer calentamiento **A**, segundo calentamiento **B**.

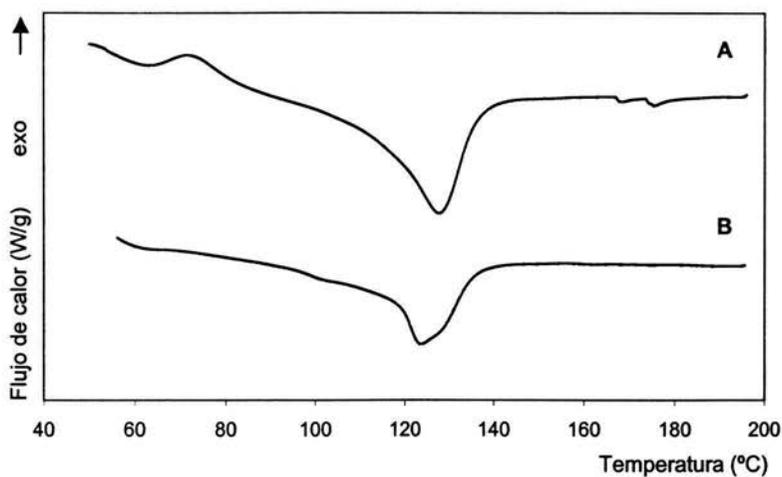


Figura 5.27 Termograma de DSC del polímero **18d1-H**: primer calentamiento **A**, segundo calentamiento **B**.

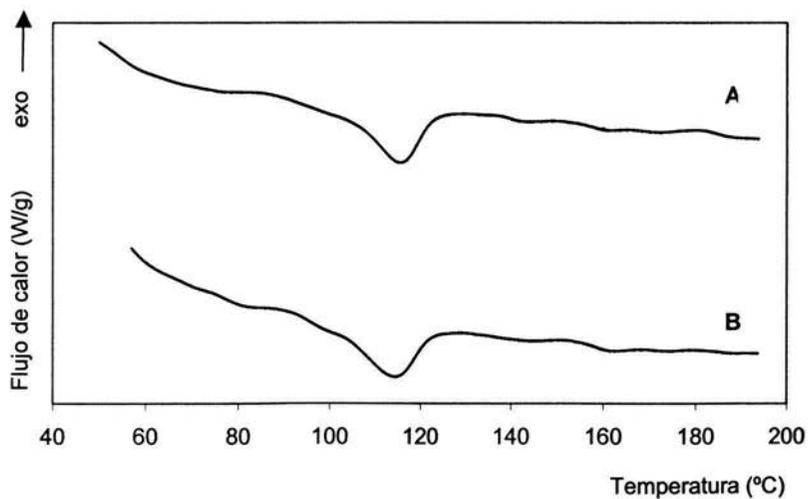


Figura 5.28 Termograma de DSC del polímero **18sd1-H**: primer calentamiento **A**, segundo calentamiento **B**.

Para polímeros reducidos con coronas de gran tamaño como el **24d2-H**, la  $T_m$  aparece a 80 °C en el primer calentamiento y 70 °C en el segundo (Fig. 5.29).

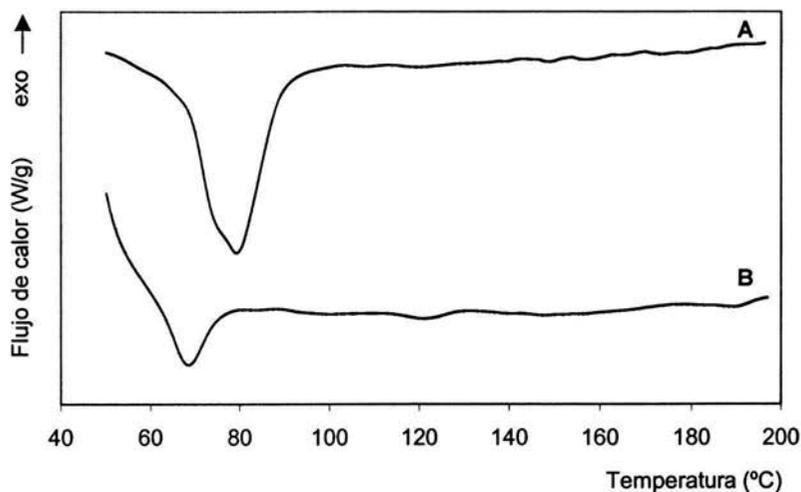


Figura 5.29 Termograma de DSC del polímero **24d2-H**: primer calentamiento **A**, segundo calentamiento **B**.

Las endotermas completas en el trazo de DSC de los polímeros concuerdan con la idea de que el origen de estas transiciones de calor pueden deberse a la estructura supramolecular, posiblemente de tipo columnar.

### 5.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se analizó la termoestabilidad de los polímeros sintetizados bajo atmósfera de nitrógeno y de aire. De esta manera se puede observar que el polímero **18s3** constituido de éter dibenzo-18-corona-6 y ácido sebaico, posee una temperatura de descomposición alta ya que excede los 400 °C (Fig. 5.30). El polímero **24d1** cuya estructura esta constituida del éter dibenzo-24-corona-8 y ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, es menos termoestable que el polímero **18s3**, su descomposición comienza alrededor de 350 °C (Fig. 5.31).

La pérdida de peso bajo atmósfera de nitrógeno del polímero **24d1** es sólo del 25 % a 800 °C, mientras que el polímero **18s3** no presenta ninguna pérdida a 700 °C.

En general la termoestabilidad de estos polímeros corresponde a la termoestabilidad de polímeros que contienen fragmentos aromáticos unidos a fragmentos alifáticos, pero un dato importante de estas curvas es que en ambos casos no hay pérdida de peso a una temperatura menor a 250 °C. También podemos observar que no contiene disolvente residual.

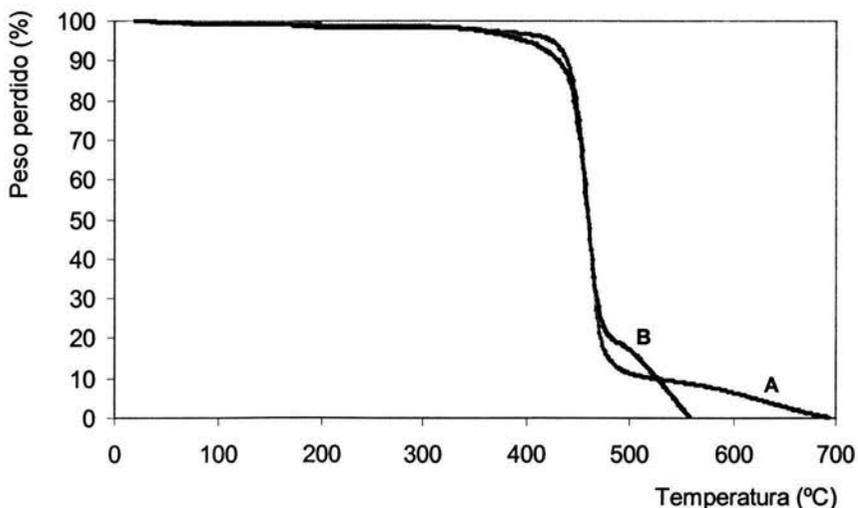


Figura 5.30 Termograma de TGA del polímero **18s3** bajo atmósfera de nitrógeno **A** y de aire **B**.

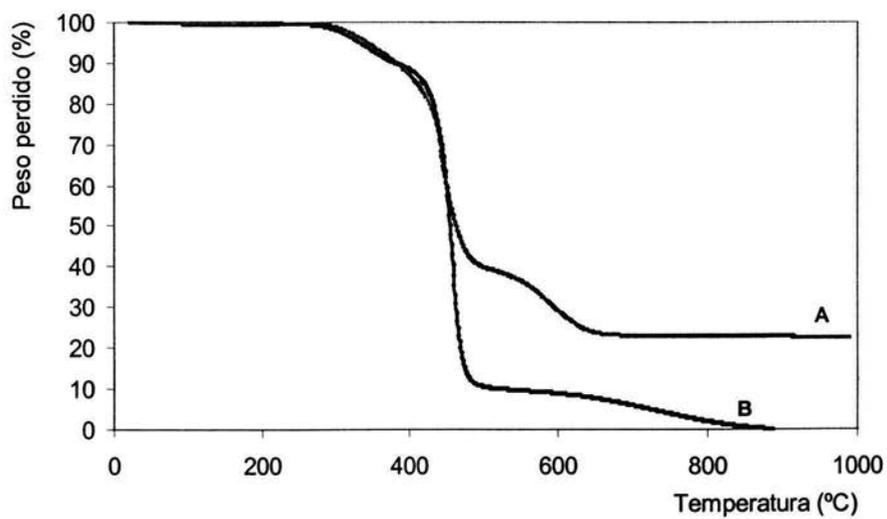


Figura 5.31 Termograma de TGA del polímero **24d1** bajo atmósfera de nitrógeno **A** y de aire **B**.

## Capítulo 6

# Conclusiones

La poliacilación de Friedel-Crafts de éteres dibenzo corona con ácidos dicarboxílicos empleando el reactivo de Eaton, es un método muy eficiente para incorporar éteres corona en la cadena principal, ya que se lleva a cabo en un solo paso, se emplean reactivos comerciales y prácticamente no se obtienen subproductos.

Las poliacilaciones de los éteres dibenzo 18-corona-6, dibenzo 24-corona-8 y dibenzo 30-corona-10 con los ácidos sebaico, 1,12-dodecanodicarboxílico, y 1,16-hexadecanodicarboxílico (y su mezcla para copolímeros), realizadas presentan la mayor eficiencia a 30-35 °C y 8 h de reacción independientemente de los monómeros empleados. De esta manera se optimizaron las condiciones de reacción a diferencia de las síntesis antes reportadas.

Los análisis estructurales mediante IR y RMN demuestran la monosustitución del anillo aromático en la posición *meta*- y *para*- al grupo éter.

Con la reducción de los grupos carbonilo a metilenos se obtuvieron nuevos polímeros los cuales se espera que presenten mayor estabilidad química y mayor selectividad de coordinación, que polímeros semejantes reportados anteriormente.

Todos los polímeros y copolímeros sintetizados son solubles en disolventes orgánicos comunes y pueden formar películas flexibles (gracias a su alto peso molecular). Se observó también que presentan transiciones de calor endotérmicas correspondientes a una o dos  $T_m$ , las cuales dependen de cada estructura en particular. Su termoestabilidad es la tradicional para polímeros constituidos con cadenas alifáticas y residuos aromáticos.

# Apéndice A

## A.1 Análisis térmico

El análisis térmico es la medida de una propiedad de una muestra como función de la temperatura.

Este análisis permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica, así como permite la identificación, control de pureza y estabilidad de las sustancias, ya que las transiciones de estado ocurren a temperaturas características para cada una de ellas. La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud.

Existen diferentes tipos de métodos para análisis térmicos, los cuales pueden estar asociados con el cambio de peso, con la liberación de compuestos volátiles (estáticos o dinámicos) o con el cambio de energía.<sup>27</sup>

### A.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El DSC es un método asociado con el cambio de energía. En este análisis se mide el flujo de calor ( $Q$ ) desde y hacia la muestra producido en función del tiempo ( $t$ ) o de la temperatura ( $T$ ), detectando cualquier transición física o reacción química acompañado por una entalpía.

El DSC es una de las técnicas termoanalíticas más utilizadas para el estudio de materiales orgánicos e inorgánicos. Para materiales poliméricos nos proporciona datos como temperatura de transición vítrea, temperatura de descomposición, punto de fusión, tiempo y temperatura de cristalización, porcentaje de cristalinidad, calor específico, cinética de reacción, pureza, estabilidad térmica, punto de ebullición, energías de

activación, polimorfismo, etcétera.<sup>27</sup>

### **Instrumento para la Calorimetría Diferencial de Barrido**

Los equipos de DSC miden el flujo de calor manteniendo un equilibrio térmico entre la referencia y la muestra; esto se logra alterando la corriente que pasa a través de los calentadores de ambas cámaras. Por ejemplo, una muestra de referencia y la muestra a analizar se calientan a una velocidad determinada hasta que la muestra a analizar comienza consumir o emitir calor. Si se trata de un suceso endotérmico, la temperatura de la muestra será menor que la de referencia.

Los circuitos están programados para proporcionar temperaturas constantes para los compartimentos de la muestra y de la referencia. Por lo tanto se suministra una corriente adicional al comportamiento de la muestra a analizar para elevar la temperatura de la referencia. Se registra la corriente necesaria para mantener la temperatura constante entre la muestra analizada y la referencia. El área bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.<sup>27</sup>

#### **A.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

El TGA es un método dinámico que registra continuamente el peso perdido de una muestra ( $w$ ) como función de la temperatura ( $T$ ) a una velocidad constante, o como función del tiempo de calentamiento ( $t$ ) a una temperatura constante.

Este método además de suministrar información sobre la pérdida por secado a una temperatura determinada, detecta las temperaturas a las que se desprenden las sustancias volátiles retenidas y cuantifica los respectivos desprendimientos. Generalmente, la pérdida de disolvente adsorbido en la superficie puede distinguirse de la pérdida de disolvente ocluido en un cristal y de las pérdidas de masa producidas por descomposición de la sustancia.

Las mediciones se llevan a cabo bajo reflujo programado de un gas apropiado. El contenido porcentual de pérdida,  $G$ , se calcula con la ecuación A.1.

$$G(\% \text{ pérdida}) = 100 Dm/m_0$$

**A.1**

En donde  $D_m$  es la pérdida de masa y  $m_0$  es el peso inicial de la muestra.

Dado que el Análisis Termogravimétrico no identifica específicamente los productos de reacción, pueden analizarse los gases desprendidos con metodologías apropiadas. Se puede combinar con la Calorimetría Diferencial de Barrido para la caracterización de sustancias.

En química de polímeros la termogravimetría se emplea para estudiar la degradación térmica (cinética y mecanismos), estabilidad térmica, degradación oxidativa, reacciones de estado sólido, determinación de humedad, cenizas y compuestos volátiles, composición de plásticos y composites, procesos de adsorción, absorción y desorción, e identificación de polímeros mediante el análisis de termogramas.<sup>27</sup>

### **Instrumento para el Análisis Termogravimétrico**

Consta de una microbalanza asociada a una fuente de calor programable. Los instrumentos difieren, principalmente, en el intervalo de masas aceptable para las muestras a analizar y la forma de detección de la temperatura de la muestra. Deben realizarse calibraciones periódicas de las determinaciones de masa, mediante el empleo de pesas patrón y de la escala de temperatura, empleando sustancias de referencia apropiadas.<sup>27</sup>

# Bibliografía

1. G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons. Inc. 3<sup>er</sup> ed., USA, **1991**.
2. A. Luttringhaus. *Ann. Chem.*, **1937**, 528, 181.
3. C. J. Pedersen. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 2495.
4. C. J. Pedersen. *Aldrichim. Acta*, **1971**, 4,1.
5. C. J. Pedersen. *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds* (Ed. R.M. Izatt and J.J. Christensen), Academic Press, New York, **1978**.
6. C.J. Pedersen. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
7. A. W. Williamson. *J. Chem. Soc.* **1852**, 4, 106, 229.
8. D.A. Laidler, J.F. Stoddart, *The chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxy Groups and their Sulphur Analogues*, Supp. E, Part 1, John Wiley, New York **1980**.
9. G. C. de Villardi, P. Charpin, G. Folcher. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 90.
10. U. Tunca, Y. Yagci. *Progress in Polymer Science*, **1984**, 19, 233.
11. G. B. Butler, Q. S. Lien. *Polym. Prep.* **1983**, 22, 54.
12. P. E. Scott, J. S. Bradshaw. *Heterocycles*, **1981**, 15, 1, 179.
13. M. Ueda, T. Kano, T. Warragai. *Makromol.Chem., Rapid Commun.* **1985**, 6, 847.
14. U. Tunca. *Polymer.* **1996**, 37, 17, 3997.
15. M. Barboiu, C.T. Supuran. *Liebigs Annalen.* **1996**, 6, 959.
16. L.G. Wade, *Química Orgánica*; Prentice Hall Hispanoamericana: México, **1993**.
17. G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley: New York, **1973**.
18. J. P. Hwang, G. K. S. Prakash, G. A. Olah. *Tetrahedron*, **2000**, 56, 7199.
19. P. K. Eaton, G. R. Carlson, Lee J. T. *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, No. 23, 4070.
20. Y. Saegusa, A. Kojoma, S. Nakamura. *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 777.

21. P. Finocchiaro, G. Montaudo, P. Mertoli. *Makromol. Chem.* **1996**, *197*, 107.
22. F. A. Carey, S. H. Tremper. *J. Org. Chem.*, **1971**, *36*, No. 6, 758.
23. CH. T. West, S. J. Donnelly, D. A. Kooistra, M. P. Doyle. *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, No.15, 2675.
24. G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 240.
25. C. P. Tsonis. *Comprehensive Polymer Science*; Allen, G.; Bevington, J. C., Eds.; Pergamon: **1989**; Vol. 5, Chapter 26, pags. 455–464.
26. C. P. Tsonis. In *Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamone, J. C., Ed.; CRC: Boca Raton, FL, **1996**, pags. 407–416.
27. Rabeck J. F., *Experimental Methods in Polymer Chemistry: Physical principles and applications*, John Wiley & Sons, **1980**.