

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**ESTUDIO TEÓRICO, SÍNTESIS Y POLIMERIZACIÓN DE  
MACROCICLOS CON GRUPOS CONJUGADOS DISCRETOS**

**TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRESENTA**

**M. en C. PATRICIA PONCE PEÑA**

**TUTOR: Dr. Serguei Fomine**



**México, D.F. 2008**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

---

## **AGRADECIMIENTOS**

Los agradecimientos están dirigidos a las instituciones que apoyaron con recursos materiales y económicos a la realización del presente trabajo; así como al personal científico, académico y técnico que contribuyeron al mismo.

Al **Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)**, UNAM. El trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Polímeros.

A los Doctores Alfredo Ortega, Joaquín Palacios, Rafael Herrera, Thomas Buhse, Roberto Salcedo y Eduardo Vivaldo por su tiempo, atención y comentarios al presente trabajo.

Al Dr. Ernesto Rivera García por todo su apoyo, comentarios y tiempo en la corrección de esta tesis.

A **CONACYT**, por la beca concedida durante mis estudios de posgrado.

Al I.Q. Gerardo Cedillo (IIM) e I.Q. Alejandrina Acosta (IQ) por su apoyo en la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

A la Q. Carmen Vázquez Ramos (IIM) e I.Q. Miguel A. Canseco (IIM), por el apoyo en las técnicas de caracterización de DSC y TGA.

A la Coordinación del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por las facilidades para finalizar los trámites.

---

## ***DEDICATORIAS***

A mi familia: por todo su amor, compañía y apoyo. Mis padres, mis hermanos: Araceli, Sebastián, Angeles, Lupita, Carlos y Judith; mis sobrinos: Axel, Ian y Sebastián. En tiempos difíciles es bueno contar con ustedes, siempre han sido mi mayor motivación y la luz que ilumina mi existencia.

A Jair Alejandro con amor, por todos los años compartidos y lo que aprendí de mí en tu compañía.

A mis amigos más cercanos: Vero, Minerva, Adalilia, Susy H., Marisol, Concepción L., Claudia, Brenda, Ernesto, César, Guillermo, David y Manuel.

A mis amigos del Grupo Azo, por todo su apoyo e invaluable compañía durante este proceso.

---

## PUBLICACIÓN DE LOS RESULTADOS

De este trabajo de Tesis, se publicaron 4 artículos en revistas internacionales y 1 capítulo en una serie :

1. Ponce, Patricia; Fomina Lioudmila; Rivera, Ernesto y Fomine, Serguei. "Molecular modelling of ring-opening polymerization of lactamamide-containing macrocyclic esters". *Macromolecular Theory and Simulations*. **2000**, 9, 20-25.
2. Ponce, Patricia; Fomina, Lioudmila y Fomine, Serguei. "Bismide-Lactamamide ring contraction in six-membered bismides: a theoretical study". *Journal of Physical Organic Chemistry*. **2001**, 14, 657-666.
3. Ponce, Patricia; Fomina, Lioudmila; Pérez, Francisco y Fomine, Serguei. "Unusual behaviour of bis[w-hydroxyalkyl]-1,8,4,5-naphtalenetetracarboxylic bisimides in bisimide-lactam ring contraction: experimental and theoretical study". *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. **2001**, 541,131-139.
4. Fomina, Lioudmila; Ponce Patricia y Fomine Serguei."Tetracarboxylic bisimide-lactam ring contraction: A route to lactamamide-containing polymers. A novel class of polymers with intramolecular charge transfer". *Polyimides and Other High Temperature Polymers*, Volume 1, pp 1-10 Ed. K.L. Mittal. **2001**
5. Ponce Patricia; Fomina, Lioudmila; García Patricia y Fomine, Serguei. "1-Amino-4,5,8-naphtalenetricarboxylic acid-1,8-lactam-4,5-imide-containing macrocycles: synthesis, molecular modelling and polymerization". *Polymer International*. **2003**, 52, 1454-1461.

---

## PRESENTACIÓN EN CONGRESOS

Los resultados de este trabajo de Tesis se presentaron en 3 Congresos Nacionales y 2 Internacionales.

1. Estudio teórico de la polimerización por apertura de anillo de macrociclos con grupos conjugados discretos. **XII Congreso Nacional de Polímeros**. Mérida, Yucatán. Del 16-19 de Noviembre de 1999.
2. Molecular Modelling of Ring-Opening Polymerization of Lactamimide-Containing Macrocyclic Esters. **6th Pacific Polymer Conference**. Guangzhou, China. Del 7-11 de Diciembre de 1999.
3. Estudio teórico, Síntesis y Polimerización de Macrociclos con grupos conjugados discretos. **Reunión Académica del Programa de Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM**. Cuernavaca, Morelos. Del 2-3 de Marzo de 2000.
4. Estudio teórico del comportamiento inusual que presentan algunas bisimidias naftalénicas hacia la formación de lactama-imidas. **XIII Congreso Nacional de Polímeros**. Cuernavaca, Morelos. Del 16-18 de Noviembre de 2000
5. Synthesis and Polymerization of Macrocyclic Lactamaimide Esters. **7th Pacific Polymer Conference**. Oaxaca, Oax. Del 3-7 de Diciembre de 2001.

<i>Índice de Símbolos y Abreviaturas</i>	i
<i>Índice de Figuras, Esquemas y Tablas</i>	iii
<i>Resumen</i>	xi
<i>Abstract</i>	xiii

## **CAPITULO 1**

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
--------------------------	---

## **CAPITULO 2 ANTECEDENTES**

2.1 Lactamaimidas naftalénicas	5
2.2 Oligómeros cíclicos	9
2.3 Técnicas de alta y pseudo-alta dilución	10
2.4 Carbonatos y ésteres cíclicos	11
2.5 Amidas cíclicas	16
2.6 Oligómeros cíclicos de éter-imida	17
2.7 Otros macrociclos	19
2.8 Polímeros aromáticos	19
2.9 Termodinámica de la polimerización de monómeros cíclicos	21
2.10 Polimerización por apertura de anillo (ROP)	22
2.11 Mecanismo de la polimerización por apertura de anillo	23
2.12 Polilactamaimidas	26

## **CAPITULO 3 SIMULACIÓN MOLECULAR**

3.1 Métodos computacionales	30
3.2 Modelos químicos	31
3.3 Conjunto de bases	32
3.4 Superficie de energía potencial	34
3.5 Modelos teóricos de solvatación	36
3.5.1 Modelo de Campo de Reacción de Onsager	36
3.5.2 Modelo continuo polarizado de Tomasi	37
3.5.3 Modelo de isodensidad	37
3.6 Reacciones isodésmicas	38

3.7	Métodos y aproximaciones	<b>39</b>
3.6.1	Teoría de orbitales moleculares	<b>40</b>
3.6.2	Aproximación de Born-Oppenheimer	<b>41</b>
<b>CAPITULO 4</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>43</b>
<b>CAPITULO 5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
	ESTUDIOS TEÓRICOS	
5.1	Mecanismo de reacción de contracción de anillo	<b>56</b>
5.1.1	Formación del intermediario tetraédrico	<b>59</b>
5.1.2	Ruta 1, Hidrólisis	<b>60</b>
5.1.3	Ruta 2, Contracción del anillo	<b>64</b>
5.1.4	Transferencia de protón intramolecular	<b>67</b>
5.1.5	Sustracción de protón por el medio	<b>69</b>
5.1.6	Formación de un anión-radical	<b>79</b>
5.1.7	Estudio UV de los intermediarios	<b>82</b>
5.1.8	Modificación del mecanismo de reacción	<b>86</b>
5.2	Comportamiento inusual de bisimidias de cadena alifática	<b>89</b>
5.2.1	Formación de moléculas aniónicas	<b>89</b>
5.2.2	Formación del intermediario tetraédrico	<b>93</b>
5.2.3	Estabilidad de los intermediarios Bisn y BisnA	<b>96</b>
5.2.4	Formación de intermediarios cíclicos	<b>99</b>
5.3	Estudio teórico de los macrociclos	<b>102</b>
5.3.1	Reacción isodésmica modelo	<b>103</b>
5.3.2	Cálculo de las energías de tensión	<b>104</b>
5.3.3	Geometrías de los confórmeros	<b>107</b>
5.3.4	Análisis conformacional de los precursores	<b>109</b>
5.4	Polimerización por apertura de anillo, ROP	<b>114</b>
5.4.1	Mecanismo vía iniciador aniónico	<b>114</b>
5.4.2	Ataque sobre el carbonilo de lactama e imida	<b>121</b>

---

5.4.3	Mecanismo vía iniciador catiónico	127
5.4.4	Protonación de los nitrógenos de la lactamaimida	131
SÍNTESIS DE BISIMIDAS Y LACTAMAIMIDAS		
5.5	Bisimidas con sustituyentes alifáticos	134
5.5.1	Caracterización estructural	135
5.5.2	Propiedades térmicas	139
5.6	Síntesis de lactamaimidas	141
5.6.1	Caracterización estructural	143
5.6.2	Propiedades térmicas	147
5.6.3	Análisis de lactamaimidas por RMN 1H	149
SÍNTESIS DE MACROCICLOS		
5.7	Condiciones de reacción	152
5.8	Caracterización de la estructura	155
5.8.1	Ciclo C3DA	156
5.8.2	Ciclo CBIS3	159
5.8.3	Ciclo C2DA	162
5.8.4	Ciclo C4DA	165
5.8.5	Reacciones secundarias	168
5.9	Macrociclos con grupos aromáticos unidos a nitrógeno	170
SÍNTESIS DE POLILACTAMAIMIDAS		
5.10	Polimerización por apertura de anillo, ROP	173
5.10.1	Condiciones de reacción	175
5.10.2	Resultados de la polimerización	177
<b>CAPITULO 6</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>184</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>		<b>187</b>

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

---

arom.	Aromático
anh.	Anhídrido
D- $\pi$ -A	Donador- <i>sistema</i> $\pi$ <i>conjugado</i> -aceptor
DABCO	[2,3,2] -diazabicyclo-octano
DMAc	N,N-dimetilacetamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
$\delta$	Desplazamiento químico
E <sub>a</sub>	Energía de activación
EM	Espectrometría de masas
$\Delta E$	Energía de reacción
$\Delta G$	Energía libre de Gibbs
$\Delta H$	Cambio de entalpia
$\Delta S$	Cambio de entropía
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HCl	Ácido clorhídrico
IIM	Instituto de Investigaciones en Materiales
IQ	Instituto de Química
IR	Espectroscopia de infrarrojo
$\lambda_{\text{máx}}$	Longitud de onda máxima
M	Molaridad
MHz	Megahertz
(M <sup>+</sup> )	Ión molecular, determinado por EM
nm	nanometros
NMP	N-metilpirrolidona
PCM	Polarized Continuum Model
P. ej.	Por ejemplo
P.f.	Punto de fusión
PET	Polietiléntereftalato
PBT	Polibutiléntereftalato
PEN	polietilén-2,6-naftaléndicarboxilato
PBN	polibutilén-2,6-naftaléndicarboxilato

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

---

RMN- $^1\text{H}$	Resonancia magnética nuclear protónica
RMN- $^{13}\text{C}$	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
ROP	Polimerización por apertura de anillo (Ring-Opening Polymerization)
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea
TGA	Termogravimetría
TMS	Trimetilsilano
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusión
T <sub>10</sub>	Temperatura de descomposición a la que el polímero pierde el 10% de su peso original
UV-vis	Espectroscopia ultravioleta-visible
$\nu$	Número de onda en $\text{cm}^{-1}$

## ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS

<b>ESQUEMAS:</b>		<b>Pág.</b>
<b>Esquema 1</b>	La pérdida de un fragmento carbonilo, da origen a una contracción del anillo de 6 a un anillo de 5 miembros	6
<b>Esquema 2</b>	En un medio básico, la lactamaimida forma sales; estructura 5	7
<b>Esquema 3</b>	La reacción de contracción de anillo para sistemas perilénicos	7
<b>Esquema 4</b>	Mecanismo propuesto para la contracción de uno de los anillos de imida a lactama	8
<b>Esquema 5</b>	Síntesis de un carbonato cíclico de bisfenol A.	12
<b>Esquema 6</b>	Síntesis de carbonatos cíclicos por Brunelle	13
<b>Esquema 7</b>	Síntesis de oligómeros cíclicos derivados de bisfenol A	15
<b>Esquema 8</b>	Oligómeros cíclicos derivados del dicloruro del ácido 2,6-dicarboxilnaftaleno y 1,4-butanodiol	15
<b>Esquema 9</b>	Síntesis de amidas cíclicas	17
<b>Esquema 10</b>	Síntesis de oligómeros cíclicos éter-imida	17
<b>Esquema 11</b>	Síntesis de oligómeros imida por Takekoshi	18
<b>Esquema 12</b>	Mecanismos en la polimerización por apertura de anillo	24
<b>Esquema 13</b>	Mecanismo de la polimerización de lactonas por un iniciador catiónico	25
<b>Esquema 14</b>	Mecanismo de la polimerización aniónica en lactonas	26
<b>Esquema 15</b>	Formación del intermediario tetraédrico	59
<b>Esquema 16</b>	Rutas 1 Probable reacción del intermediario en un medio básico	60
<b>Esquema 17</b>	Formación de los intermediarios II-A y II-B	61
<b>Esquema 18</b>	Ruta 2. Probable reacción del intermediario en un medio básico	64
<b>Esquema 19</b>	Pérdida de CO <sub>2</sub> para formar el intermediario hidroaromático	66
<b>Esquema 20</b>	Dos posibilidades de ataque sobre el intermediario III en un medio fuertemente básico	66
<b>Esquema 21</b>	Formación del intermediario hidroaromático VII.	67
<b>Esquema 22</b>	Descarboxilación y pérdida de CO <sub>2</sub> para generar el intermediario V	73
<b>Esquema 23</b>	Formación de la lactamaimida	77

## ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS

	<i>Pág.</i>
<b>Esquema 24</b> Formación del anión-radical, estructura VI	80
<b>Esquema 25</b> Reacción de contracción de anillo utilizada como modelo para el estudio UV	82
<b>Esquema 26</b> Mecanismo de reacción elucidado a partir de los datos obtenidos por modelado molecular	87
<b>Esquema 27</b> Estructuras de la molécula neutra, monoaniónica y dianiónica	91
<b>Esquema 28</b> Formación del intermediario tetraédrico	94
<b>Esquema 29</b> Formación del intermediario tetraédrico a partir de la molécula aniónica	95
<b>Esquema 30</b> Ataque del monoanión Bm2 sobre una molécula neutra	99
<b>Esquema 31</b> Reacción intramolecular del monoanión Bm2	100
<b>Esquema 32</b> Posible formación de un intermediario cíclico	101
<b>Esquema 33</b> Reacción isodésmica del oxirano utilizada como modelo	103
<b>Esquema 34</b> Reacción isodésmica de la caprolactama utilizada como modelo	104
<b>Esquema 35</b> Ruta de síntesis del macrociclo C3DA	110
<b>Esquema 36</b> Mecanismo de la polimerización aniónica del macrociclo con una cadena alifática como espaciador entre las unidades aromáticas C0 (n=2) y C1 (n=6).	115
<b>Esquema 37</b> Formación de la molécula aniónica abierta de los macrociclos con C0 (n=2) y C1 (n=6)	117
<b>Esquema 38</b> Propagación de la cadena; ataque del alcóxido sobre una molécula neutra	120
<b>Esquema 39</b> Apertura del anillo de lactama	122
<b>Esquema 40</b> Propagación de la cadena por el ataque del nitrógeno de lactama sobre otros carbonilos en el macrociclo	124
<b>Esquema 41</b> Apertura del anillo de imida	125
<b>Esquema 42</b> Reacción del anión MeO <sup>-</sup> con grupos carbonilo del anillo de imida en los ciclos C0 y C1	126
<b>Esquema 43</b> Formación de especies protonadas	128
<b>Esquema 44</b> Reacción de propagación por formación de especies catiónicas	129
<b>Esquema 45</b> Reacción secundaria en la reacción de polimerización catiónica	132
<b>Esquema 46</b> Síntesis de bisimidias naftalénicas a partir del dianhidrido naftalénico	134
<b>Esquema 47</b> Reacción de contracción de anillo	141
<b>Esquema 48</b> Síntesis de macrociclos con el dicloruro de isoftaloilo	153

## ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS

		<i>Pág.</i>
<b>Esquema 49</b>	Reacción secundaria durante el proceso de macrociclización	168
<b>Esquema 50</b>	Ruta de síntesis para la formación de macrociclos con grupos aromáticos unidos a nitrógeno.	171
<b>Esquema 51</b>	Ruta de síntesis de la polimerización de macrociclos	174
<b>FIGURAS:</b>		
<b>Figura 1</b>	Estructura denominada "lactamaimida"	2
<b>Figura 2</b>	Poliésteres aromáticos comerciales	21
<b>Figura 3</b>	Estructuras con grupos naftalénicos: a) Estructura macrocíclica propuesta y b) Poliésteres naftaléndicarboxilatos, denominados también polilactamaimidas	28
<b>Figura 4</b>	Estructuras modelo de las bisimidias que se emplean para el estudio teórico del mecanismo de reacción	58
<b>Figura 5</b>	Estructura modelo M, optimizada con dos métodos diferentes	59
<b>Figura 6</b>	Sustracción del protón por el ión hidróxido del medio de reacción	69
<b>Figura 7</b>	Estructura del estado de transición para la sustracción del protón por $\text{OH}^-$	72
<b>Figura 8</b>	Barrido de la superficie de energía potencial para la sustracción del protón del intermediario III-Me por $\text{OH}^-$ con el modelo teórico B-PW91/6-31G(d)//HF/3-21G	72
<b>Figura 9</b>	Comparación de las estructuras de lactamaimida con carga deslocalizada y sin carga.	75
<b>Figura 10</b>	Geometrías del punto estacionario para algunos de los intermediarios de la reacción de contracción de anillo de bisimida a lactamaimida con las respectivas distancias interatómicas (Å)	76
<b>Figura 11</b>	Estructura OLI, una sal generada por la apertura del anillo de lactama	84
<b>Figura 12</b>	Espectro de UV/vis donde se detecta la molécula V	85
<b>Figura 13</b>	Diagrama de energías relativas en kcal/mol de las especies IV-Ar y V-Ar, en los distintos medios:	88
<b>Figura 14</b>	Estructura de la bisimida naftalénica	89
<b>Figura 15</b>	Geometrías de moléculas calculadas con un nivel de teoría B3LYP/6-31G(d)//HF/6-31+G, usando el modelo de Onsager	98

## ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS

	<i>Pág.</i>
<b>Figura 16</b>	Estructuras de los macrociclos que contienen lactamaimida 105
<b>Figura 17</b>	Estructuras de los macrociclos que contienen bisimida 106
<b>Figura 18</b>	Geometrías optimizadas de los macrociclos C2DA, CBIS2, C4DA y CBIS4 108
<b>Figura 19</b>	Geometrías optimizadas de los macrociclos C3DA, CBIS3 109
<b>Figura 20</b>	Estructura del precursor PLI para el macrociclo C3DA 110
<b>Figura 21</b>	Distancias entre grupos reactivos en los precursores tipo PLI para la formación de los macrociclos C4DA y C2DA 112
<b>Figura 22</b>	Geometrías del estado de transición para $C0^- \rightarrow OC0^-$ (1:PM3, 2:HF/3-21G) 119
<b>Figura 23</b>	Geometría del estado de transición para la reacción $AC0^+ + C0 \rightarrow AC02^+$ a un nivel de teoría PM3 130
<b>Figura 24</b>	Espectro de masas para la bisimida NB6. El peso molecular corresponde con el ión molecular 136
<b>Figura 25</b>	Espectro de UV-vis para la bisimida NB3 137
<b>Figura 26</b>	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de la bisimida NB4, con 4 unidades metilénicas 138
<b>Figura 27</b>	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de la bisimida NB6 139
<b>Figura 28</b>	Curva de TGA de la bisimida NB4 con 4 unidades metilénicas 142
<b>Figura 29</b>	Espectro de Masas para la lactamaimida NL4. El peso molecular corresponde con el ión molecular 144
<b>Figura 30</b>	Espectro de UV-vis para NL5 146
<b>Figura 31</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H de la lactamaimida NL4, con 4 unidades metilénicas 147
<b>Figura 32</b>	Curva de TGA de la lactamaimida NL4 148
<b>Figura 33</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H para los productos de la reacción de contracción de anillo en bisimidias. Los números a la derecha indican la bisimida de partida correspondiente (NB2, NB3, NB4, NB5 y NB6) 151
<b>Figura 34</b>	Dicloruros dicarboxifenilos utilizados para la síntesis de macrociclos 155
<b>Figura 35</b>	Estructuras de los macrociclos C5OH y CBIS3 154

## ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS

		<i>Pág.</i>
<b>Figura 36</b>	Espectro de masas para el compuesto C3DA. El ión molecular corresponde con el peso molecular del compuesto	156
<b>Figura 37</b>	Gráfico del GPC de la muestra C3DA	157
<b>Figura 38</b>	Espectro de RMN-1H del ciclo C3DA	158
<b>Figura 39</b>	Espectro de masas para el compuesto CBIS3	159
<b>Figura 40</b>	Gráfico del GPC de la muestra CBIS3	160
<b>Figura 41</b>	Espectro de RMN-1H del ciclo CBIS3	161
<b>Figura 42</b>	Espectro de masas para el compuesto C2DA	162
<b>Figura 43</b>	Gráfico del GPC de la muestra C2DA	163
<b>Figura 44</b>	Espectro de RMN-1H del ciclo C2DA	164
<b>Figura 45</b>	Espectro de masas para el compuesto C4DA	165
<b>Figura 46</b>	Gráfico del GPC de la muestra C4DA	166
<b>Figura 47</b>	Espectro de RMN-1H del ciclo C4DA	167
<b>Figura 48</b>	Espectro de RMN-1H del dicloruro	169
<b>Figura 49</b>	Espectro de EM para el dicloruro	169
<b>Figura 50</b>	Comparación de GPC durante los primeros 30 minutos de reacción	176
<b>Figura 51</b>	Estructura del Poli (N,N' bis (m-dibenzoato de hexil) -1-amino-4,5-8-tricarboxinaftalén - 1,8-lactama - 4,5 – imida, ciclo C3DA	177
<b>Figura 52</b>	Espectros de IR del monómero C4DA y polímero PL4MeO	179
<b>Figura 53</b>	Espectro de IR para el polímero C3DA	180
<b>Figura 54</b>	Espectro de RMN-1H para el polímero PL3Tem	181
<b>TABLA:</b>		
<b>Tabla 1</b>	Métodos de aproximación y sus siglas	34
<b>Tabla 2</b>	Cálculo de energías de reacción en la fase gas y en solución en II, IIA y IIB	62

## ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS

		<i>Pág.</i>
<b>Tabla 3</b>	Energías calculadas del Punto Cero, Total y de Solvatación de los intermediarios de II, IIA y IIB	63
<b>Tabla 4</b>	Cálculo de energías de reacción en la fase gas y en solución para las estructuras III-Me y III-Ar.	64
<b>Tabla 5</b>	Energías calculadas del Punto Cero, Total y de Solvatación de los intermediarios de III-Me y III-Ar.	65
<b>Tabla 6</b>	Resultados obtenidos del estudio de modelado molecular en la fase gas y en solución de las estructuras IX , X y VII.	68
<b>Tabla 7</b>	Energías calculadas de punto cero, Total y de Solvatación de los intermediarios de III a VII.	69
<b>Tabla 8</b>	Resultados obtenidos del estudio de modelado molecular en la fase gas y en solución de las estructuras IV	70
<b>Tabla 9</b>	Energías de punto cero, Total y de Solvatación de los intermediarios IV.	71
<b>Tabla 10</b>	Parámetros termodinámicos obtenidos del estudio de modelado molecular para la estructura V.	74
<b>Tabla 11</b>	Energías calculadas de punto cero, total y de solvatación de los intermediarios IV y V.	74
<b>Tabla 12</b>	Parámetros termodinámicos obtenidos del estudio de modelado molecular para los intermediarios VII y VIII	78
<b>Tabla 13</b>	Energías calculadas de punto cero, total y de solvatación de los intermediarios V, VII y VIII.	79
<b>Tabla 14</b>	Parámetros termodinámicos obtenidos del estudio de modelado molecular para los intermediarios VI y VIII	80
<b>Tabla 15</b>	Energías calculadas de punto cero, total y de solvatación de los intermediarios V, VI, VIII.	81
<b>Tabla 16</b>	Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ , calculados y determinados experimentalmente. El valor de $f$ corresponde a la intensidad del oscilador	83
<b>Tabla 17</b>	Valores de $pK_a$ <sup>[75,76]</sup> . En negrita esta indicado el protón correspondiente al valor del $pK_a$	90
<b>Tabla 18</b>	El $\Delta E$ de energía calculado para las especies monoaniónicas Bmn y dianiónicas, Bdn	92
<b>Tabla 19</b>	Energías totales y de solvatación (hartrees).	93
<b>Tabla 20</b>	El $\Delta E$ para los intermediarios Bisn y BisnA	95
<b>Tabla 21</b>	Energías totales (hartrees) y de solvatación (kcal/mol).	96
<b>Tabla 22</b>	$\Delta E$ para la formación de los ciclos de 5 y 6 miembros	100
<b>Tabla 23</b>	Energías totales (hartrees) y de solvatación (kcal/mol).	102

## ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS

		<i>Pág.</i>
<b>Tabla 24</b>	Resultados del estudio teórico para la energía de tensión en los macrociclos	107
<b>Tabla 25</b>	Resultados del estudio teórico de la formación de los intermediarios tetraédricos	116
<b>Tabla 26</b>	Resultados del cálculo de los parámetros termodinámicos de la estructura abierta	118
<b>Tabla 27</b>	Distancia calculada para el enlace C-O en angstroms a 2 niveles de teoría	118
<b>Tabla 28</b>	Resultados del estudio teórico para la reacción de propagación de la cadena	120
<b>Tabla 29</b>	Parámetros termodinámicos calculados para la estructura abierta	121
<b>Tabla 30</b>	Longitud de enlace C-N en el intermediario tetraédrico	122
<b>Tabla 31</b>	Energía de activación y longitud de enlace C-N para la estructura abierta, calculada a un nivel de teoría HF/3-21G	123
<b>Tabla 32</b>	Resultados del estudio teórico de la reacción de propagación de la cadena	125
<b>Tabla 33</b>	Resultados del estudio teórico de la formación del intermediario tetraédrico	126
<b>Tabla 34</b>	Parámetros termodinámicos calculados para la apertura del anillo de imida	126
<b>Tabla 35</b>	Parámetros termodinámicos calculados para la protonación del grupo carbonilo	128
<b>Tabla 36</b>	Datos termodinámicos calculados para la reacción de propagación	129
<b>Tabla 37</b>	Datos termodinámicos calculados para la posible reacción secundaria	132
<b>Tabla 38</b>	Rendimientos obtenidos en la síntesis de bisimidias naftalénicas	135
<b>Tabla 39</b>	Puntos de fusión, longitud de onda máxima y peso molecular de las bisimidias sintetizadas	136
<b>Tabla 40</b>	Comparación de señales características del dianhídrido y la bisimida NB6	138
<b>Tabla 41</b>	Resultados del análisis termogravimétrico de las bisimidias sintetizadas	139
<b>Tabla 42</b>	Rendimientos obtenidos para la síntesis de lactamaimidas naftalénicas bajo diferentes condiciones de reacción	142
<b>Tabla 43</b>	Puntos de fusión y pesos moleculares de las lactamaimidas sintetizadas	144
<b>Tabla 44</b>	Comparación de las señales de IR características para la lactamaimida (NL5) obtenida después de la reacción de contracción de anillo en la bisimida (NB5)	145
<b>Tabla 45</b>	Resultados del análisis termogravimétrico de las lactamaimidas sintetizadas	148
<b>Tabla 46</b>	Puntos de fusión y pesos moleculares de los macrociclos sintetizados	155
<b>Tabla 47</b>	Puntos de fusión y T10 del compuesto C3DA	158

## ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS

---

		<i>Pág.</i>
<b>Tabla 48</b>	Valores de $T_m$ y $T_{10}$ del compuesto CBIS3	161
<b>Tabla 49</b>	Valores de $T_m$ y $T_{10}$ del compuesto C2DA	165
<b>Tabla 50</b>	Valores de $T_m$ y $T_{10}$ del compuesto C4DA	167
<b>Tabla 51</b>	Condiciones de reacción para la reacción de ciclización	171
<b>Tabla 52</b>	Iniciadores para la reacción de apertura de anillo	178
<b>Tabla 53</b>	Parámetros obtenidos del Análisis Térmico	182

---

---

## **RESUMEN**

La síntesis de monómeros macrocíclicos se remonta a los años 60's y las reacciones de polimerización de estos macrociclos representan un campo muy activo de investigación científica e industrial. El interés actual surgió por dos factores: se reportaron nuevos métodos de síntesis para la preparación de carbonatos cíclicos, con rendimientos superiores al 40%, los cuales polimerizan fácilmente por apertura del anillo. Otro factor es la necesidad de contar con una técnica que resuelva el problema de procesamiento de polímeros de uso industrial. Estos polímeros cuyos grupos funcionales consisten de unidades aromáticas con grupos éter, tioéter, cetonas, ésteres y sulfonas, presentan excelentes propiedades mecánicas, pero baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes, lo que limita su aplicación y análisis.

Los monómeros cíclicos se conocen desde hace tiempo, ya que se encuentran presentes en los polímeros (por ejemplo, policarbonatos y polietiléntereftalatos), en un porcentaje de entre 0.25-8% como máximo. Sintéticamente los ciclos con grupos aromáticos se obtienen con bajo rendimiento, no superior al 15%, debido al tamaño de las unidades aromáticas y la distancia de los grupos funcionales que reaccionan intramolecularmente.

En este trabajo se estudiaron nuevos monómeros macrocíclicos cuyo atributo es tener unidades naftalén-lactamaimida (anillo de lactama –naftaleno- anillo de imida) y su polimerización mediante *ROP* (*polimerización por apertura del anillo*). La ventaja que ofrece la metodología *ROP* es la formación del polímero sobre un molde, por lo que, no es necesario que los polímeros sean solubles y se evitan los problemas en el procesamiento, como la alta viscosidad y altas temperaturas de trabajo.

Las unidades naftalén-lactamaimida son producidas por una reacción de contracción de anillo en bisimidias naftalénicas. El estudio de este mecanismo de reacción por simulación molecular nos llevó a proponer modificaciones al mecanismo y a optimizar el procedimiento experimental para la obtención de lactamaimidas, con rendimientos del 90 %; muy superior a lo reportado en trabajos anteriores.

Se realizó un estudio teórico de la formación de macrociclos con unidades naftalén-lactamaimida y naftalén-bisimida, para poder predecir cuales serían los más factibles de polimerizar. No obstante, experimentalmente no fue posible obtener todos los macrociclos y un estudio teórico de los precursores, indicó que es necesaria una conformación adecuada y

que la distancia entre los grupos funcionales reactivos no es la adecuada en todos los casos, por lo que, no se favorece su formación.

Se sintetizaron y aislaron una serie de 5 monómeros cíclicos, 4 tienen una unidad naftalen-lactamaimida (tamaño único) y 1 con naftalén-bisimida, utilizando la técnica de pseudo-alta dilución. Los rendimientos son de entre el 20-50%. Los macrociclos puros fueron caracterizados mediante estudios de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, IR, EM, GPC, DSC y TGA.

Asimismo, se llevó a cabo un estudio teórico de la polimerización (ROP) de estos macrociclos con catalizadores iónicos, con el fin de obtener resultados que permitieran entender y controlar el proceso de polimerización; sin embargo, los polímeros no fueron solubles y no pudieron llevarse a cabo estudios en solución como RMN, GPC, que pudieran generar información para su análisis y apoyar los resultados teóricos.

La polimerización por apertura del anillo se estudio experimentalmente considerando varios factores: la naturaleza y cantidad de catalizador, variaciones de temperatura y tiempo de reacción. Sin embargo, en todos los casos, los polímeros fueron insolubles. Cuando se manejaron tiempos cortos de reacción (entre 10-30 minutos), el peso molecular de la fracción soluble fue independiente del tipo de iniciador y de la temperatura de polimerización. En general, se trata de oligómeros lineales de no más de 5-10 unidades monómericas. Los polímeros presentaron valores de Tg's superiores a los 70 °C y temperaturas de descomposición reportadas como T<sub>10</sub>'s, alrededor de los 300 °C en promedio.

El estudio teórico de la formación y polimerización de estos macrociclos, se utilizó como herramienta predictiva para el trabajo experimental. Generalmente los tratamientos mecánico-cuántico en química, se enfocan en la discusión de resultados experimentales, pero estudios que sean lo suficientemente exactos para la predicción de reacciones y mecanismos de reacción, sin referencia al experimento en cuestión, hasta ahora están restringidos a unos cuantos átomos y moléculas. Estos estudios pueden disminuir el tiempo y número de reacciones a realizar en el laboratorio, anticipándose al experimento.

Para la química computacional los retos siguen siendo la caracterización, predicción de estructuras y estabilidad de sistemas moleculares, para estimar las diferencias energéticas entre diferentes estados y explicar los mecanismos de reacción.

## ABSTRACT

The widespread application of polymeric materials has generated the special need for high performance polymeric materials, which can serve at high temperature, under high mechanical load and harsh environments. This has posed a strong challenge for polymeric materials scientists. Advances in polymerization and material processing techniques have enabled polymer scientists to develop a number of very successful high performance polymers such as Kevlar, polymeric liquid crystalline polyesters, aromatic polyimides, poly(ether ketone)s and poly(sulfone)s, to name a few. The polymeric materials with toughness, high strength, high modulus, as well as high temperature and solvent resistance must be structurally rigid on the molecular scale. This results in inherently poor solubility, high softening point and high viscosity and thus poor processibility of these materials. Reactive processing is a technique targeted at the processibility of these high performance polymer materials. In this technique, low molecular weight polymers with reactive functional groups or cyclic structures are chain extended, crosslinked or ring-opening polymerized when the viscosity is low and during that time the polymer is formed and processed. The focus of this work is the theoretical study, synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic monomers to generate high performance poly(lactamimides) with the ultimate goal of solving processibility problems associated with these types of materials.

In this work new macrocyclic monomers were studied, which attribute are the lactamimide units (lactam-naphthalene-imide) and their polymerization through *ROP* (*polimerization by ring opening*). The advantage offered by ROP methodology is the formation of polymer in a mould, without a previous process, therefore the polymers do not need to be solubles. The lactamimide units used to synthesize the macrocycles are generated due to a reaction of ring contraction in naphthalene-bisimides. The study of this mechanism of reaction by molecular simulation take us to propose modifications to the current mechanism and to optimize the experimental procedure for obtaining lactamimides, reaching yields of the 90 %, quite superior to the reported in previous papers.

The theoretical study of the formation and polimerization of these macrocycles was realized as predictive tool for the experimental work. These studies could minimized the time and number of reactions to be developed in the laboratory. In order to obtain information about the cyclic monomers more feasible to polymerize, these macrocycles were studied by molecular simulation. Nevertheless, it was not possible to synthesized all the macrocycles

prospected and a theoretical study of the precursors indicates that it is necessary an adequate conformation and that the distance between the functional groups is not the appropriated, therefore their formation is not favored.

Likewise, a theoretical study regarding polymerization (ROP) was realized about these macrocycles with ionic catalyst, with the purpose to obtain results which make us comprehend and control the polymerization process; however, the polymers were insoluble and it could not be possible to carry out studies in solution like NMR or GPC, which could generate information for their analysis and support the theoretical results.

A serial of 5 macrocyclic monomers were synthesized and isolated, 4 have a lactamimide unit (only size) and 1 with bisimide unit, by the technique of pseudo-high-dilution. The yields are between 20-50%. The pure macrocycles were characterized by means of studies NMR-1H and 13C, IR, MS, GPC, DSC and TGA.

The ring-opening polymerization of macrocyclic monomers was systematically studied. Several factors were considered in this study: the nature and amount of catalyst, temperature and time.  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{14}$ ,  $\text{MeOK}$  and  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , are good initiators. However, in all cases, the polymers are insolubles. When short times of reaction were managed, the molecular weight of the soluble fraction is almost independent of initiator and polymerization temperature. In summary, this is about lineal oligomers from no more than 5-10 monomeric units. The polymers showed values of  $T_g$ 's above the 70 °C and temperatures of decomposition reportes as  $T_{10}$ 's, from around 300 °C.

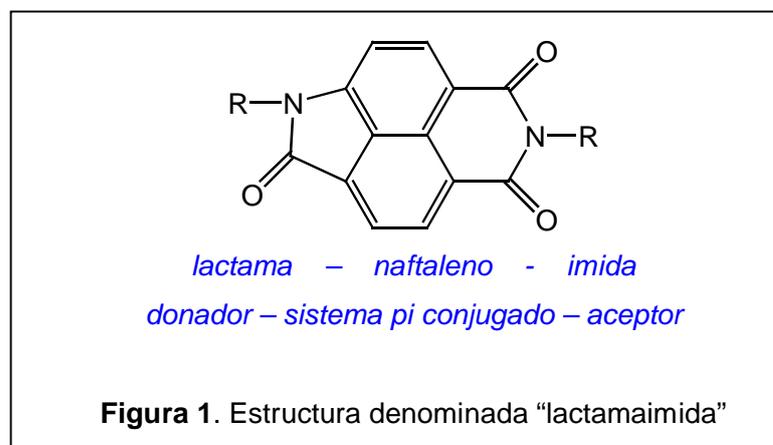
# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Durante las últimas dos décadas, los avances en la tecnología han requerido del desarrollo de nuevos materiales poliméricos con propiedades muy específicas; materiales cuya síntesis esta definida, de acuerdo a la función para la cual serán aplicados.

Entre estos materiales, los polímeros con estructuras aromáticas <sup>[1]</sup> constituyen una clase de materiales termoplásticos relevantes por su amplio uso en la industria y ciencia de materiales, debido a que presentan excelentes propiedades mecánicas, resistencia a los disolventes y buena estabilidad térmica ( $T_{10}$  superior a los 280 °C). No obstante, poseen una desventaja; una escasa solubilidad que limita su aplicación. Debido a lo anterior, las estrategias sintéticas para desarrollar nuevos materiales están enfocadas a realizar modificaciones sobre la estructura de la cadena polimérica con el fin de aumentar su solubilidad y con ello, mejorar su procesamiento.

La estructura aromática elegida para preparar polímeros fue naftalénica y tiene como característica un anillo de imida y un anillo de lactama asociados a un anillo naftalénico, por lo que, se le denomino "*lactamaimida*" <sup>[2,3]</sup>, la cual se sintetizó a partir de una anhídrido naftalénico y posee un sistema donador- $\pi$ -aceptor (figura 1), por lo que, es probable que presente luminiscencia. Sin embargo, la síntesis de sus polímeros han demostrado que cuando se incrementa el número de unidades aromáticas en la cadena polimérica, los productos son insolubles y difíciles de procesar <sup>[4-6]</sup>.



La investigación de polímeros con unidades lactamaimida, forma parte de un estudio sobre la síntesis de polímeros aromáticos que son esenciales en el desarrollo de nuevas tecnologías. Un ejemplo lo constituyen los materiales que presentan propiedades ópticas no lineales y son utilizados en sistemas de comunicación para el procesamiento de grandes cantidades de información, los cuales son compuestos orgánicos polarizables (p. ej; polidiacetilenos). Sin embargo, la mayoría de ellos están limitados por su inestabilidad térmica y escasa resistencia química, siendo en este punto donde los polímeros con unidades aromáticas pueden ser materiales prometedores.

Para la síntesis de estos polímeros los procesos clásicos de reacción son la polimerización por pasos o en cadena. No obstante, una alternativa es la **polimerización por apertura de anillo de oligómeros cíclicos** [7], conocida en inglés como “ring opening polymerization” (ROP) en condiciones libres de disolventes; es decir, en fusión. La ventaja que ofrece esta metodología es la formación directa del polímero sobre un molde, con lo que se puede prescindir de la etapa de procesamiento del mismo, dando forma directa al material homogéneo, sin burbujas, ya que no se producen subproductos volátiles durante la reacción.

En este trabajo se explora la relación estructura-propiedades de los polímeros, para lo cual se eligió sintetizar macrociclos de tamaño único, con una sola unidad lactamaimida, utilizando reacciones de esterificación bajo condiciones de pseudo alta-dilución y su posterior polimerización. Los macrociclos puros individuales fueron caracterizados por las técnicas de IR, RMN, GPC, EM, DSC y TGA. Las estructuras rígidas en la molécula producen polímeros duros y con alta resistencia al impacto (por

inspección). Pero debido a su insolubilidad no pudieron analizarse y obtener más información de sus propiedades.

En este trabajo se estudian las reacciones por medio de simulación molecular. Esta herramienta generalmente se ha utilizado para explicar fenómenos y procesos químicos, pero hay pocos estudios donde se utilice como medio predictivo <sup>[4,5,6,8]</sup> para encontrar la ruta probable que seguirá una reacción o los productos que se formarán. Por lo tanto, el estudio teórico sirve para disminuir el tiempo y número de reacciones que se deben llevar a cabo en el laboratorio, permitiendo una relación directa con el experimento.

El trabajo de tesis está presentado de la siguiente forma: En el **capítulo 2**, se exponen el resultado de la investigación bibliográfica sobre la síntesis de lactamaimidas, síntesis de macrociclos, la técnica de pseudo alta-dilución y la polimerización por ROP. En el **capítulo 3** se presenta una descripción de los métodos empleados en los estudios teóricos, en el **capítulo 4** se describe el desarrollo experimental, en el **capítulo 5** se presentan los resultados y discusión desglosados en los siguientes puntos: **5.1** describe el estudio teórico del mecanismo de reacción para la formación de lactamaimidas, **5.2** expone un estudio teórico sobre la formación de las lactamaimidas de cadena alifática; esta sección se incluyó debido a que durante el desarrollo experimental no pudo sintetizarse la lactamaimida con una cadena alifática de 2 metilenos, lo cual se explica por la formación de estructuras aniónicas poco estables. **5.3** detalla un estudio teórico sobre la tensión de los macrociclos. Una vez que se describen los macrociclos más factibles de polimerizarse, en **5.7** y **5.8** se muestran los resultados de su síntesis. Cuando no fue posible obtener el producto cíclico, el estudio teórico en **5.3.4**, explica que la conformación de los precursores no fue la adecuada y las distancias de enlace favorecen el crecimiento de la cadena. **5.4** presenta los resultados del estudio teórico de la polimerización de los macrociclos sintetizados. El estudio mostró que la polimerización catiónica está favorecida sobre la aniónica, pero la polimerización con esta estructura de lactamaimida impide obtener altos pesos moleculares. Sin embargo, debido a que, en todos los experimentos (descritos en **5.10**), se obtuvieron polímeros insolubles, no fue posible determinar el peso molecular alcanzado y concluir sobre el mismo. Finalmente en el **capítulo 6** se plasman las conclusiones.

Para este trabajo se planearon y propusieron los siguientes objetivos.

## OBJETIVO

El estudio teórico, síntesis y polimerización de monómeros macrocíclicos que tienen unidades naftalén-lactamaimida y naftalén-bisimida.

Para ello, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- ✿ Realizar el estudio teórico del mecanismo de la reacción de contracción de anillo para apoyarlo o descartarlo.
- ✿ Estudiar por medio de simulación molecular la tensión de los macrociclos y determinar aquellos que son factibles de reaccionar por el método de polimerización por apertura de anillo (ROP)
- ✿ Sintetizar 5 macrociclos por el método de pseudo-alta dilución y caracterizarlos por medio de las técnicas de espectroscopia de infrarrojo IR, resonancia magnética nuclear RMN, espectrometría de masas EM y cromatografía de permeación en gel GPC.
- ✿ Obtener y caracterizar 16 polímeros, por el método de polimerización en fusión, utilizando los catalizadores  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{14}$ ,  $\text{MeOK}$  y  $\text{CH}_3\text{COOK}$ .
- ✿ Analizar y evaluar las propiedades térmicas de los polímeros en función de su estructura.
- ✿ Realizar un balance de todos los resultados con base en lo planteado, lo esperado y lo obtenido y finalmente concluir.

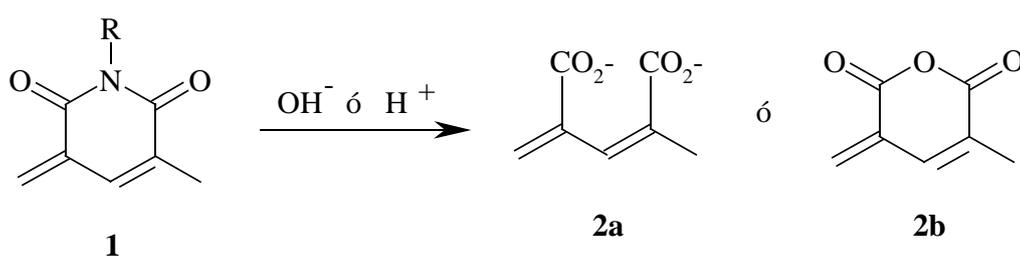
## CAPITULO 2

### ANTECEDENTES

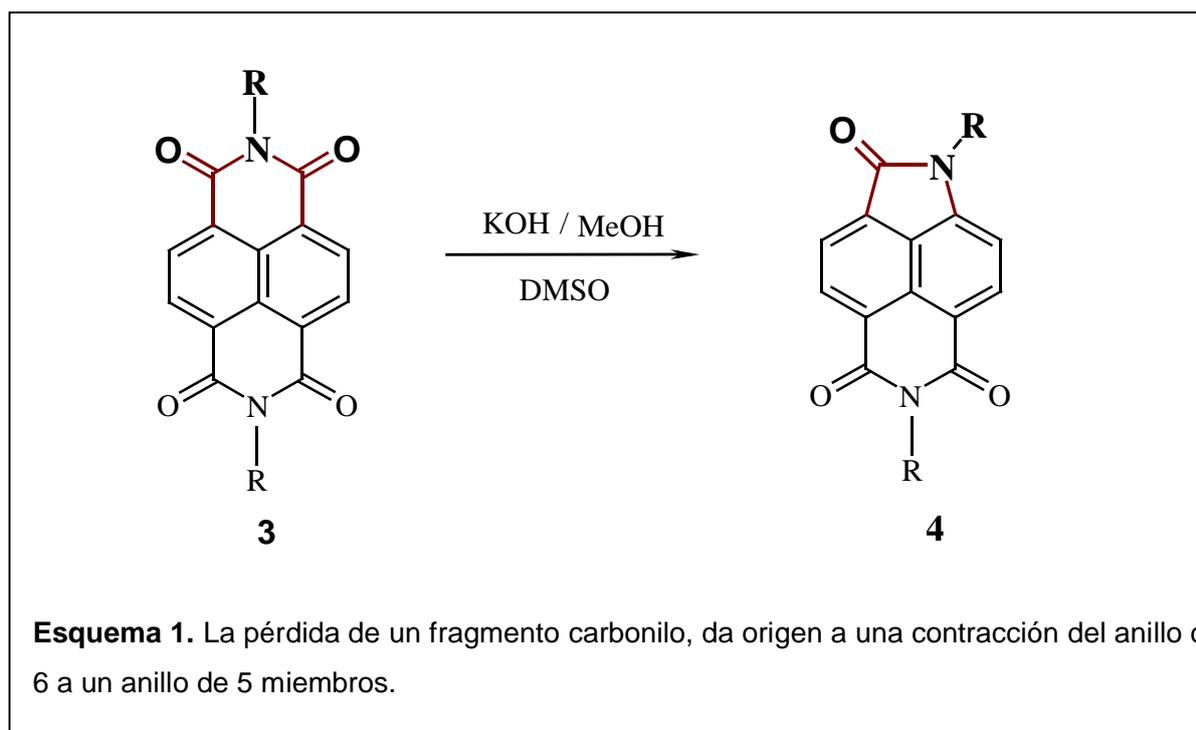
#### 2.1 Lactamaimidas naftalénicas

Las lactamaimidas naftalénicas son compuestos sintetizados a partir de sus bisimidias, empleando la contracción de anillo en bisimidias naftalénicas; una reacción descrita hace más de dos décadas <sup>[9,10]</sup>.

Se sabe que generalmente, los anillos de bisimidias de seis miembros con sustituyentes aromáticos **1** se consideran como químicamente inertes, por lo que, se requieren fuertes condiciones de reacción, tales como ácido sulfúrico a ebullición, para poder llevar a cabo su hidrólisis a **2a** o **2b** <sup>[11,12,13]</sup>.



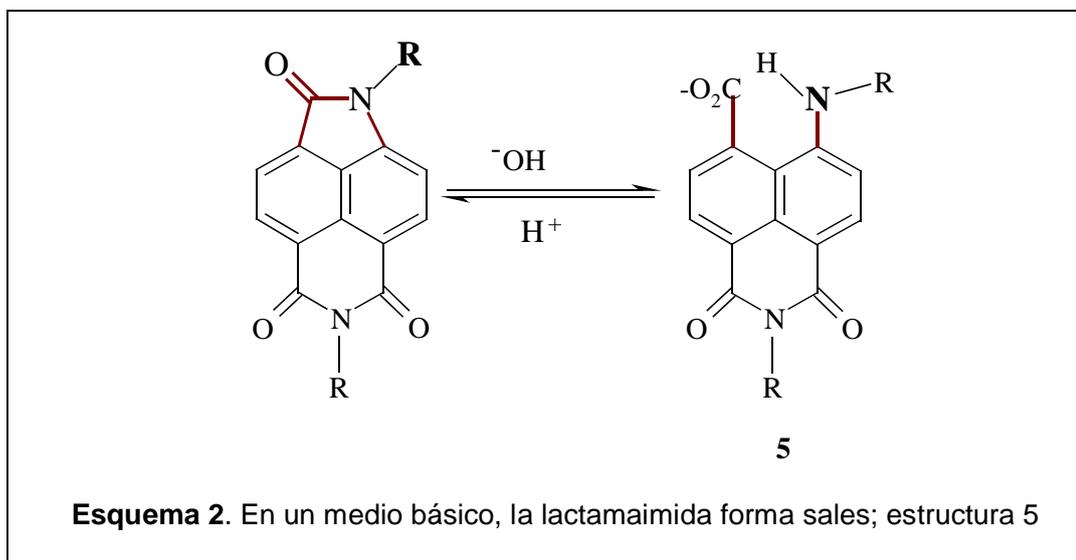
Sin embargo, Langhals <sup>[9,10]</sup> observó una reacción completamente diferente en bisimidias naftalénicas **3**, que bajo condiciones básicas de hidróxido de sodio en metanol y DMSO como co-disolvente, sufren la contracción de uno de los anillos de imida a lactama **4**, por la pérdida de un fragmento carbonilo (esquema 1).



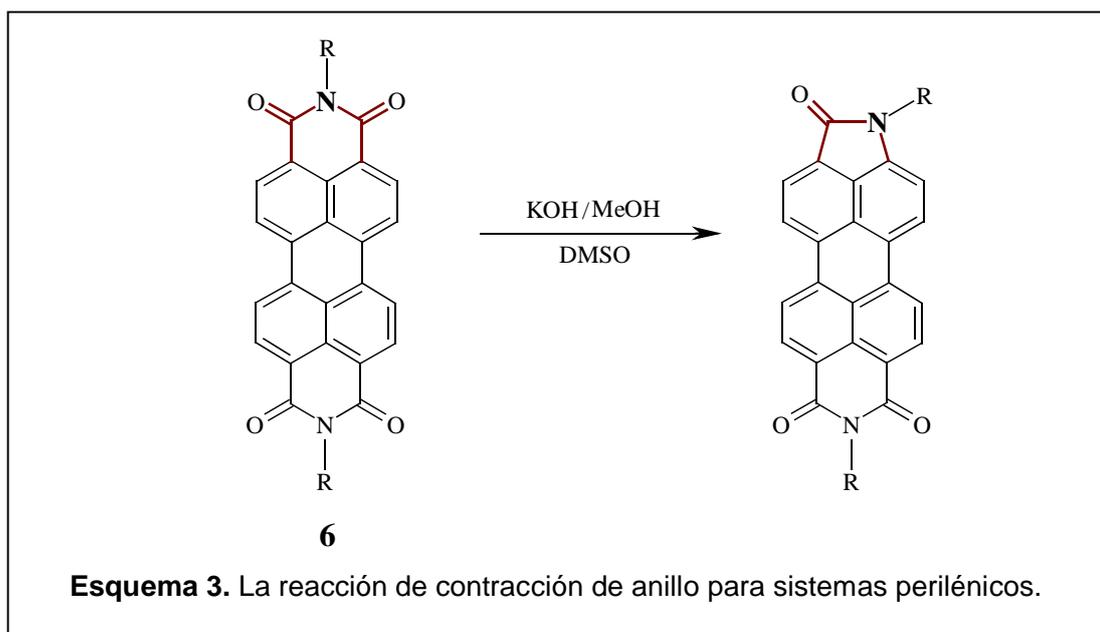
Después de llevar a cabo la reacción en diversas bisimidias sustituidas, Langhals obtuvo las siguientes conclusiones.

1. En estas condiciones, la contracción de anillo es la reacción dominante sobre la hidrólisis. Pero cuando se emplea ter-butanol, se invierte el equilibrio.
2. Evidentemente la segunda unidad de imida resulta esencial para que se lleve a cabo la reacción de contracción, ya que en monoimidias, ésta no procede.
3. Se ha determinado que sólo uno de los anillos es susceptible a la reacción de contracción, ya que aún bajo condiciones más enérgicas de temperatura y concentración, el otro anillo de imida permanece inalterado, dando como único producto la lactamaimida.
4. En presencia de un exceso de base, las lactamaimidas adicionan  $\text{OH}^-$  en forma reversible, formando sales de color rojo o azul, con la estructura **5** (esquema 2), en las cuales el anillo de lactama esta hidrolizado. Estas sales se aíslan y tratan en medio ácido para obtener la lactamaimida.

5. Procede más fácilmente cuando R es un sustituyente aromático, por lo que, cuando se tienen sustituyentes alifático y aromático, se favorece la contracción del anillo que posee el sustituyente aromático en el átomo de nitrógeno [2].

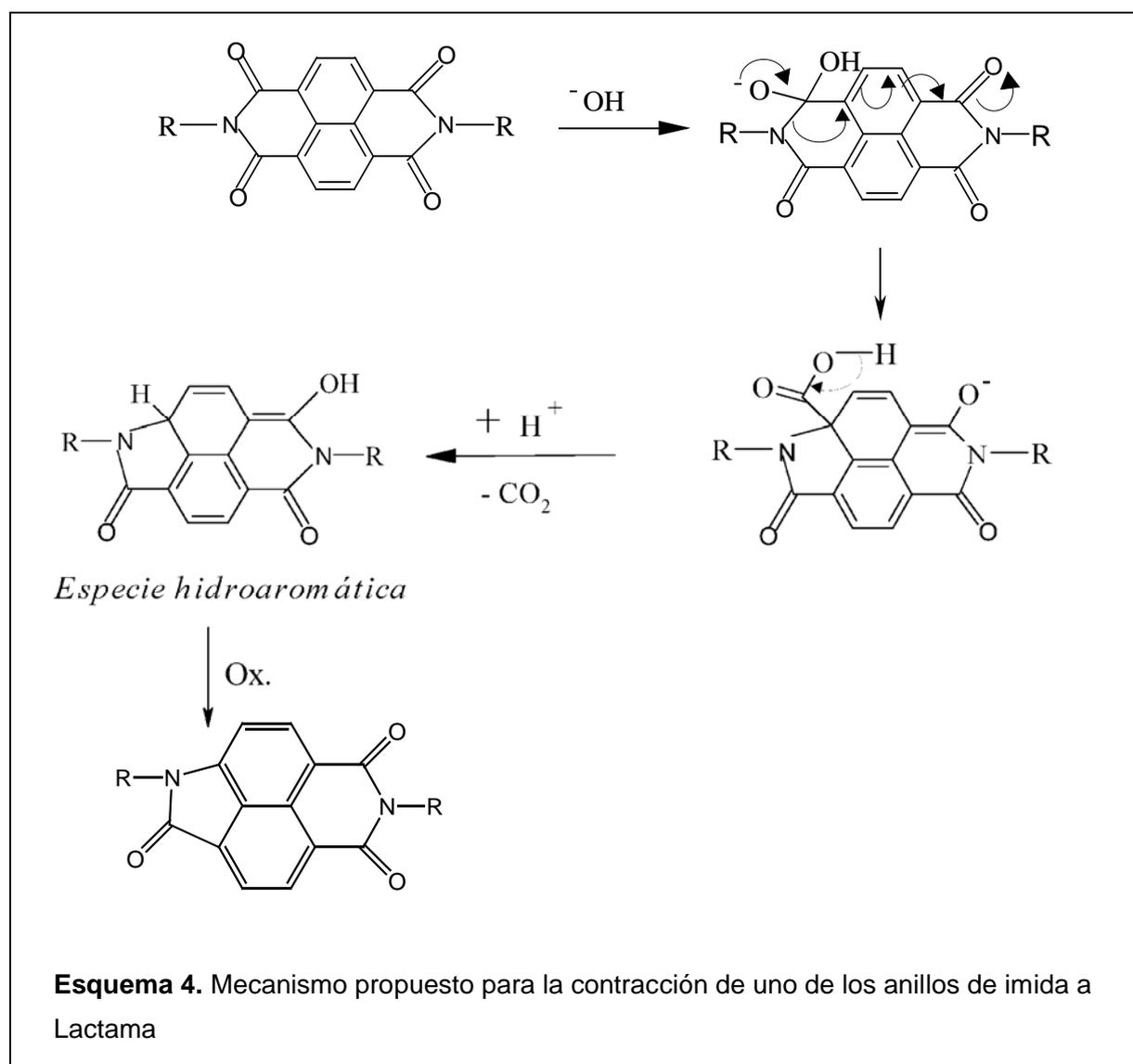


6. Esta reacción es nueva y parece ser general para anillos de bisimidazoles de seis miembros, ya que también se lleva a cabo con bisimidazoles perilénicos; estructura 6 (esquema 3).



Con base en los resultados experimentales anteriormente descritos, el mecanismo mostrado en el esquema 4 fue propuesto por Langhals <sup>[2]</sup>. La reacción es iniciada por la adición de un equivalente de  $^-\text{OH}$  a uno de los grupos carbonilo de imida. La consecuente contracción de anillo guía a la formación de la lactama, seguida por una descarboxilación. Este producto es una especie hidroaromática, que es oxidada a la lactamaimida.

Posiblemente, la presencia de aire es suficiente para llevar a cabo esta oxidación. Sin embargo, a la luz de los datos experimentales la hipótesis anterior no puede ser apoyada o descartada completamente.



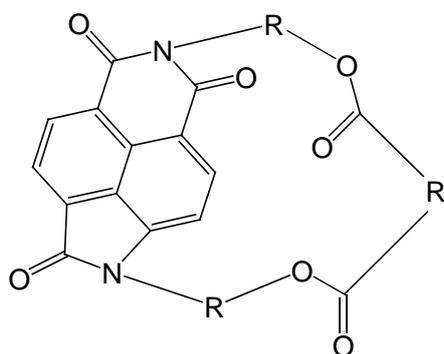
Las lactamaimidas son compuestos que muestran notable estabilidad y fluorescencia, surgiendo como una nueva clase de colorantes fluorescentes y el estudio detallado de su mecanismo de reacción es esencial para su adaptación en la síntesis de nuevas lactamaimidas.

Por esto, el propósito es estudiar este mecanismo de contracción de anillo utilizando simulación molecular para comprender la formación de esta estructura con anillos de lactama e imida, que hasta ahora no ha sido vislumbrada totalmente. Esto nos permitirá sintetizar bisimidas y lactamaimidas con los diferentes sustituyentes aromáticos y alifáticos necesarios para la síntesis de los macrociclos.

## 2.2 Oligómeros cíclicos

El trabajo de Brunelle <sup>[1,14]</sup>, sobre la síntesis de carbonatos cíclicos, empleando el método de pseudo-alta dilución, con rendimientos del 40-75% y la obtención de polímeros a partir de ellos, despertó el interés por el desarrollo de nuevos monómeros cíclicos, por lo que, en los últimos 15 años esta área se ha extendido a los siguientes grupos funcionales: ésteres, amidas<sup>[15]</sup>, aril-eteres <sup>[16]</sup>, aramidias e imidas <sup>[17]</sup>.

En este trabajo se prepararon ésteres macrocíclicos con la siguiente estructura general que contiene la unidad lactamaimida característica, donde R es una cadena alifática y R' es un grupo fenilo.



En la preparación de ésteres macrociclos se han descrito en la literatura dos métodos. Uno, es el proceso de anillo-cadena utilizado por Brunelle para sintetizar monómeros cíclicos de ftalatos y que fue usado por Bryant para preparar oligómeros de

PET <sup>[18]</sup> y por Wang para la síntesis de macrociclos aromáticos precursores de poliaril-étercetonas <sup>[19]</sup>. El proceso depende del control termodinámico, lo que permite que el equilibrio anillo-cadena se desplace hacia la obtención del producto cíclico.

Un segundo método se basa en la reacción de cloruros de ácido y dioles catalizada por aminas <sup>[20]</sup>, empleado por Brittain para la síntesis de carbonatos cíclicos, donde el rendimiento depende fuertemente de la estructura del catalizador; obteniéndose rendimientos más altos cuando la amina es altamente impedida. Por otra parte, Hongyan <sup>[21]</sup> sintetizó dímeros cíclicos a base de dicloruros de ftaloilo y bisfenol A con rendimientos del 60-70%.

La utilidad de los monómeros cíclicos en la preparación de polímeros aromáticos se ha visto limitada, tanto por las técnicas que dan bajos rendimientos, como por los altos puntos de fusión de los monómeros, que pueden ser superiores a los 200 °C. Prueba de ello es que hasta el momento, los ciclos reportados por Brunelle tienen frecuentemente un rendimiento bajo (15-45%) y generalmente se trata de mezclas. Esto ha contribuido a que se considere poco práctico explorar la síntesis de macrociclos predominantemente aromáticos para la obtención de polímeros.

### **2.3 Técnicas de alta y pseudo alta-dilución**

La característica de las moléculas que pueden originar estructuras cíclicas es que son bifuncionales y ambos grupos funcionales son reactivos entre sí o bien a partir de dos moléculas bifuncionales que pueden reaccionar y generar estructuras cíclicas. Estos grupos funcionales deben ser elegidos de manera que la reacción entre ellos sea rápida y la flexibilidad de sus enlaces permita la adecuada conformación para la formación de la molécula cíclica.

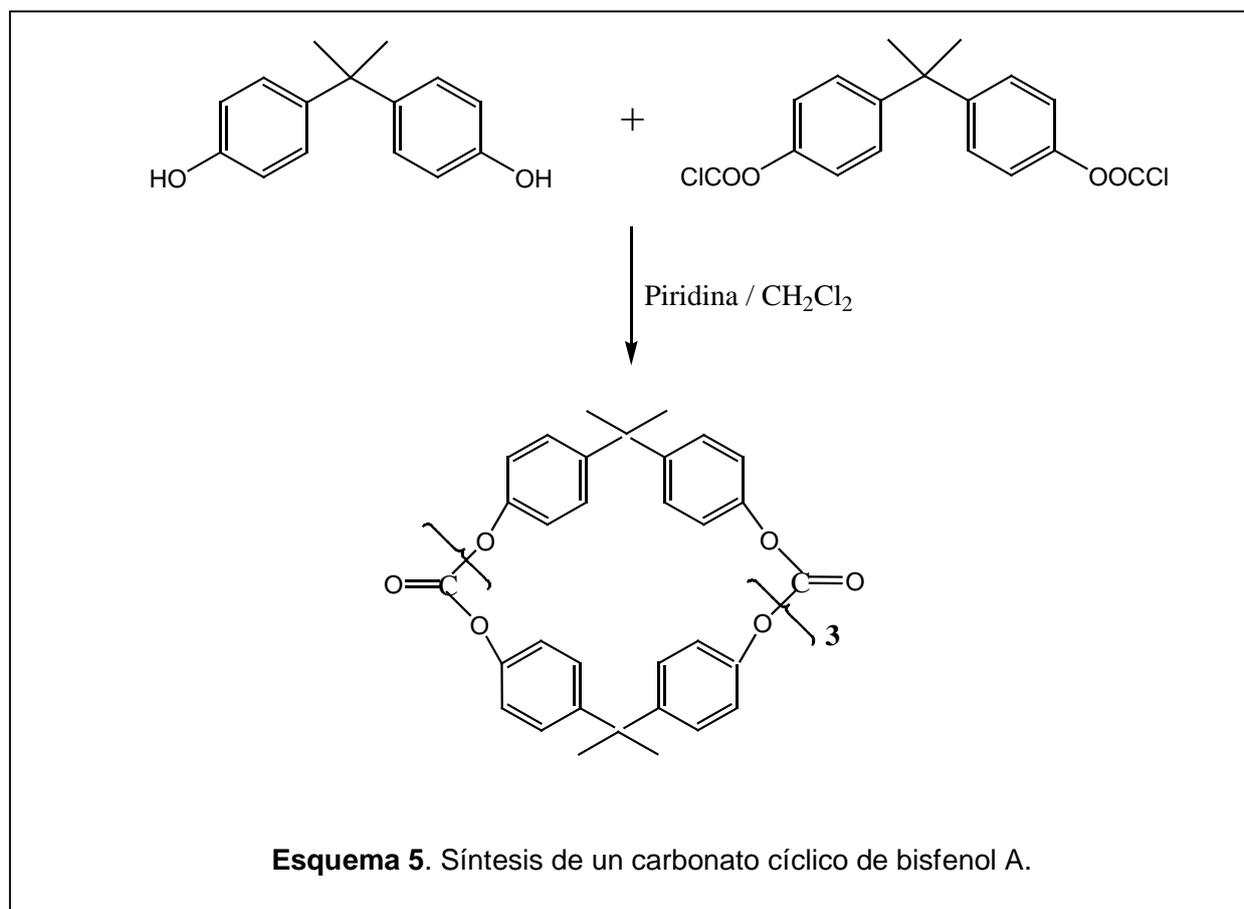
Existen varias técnicas para la para la síntesis de monómeros cíclicos pero todas consideran el control de los siguientes parámetros: reactividad de los grupos funcionales, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, la relación de la dilución (concentración) y la polaridad del disolvente.

Una de las técnicas más comunes es la síntesis a alta dilución, que se basa en establecer una concentración estacionaria tan baja como sea posible de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  M, por lo que, se manejan grandes cantidades de disolvente para favorecer la reacción de ciclización sobre la reacción de crecimiento de la cadena polimérica <sup>[22,23]</sup>. Ello se debe a que es más probable que los grupos funcionales de una misma molécula adquieran la conformación necesaria para reaccionar, a que dos moléculas alejadas se encuentren y reaccionen. Para esto, deben ser pocas las moléculas y suficientemente separadas; además, las reacciones deben ser rápidas y sin subproductos que puedan reaccionar con alguno de los grupos funcionales de la molécula. Los tiempos de reacción son mínimos y la polaridad del disolvente es crucial, porque un medio que favorezca la solvatación de las moléculas reactivas, favorece la reacción de ciclización.

Alternativamente Brunelle desarrolló un proceso para la síntesis de carbonatos cíclicos. La metodología que emplea es un método llamado pseudo-alta dilución que permite una alta concentración del producto <sup>[24-29]</sup>. Esta aproximación sintética minimiza la formación de los oligómeros lineales y produce una distribución de ciclos. En esta técnica, en vez de utilizar una gran cantidad de disolvente, se crea la condición de alta dilución por la adición lenta de los reactivos en el medio de reacción, para mantener una baja concentración de reactivos y favorecer la producción de ciclos

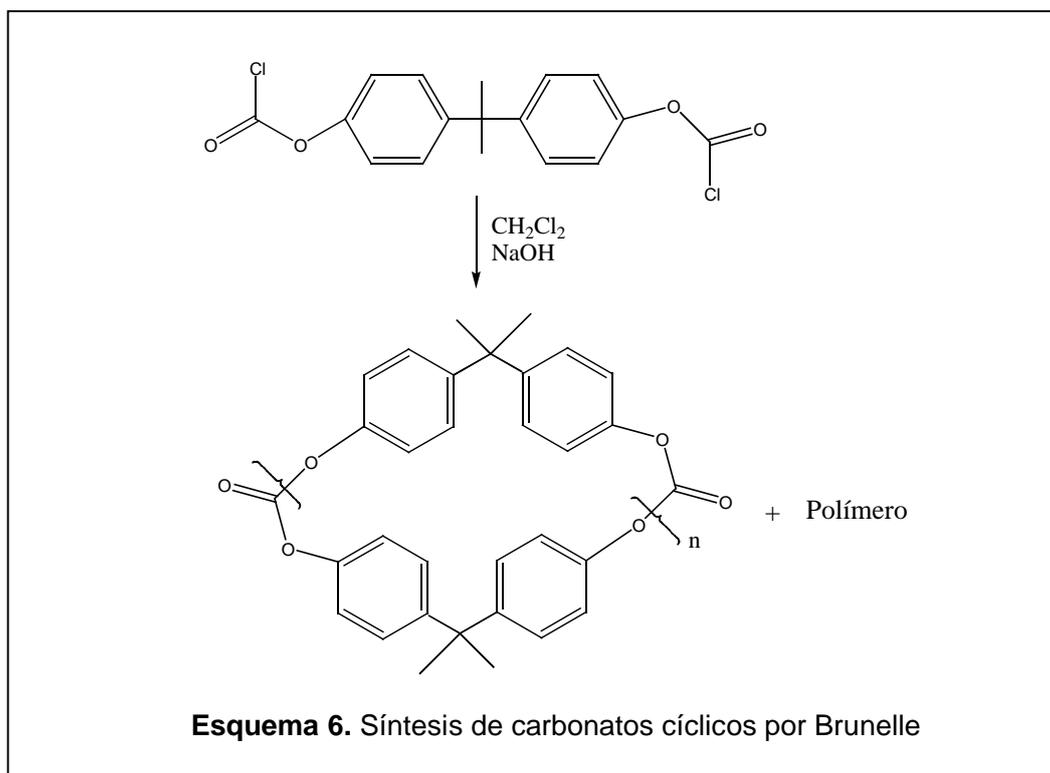
## 2.4 Carbonatos y ésteres cíclicos

La síntesis de carbonatos cíclicos se remonta a los años sesenta. En 1962, Schnell y Bottenbruch <sup>[16]</sup> reportaron la preparación de un tetrámero; un carbonato cíclico de bisfenol-A. Su síntesis fue llevada a cabo en cloruro de metileno por reacción de bisfenol-A con su biscloroformato en la presencia de un exceso de piridina bajo condiciones de alta dilución a 0.05M (esquema 5). El rendimiento fue del 21% y se polimerizo a su temperatura de fusión (polimerización en fusión) para obtener el policarbonato



Posteriormente, otros carbonatos cíclicos fueron sintetizados con resultados similares, hasta que Brunelle y colaboradores en la Compañía General Electric, hicieron un trabajo innovador <sup>[14,17,30,31]</sup>. Encontraron que bajo condiciones de pseudo alta-dilución los carbonatos cíclicos se formaban selectivamente, con rendimientos superiores al 45%.

Como ejemplo, en el siguiente esquema se muestra un experimento típico, donde la condición de pseudo alta-dilución se mantiene por la adición lenta del biscloroformato de bisfenol-A a una mezcla de cloruro de metileno e hidróxido de sodio (esquema 6). La selectividad de los ciclos contra los oligómeros lineales es de aproximadamente 1000 a 1.



Hay dos procesos involucrados en este esquema de reacción, la hidrólisis del cloroformato para formar el fenóxido y la reacción de condensación del cloroformato con el fenóxido para formar el carbonato cíclico. La reacción de ciclización es controlada por la relación hidrólisis/condensación. Cuando se favorece la hidrólisis, se da la formación de oligómeros lineales o la completa hidrólisis del bisfenol-A. Además, si la hidrólisis es una reacción lenta, la concentración del biscloroformato se incrementará en el medio y eventualmente estas condiciones favorecerán las reacciones intermoleculares formando polímeros lineales.

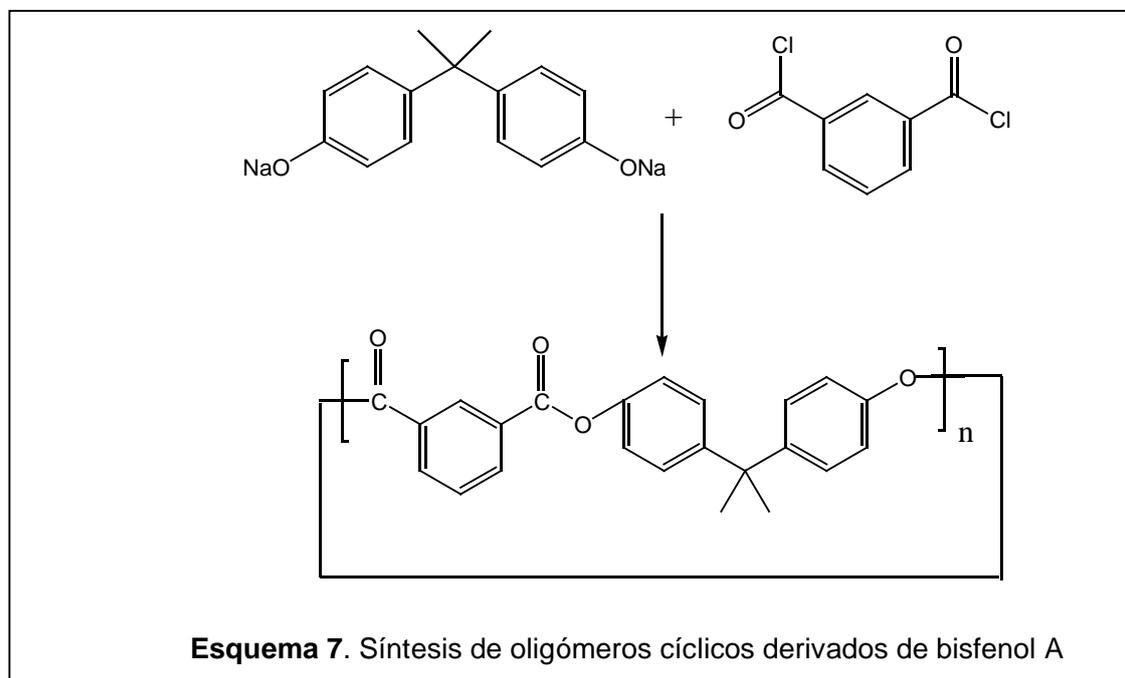
En todo caso, la reacción de ciclización sólo será exitosa si se encuentran las condiciones adecuadas para favorecer la reacción de condensación, manteniendo las reacciones lo suficiente rápidas para prevenir el aumento de intermediarios reactivos. Así, que si la concentración de los reactivos permanece muy baja en el medio se puede favorecer la reacción de ciclización intramolecular.

El catalizador también es un factor crucial en la selectividad de ciclos contra los oligómeros lineales <sup>[32,33]</sup>. Por ejemplo, si se sustituye la piridina por trietilamina bajo idénticas condiciones de reacción, se produce la formación selectiva de oligómeros

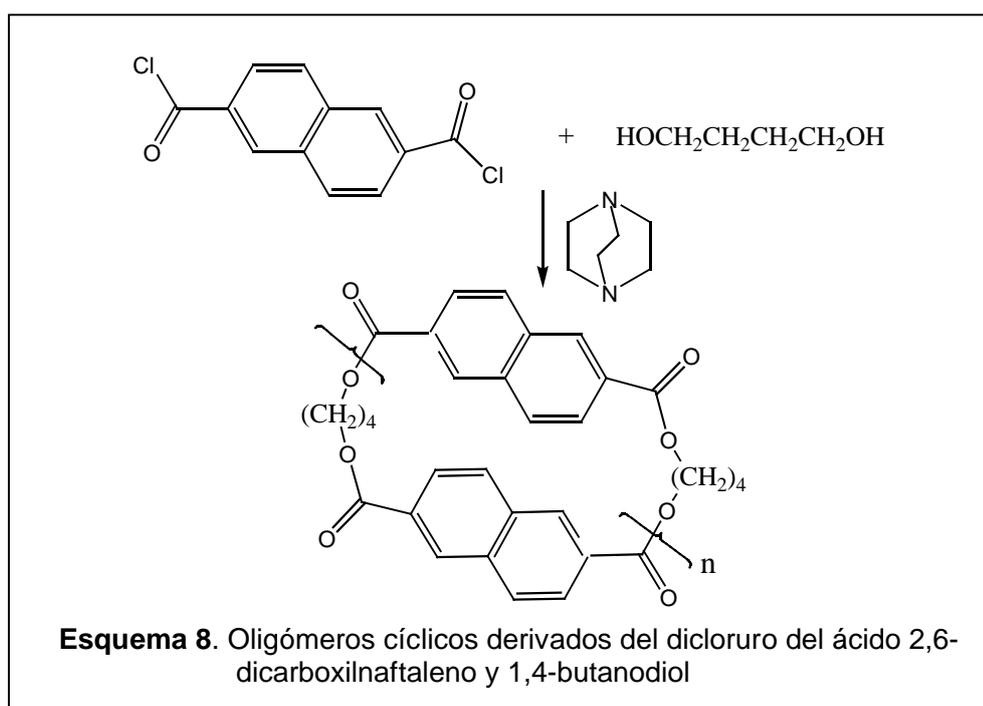
lineales y la formación de ciclos es totalmente suprimida. Los resultados varían ampliamente dependiendo del sustrato y el uso de otras aminas, bases o catalizadores de transferencia de fase, obteniéndose mezclas de oligómeros lineales, oligómeros cíclicos, polímeros de alto peso molecular, e incluso la no reacción. Estudios mecanísticos sugieren que la efectividad de una amina esta relacionada con su habilidad para reaccionar con el cloroformato y formar una sal de acilamonio. La amina también es necesaria para la hidrólisis del cloroformato.

En la reacción del esquema 6, los autores reportan que los ciclos pueden ser aislados por la diferencia de solubilidad entre los polímeros de alto peso molecular y los ciclos, en acetona. El producto típico esta compuesto de oligómeros cíclicos y polímeros de alto peso molecular en una relación de cerca 85:15. El número de unidades de repetición en los ciclos va de 2 a 26, pero el 90% de la composición tiene de 2-10 unidades de repetición. La cromatografía de permeación en gel (GPC) indica que la mezcla tuvo un peso molecular promedio de 1300, correspondiente al pentámero. La mezcla de oligómeros cíclicos tiene un punto de fusión entre 200-210 °C. Debido a su bajo peso molecular, los carbonatos cíclicos tienen viscosidades en fusión de cerca de cuatro ordenes de magnitud mas baja que la de los polímeros comerciales.

El éxito obtenido con los policarbonatos a partir de carbonatos cíclicos promovió la investigación hacia poliésteres cíclicos aromáticos. Guggenheim <sup>[34]</sup> reportó poliésteres aromáticos, cuyos macrociclos fueron sintetizados por una reacción de ciclización interfacial basados en bisfenol A y un dicloruro de isoftaloilo y tereftaloilo (esquema 7). El mejor rendimiento para la mezcla de ciclos fue de alrededor del 60%. La polimerización fue exitosa y se alcanzaron altos pesos moleculares.



Por otra parte Brittain <sup>[35]</sup> reportó la síntesis de oligómeros cíclicos a partir del dicloruro del ácido 2,6-dicarboxil-naftaleno y 1,4-butanodiol, usando como catalizador el [2,3,2] -diazabicyclo-octano (esquema 8).

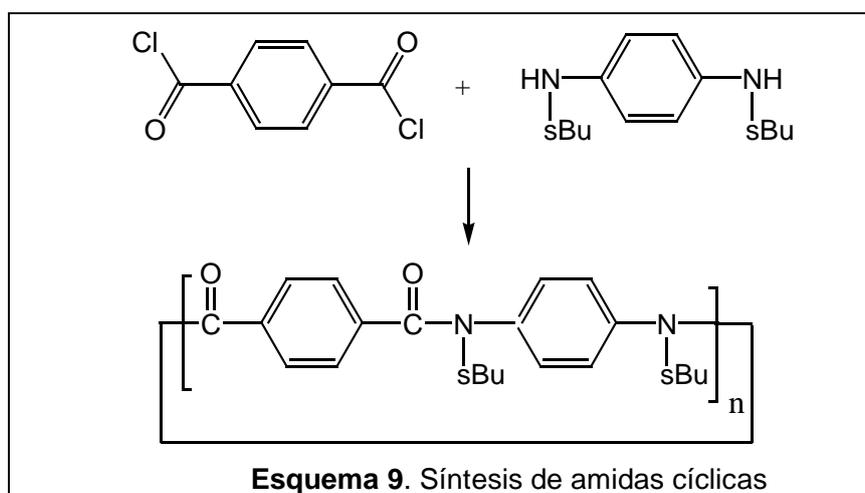


Los ciclos fueron obtenidos por extracción con cloruro de metileno para dar un rendimiento del 70%. Esta mezcla cíclica fue polimerizada por ROP con óxido de butilestaño a 275 °C por 15 minutos (polimerización en fusión) para dar el correspondiente polímero lineal.

Otros investigadores han incursionado en esta área trabajando con nuevos sistemas para obtener oligómeros cíclicos con grupos éster, entre ellos Hodge <sup>[36]</sup> quien utilizó ácidos carboxílicos que se unen a un soporte sólido (resina de intercambio catiónico) formando una sal. Los oligómeros lineales que se forman se mantienen unidos al soporte sólido y pueden ser separados de los ciclos que se forman en solución. Esta técnica facilita la purificación y aislamiento de los ciclos, aunque los rendimientos que obtienen son bajos, en algunos casos menores al 15%.

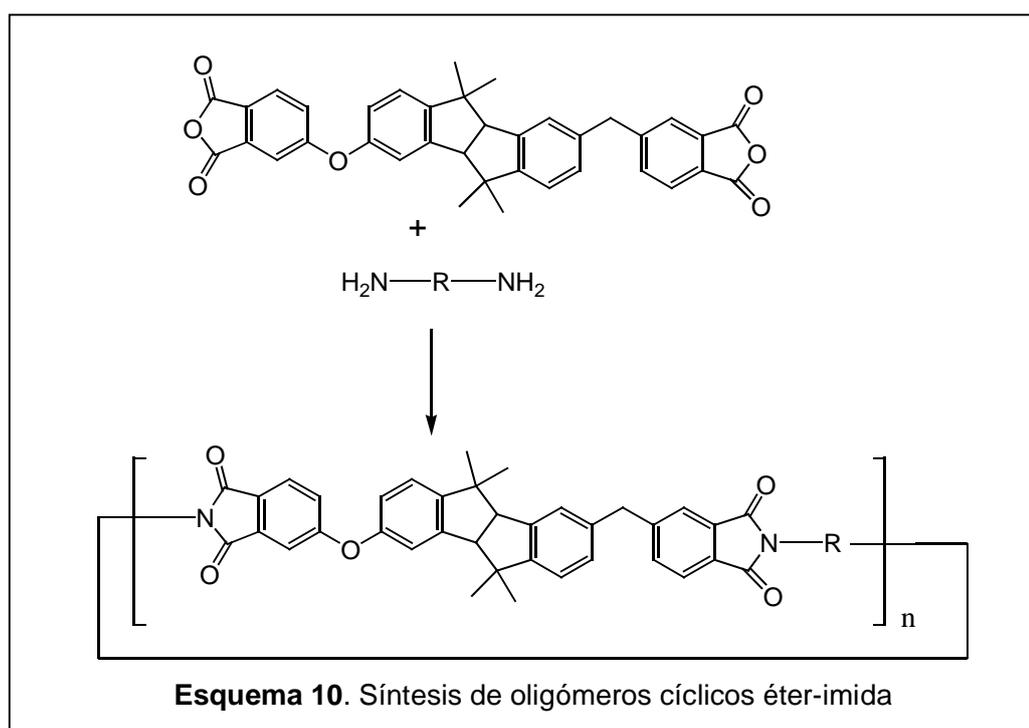
## 2.5 Amidas cíclicas

Las amidas macrocíclicas generalmente son difíciles de obtener debido a la conformación trans del grupo amida, lo que desfavorece la reacción de ciclización <sup>[37]</sup>. Sin embargo, Memeger <sup>[38]</sup> en DuPont encontró que las amidas cíclicas N-alquil sustituidas se formaban fácilmente bajo condiciones de alta dilución (esquema 9). Los rendimientos de la mezcla cíclica alcanzó el 85%. El autor menciona que la preferencia hacia la formación de ciclos es probablemente debido a que los grupos amida adquieren una conformación cis. Esta mezcla cíclica se polimerizó con 2-tion-1,3-dialquilimidazol como catalizador y se obtuvieron poliamidas de peso molecular moderado, ya que la conversión no fue completa.



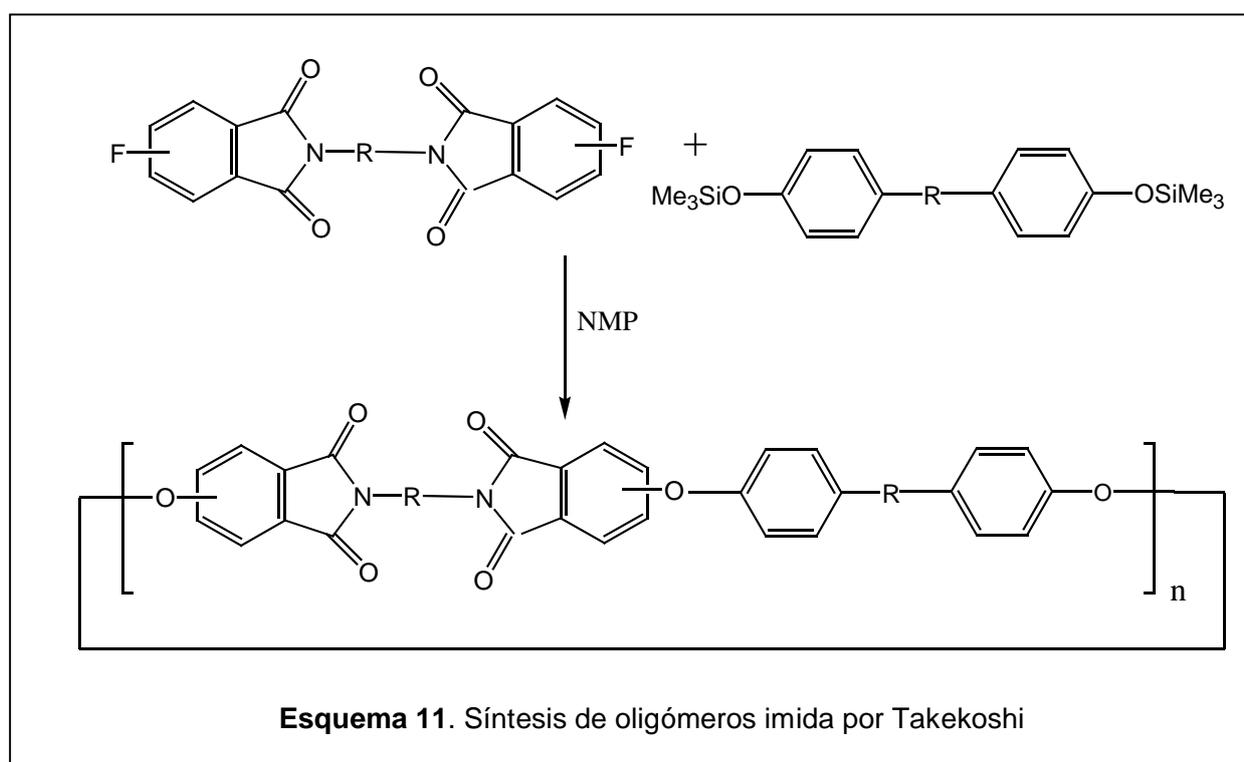
## 2.6 Oligómeros cíclicos de éter-imida

Una extensión del trabajo de Brunelle fue dirigido hacia la síntesis de ciclos de éter-imida por Cella <sup>[26]</sup>. La formación de los oligómeros cíclicos se llevo a cabo por la reacción de dianhidridos con diaminas (esquema 10) en o-diclorobenceno usando una técnica estándar de imidización. El grupo R son grupos alquilo o aromático. Las concentraciones de reacción fueron entre 0.01-0.05 M; condiciones de alta dilución. Los rendimientos reportados para las mezclas cíclicas van del 25 al 77%.



El autor menciona que todos los intentos por polimerizar estos macrociclos de éter-imida fueron infructuosos. Algunos de los oligómeros cíclicos fueron insolubles y no fue posible polimerizarlos en fusión, ya que su punto de fusión es superior a los 280 °C. De las mezclas que fueron parcialmente solubles, se intentaron polimerizar en DMAc con sulfuro de sodio como catalizador. El GPC indico que aunque el peso molecular es alto ( $M_w = 140$  kg/mol) hay una considerable cantidad de los oligómeros cíclicos de partida.

Otro trabajo más reciente es el de Takekoshi <sup>[39]</sup> que llevó a cabo la síntesis de oligoimidias macrocíclicas vía una reacción de sustitución de Kricheldorf (esquema 11), el cual involucra la condensación de éteres de bistrimetilsilil-bisfenol y varias bis-fluoroftalamidas. Los rendimientos de la mezcla cíclica son de cerca del 70% y fueron caracterizados por HPLC. Los ciclos fueron más solubles que los oligómeros lineales. No reportan propiedades térmicas y no se menciona la polimerización de los macrociclos.



## 2.7 Otros macrociclos

En la literatura se encuentran referencias a la síntesis de macrociclos poliaril-étercetonas. Estos estudios han mostrado que en muchos casos los puntos de fusión de las mezclas cíclicas son muy altas para llevar a cabo una polimerización por ROP <sup>[17,31,32,33]</sup>. La razón para los altos puntos de fusión es la presencia de una gran número de anillos de tamaño pequeño, altamente rígidos y simétricos, los cuales se favorecen durante el proceso de ciclización. Para reducir el punto de fusión, es necesario controlar la distribución de tamaños de la mezcla cíclica e incrementar de la cantidad de macrociclos de tamaño grande. Esto esta basado en el hecho de que, para moléculas simétricas, el punto de fusión de los ciclos disminuye conforme se incrementa el tamaño del anillo o su peso molecular.

Por otra parte la copolimerización es la técnica más versátil para modificar las propiedades de un polímero; tal como, el punto de fusión, la temperatura de transición vítrea (Tg) y las propiedades de adhesión, entre otras. Esto nos hace pensar que análogamente se pueden preparar comacrociclos, los cuales están definidos como macrociclos compuestos de al menos dos unidades de repetición diferentes. La co-macrociclización dará como resultado estructuras menos simétricas y en teoría, mezclas cíclicas con menor punto de fusión.

En este trabajo se explora la aproximación de la co-macrociclización, sintetizando macrociclos que se producen por la reacción de un dialcohol aromático y un dicloruro de ácido. El aislamiento de macrociclos puros hace posible correlacionar su estructura con su punto de fusión.

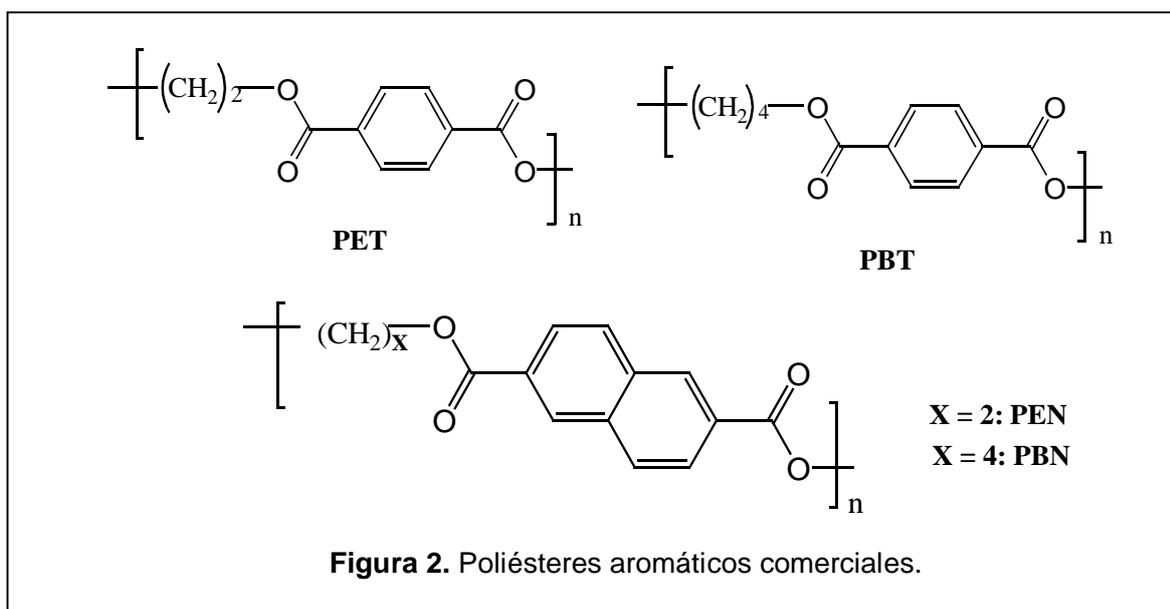
## 2.8 Polímeros aromáticos

Entre los polímeros aromáticos, los poliarilatos <sup>[40,41,42]</sup> (poliésteres total o parcialmente aromáticos) son materiales termoplásticos que poseen excelente resistencia química y buena estabilidad térmica.

Tradicionalmente se obtienen por polimerización en solución de bisfenoles y dicloruros de ácidos ftálicos, así como, por polimerización en estado fundido (vía una

reacción de transesterificación). Sin embargo, ningún método está exento de problemas: cuando se usa el método en solución, las dificultades generalmente se derivan de la baja solubilidad de los polímeros, lo cual evita la obtención de altos pesos moleculares. Por otro parte, en la polimerización en estado fundido, el problema proviene de la alta viscosidad del medio de reacción <sup>[21,35]</sup> conforme avanza la polimerización. Estas características se combinan para limitar su aplicación, tal como, en la fabricación a microescala o la impregnación de fibras, entre otras.

En particular, los poliésteres a base de 2,6-naftaléndicarboxilatos pueden ser difíciles de procesar. Entre estos poliésteres naftalénicos se encuentran el PBN y el PEN (figura 2), materiales termoplásticos que han adquirido importancia comercial en años recientes. Presentan comúnmente altas viscosidades debido a las unidades aromáticas en su cadena polimérica, además de que poseen buenas propiedades mecánicas, incluyendo altos esfuerzos de deformación <sup>[35]</sup>. Estos polímeros naftalénicos son similares en estructura a los polímeros aromáticos comerciales polietiléntereftalato (PET) y polibutiléntereftalato (PBT), pero ofrecen una ventaja adicional: presentan una alta temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y de fusión ( $T_m$ ). Por ejemplo, el  $T_g$  para el polietilén-2,6-naftaléndicarboxilato (PEN) es de 120 °C, el cual es 40 °C más alto que el del PET (figura 2). Así, los altos valores de  $T_g$  hacen de estos polímeros, materiales útiles para un amplio rango de aplicaciones, tales como cintas magnéticas, utensilios médicos que requieren esterilización y contenedores para alimentos calientes, entre otros.



Dentro de los polímeros con estructura aromática, las poliimidas <sup>[40,43,44,45,46,47]</sup> son otra familia importante, ya que tienen una amplia aplicación práctica (electrónica, microelectrónica, aeroespacial, etc). Los polímeros de este tipo se caracterizan por su alto nivel de interacciones intermoleculares y tienen cadenas muy rígidas, con entropía mas baja que la de los polímeros convencionales. Por estas razones, la mayoría de las poliimidas no funden sino hasta alcanzar su temperatura de descomposición térmica, la cual es mayor de 500 °C, y no se disuelven en disolventes orgánicos comunes.

La investigación en esta área esta enfocada en el desarrollo de nuevos polímeros aromáticos, que posean buena estabilidad térmica y una adecuada solubilidad en disolventes orgánicos comunes, por lo que, las estrategias sintéticas buscan incrementar su solubilidad a través de modificaciones estructurales en la cadena polimérica, incorporando cadenas alifáticas laterales que ayuden a separar las cadenas para disminuir el fuerte empaquetamiento molecular (agregación) y la cristalización.

## 2.9 Temodinámica de la polimerización de monómeros cíclicos

El cambio en energía libre por la conversión del monómero al polímero es la fuerza termodinámica para la apertura del anillo <sup>[48]</sup>. Este cambio de energía sigue la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Para compuestos cíclicos pequeños (3, 4 y 5 miembros), domina el término de entalpía, el cual es negativo. La tensión en los ángulos de enlace se libera con la apertura del anillo. Tales monómeros pueden ser casi completamente, convertidos en polímeros. Por ejemplo, monómeros tales como éteres, sulfuros y amidas tensionados, liberan la tensión por apertura del anillo lo que da la fuerza motriz para que se lleve a cabo la polimerización. La apertura del anillo de un epóxido puede dar una entalpía de -25 kcal/mol.

Para monómeros cíclicos de tamaño medio (6-8 miembros), la tensión del anillo es pequeña y la entropía es un término positivo pero pequeño, por lo tanto, la fuerza motriz total ( $\Delta G$ ) tiene un valor pequeño y la magnitud de propagación de la polimerización es pequeña o no hay reacción. Estos ciclos, que no generan grandes exotermas de reacción, tienen polimerizaciones exitosas cuando el anillo es de 7 y 8 miembros, como en lactonas,

lactamas, acetales y carbonatos (por ejemplo, la apertura del anillo en caprolactama tiene una entalpía de  $-3.95$  kcal/mol).

En monómeros cíclicos más grandes, con 8 a 10 miembros, la entalpía es negativa, mientras que el término  $T\Delta S$  es relativamente pequeño. La tensión en estos ciclos es debido a interacciones de Van der Waals. Esencialmente, es posible llevar a cabo la conversión completa hacia el polímero. Cuando el anillo tiene más de 10 miembros y no hay implícita una tensión en el anillo ( $\Delta H \cong 0$ ), la fuerza motriz para la polimerización es el incremento de entropía debido a la apertura del ciclo, por ejemplo, monómeros cíclicos con grupos disulfuro, siliconas o carbonatos dependen de un incremento en la entropía como la fuerza motriz de sus polimerizaciones<sup>[1]</sup>.

## 2.10 Polimerización por apertura de anillo (ROP)

La polimerización por apertura de anillo es un proceso único, en el cual se utilizan monómeros cíclicos. Es diferente de la polimerización en condensación, fundamentalmente porque no se forman moléculas pequeñas como subproductos. Ejemplos de polímeros industriales que se hacen empleando ROP son: nylon-6, resinas de polisiloxano, policaprolactona y algunas resinas epóxicas. Actualmente, la síntesis de monómeros cíclicos, estudios catalíticos y mecanismos de reacción son objeto de investigación en el ambiente industrial y académico<sup>[15,49,50]</sup>.

La preparación de termoplásticos utilizando ROP<sup>[33]</sup> es atractiva comercialmente por dos razones: 1) la reacción ROP puede convertir un monómero cíclico de bajo peso molecular y baja viscosidad en un polímero de alto peso molecular sin la formación de subproductos, 2) En el caso de polímeros no procesables, ROP ofrece una oportunidad para el moldeo de estos polímeros<sup>[34]</sup>, pero su éxito depende de la síntesis de los ciclos y la obtención de altos rendimientos.

Comercialmente, es rentable utilizar mezclas de oligómeros cíclicos debido a que tienen bajos puntos de fusión, lo que minimiza la cantidad de energía requerida para su polimerización. Cabe mencionar que, a pesar del hecho de que la mezcla cíclica generalmente es amorfa con un valor bajo de  $T_g$ , los ciclos de tamaño pequeño en la mezcla pueden ser cristalinos y tener altos puntos de fusión. Sin embargo, una de las

mayores desventajas para el uso de tales mezclas es la dificultad para eliminar o remover los oligómeros lineales o polímeros que también se forman en el medio de reacción. Por otra parte, la presencia de las especie lineales genera dificultades en el estudio y control de la polimerización, en particular, en la determinación del peso molecular y la viscosidad intrínseca.

La técnica de pseudo-alta dilución ha demostrado ser útil para la preparación de monómeros cíclicos; reacción que depende del control cinético, es decir, se requiere que las reacciones sean rápidas para facilitar la formación de anillos. En contraste la reacción de polimerización es controlada termodinámicamente, por la apertura del anillo. Se obtienen polímeros de alto peso molecular pero con cantidades pequeñas de los ciclos de partida en la mezcla en equilibrio.

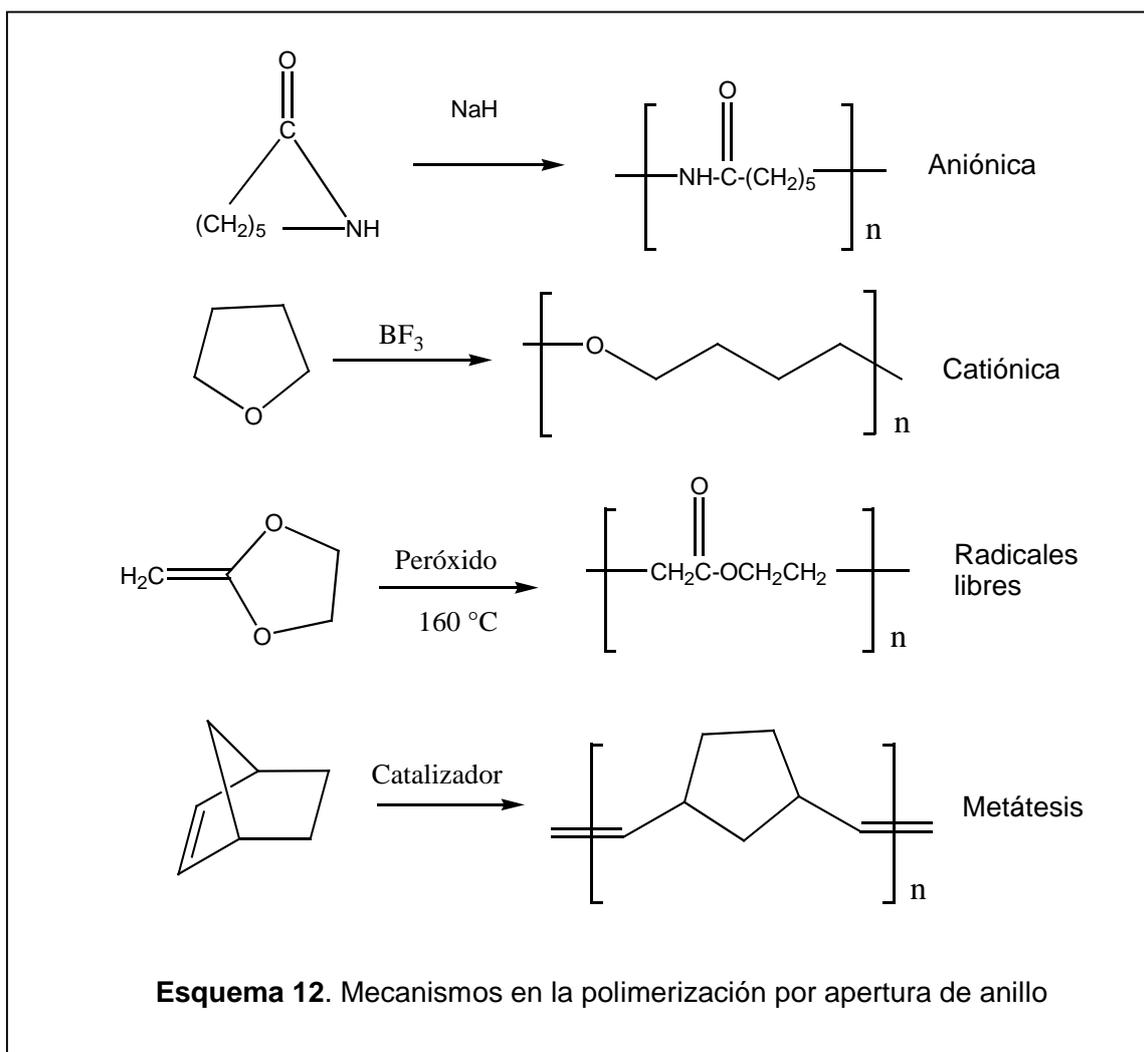
Sin embargo, la síntesis de monómeros cíclicos con unidades aromáticas esta limitada por la difícil separación de los ciclos de los oligómeros lineales y polímeros. Además, los procedimientos clásicos de reacción requieren tiempos de 18 a 72 horas, con concentraciones del producto final de aproximadamente 0.01M.

En este trabajo se propone sintetizar macrociclos aromáticos de tamaño único, conteniendo sólo una unidad lactamaimida, para evitar los altos puntos de fusión, asociados a estructuras simétricas. El propósito es entender y controlar el proceso de polimerización. Los únicos trabajos que se han desarrollado en esta área hasta el momento son de W. Gibson <sup>[51]</sup> y Colquhoun <sup>[52]</sup>. En particular, se pretende utilizar los resultados del estudio teórico para relacionarlos directamente con los resultados de la polimerización de los ciclos.

## **2.11 Mecanismo de la polimerización por apertura de anillo**

Además del criterio termodinámico, falta considerar el camino cinético de la apertura del anillo y su reacción de polimerización. Sin embargo, hay pocos trabajos reportados en esta área.

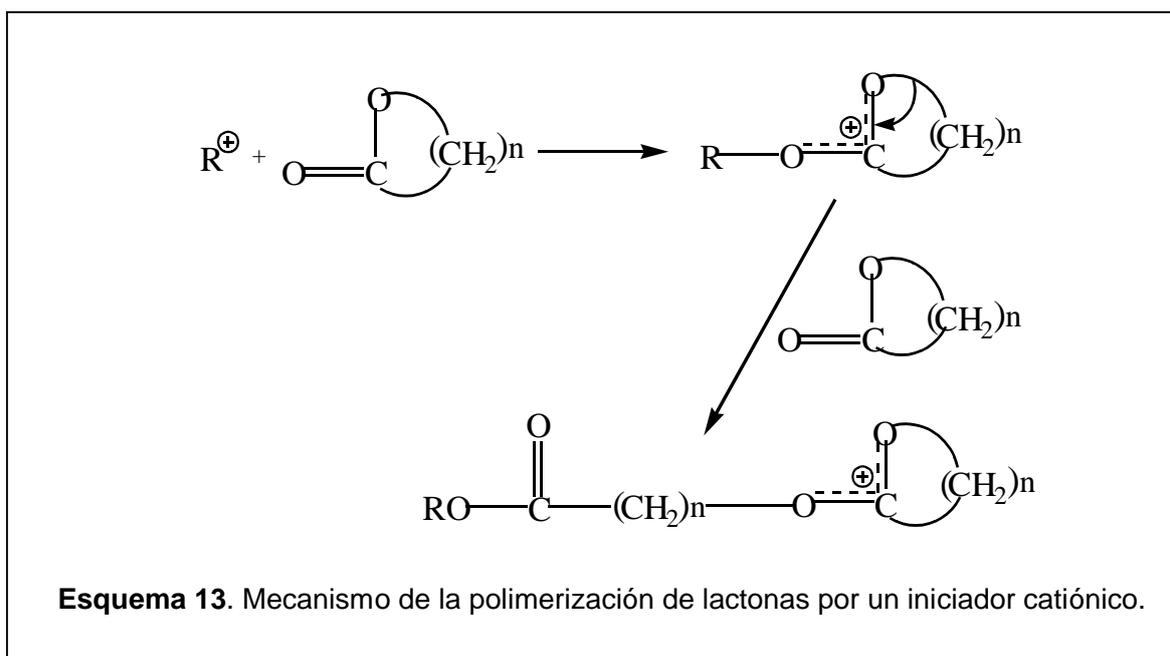
La polimerización por apertura de anillo puede llevarse a cabo por diferentes mecanismos, entre los que se encuentran: vía radicales libres, iónica y metátesis. A continuación se muestran ejemplos para cada una de ellas en el esquema 12.



Históricamente, los procesos más conocidos son el catiónico y aniónico. Y de los sistemas que han sido estudiados, se encuentran los oxiranos, lactamas, lactonas, aziridinas, etc. Los iniciadores de las polimerizaciones catiónicas pueden ser subdivididos en cuatro clases: 1) ácidos próticos, 2) ácidos de Lewis, 3) agentes alquilantes (en particular, iones carbonio estabilizados) y 4) agentes acilantes (por ejemplo, iones acilo estabilizados). En el caso de los iniciadores aniónicos estos pueden ser de tipo: carbaniones, carboxilatos y alcóxidos, entre otros

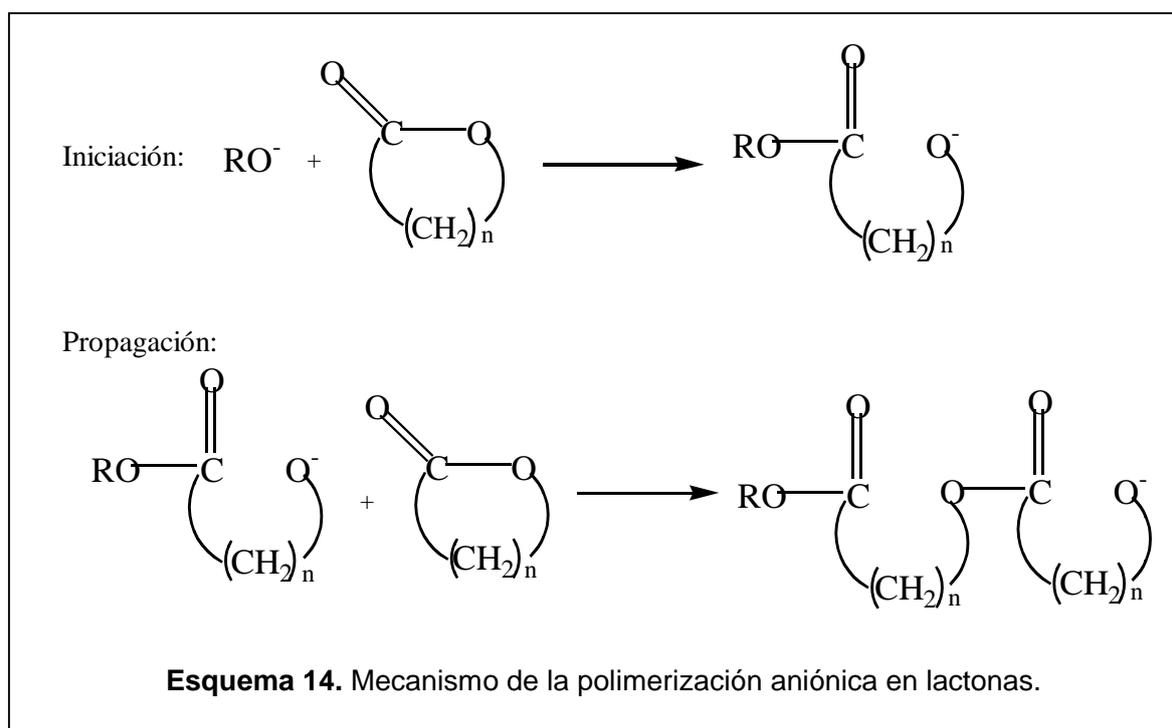
Los macrociclos con unidades lactamaimida tienen grupos éster como parte de su estructura. Las lactonas son ésteres cíclicos, por lo que, para la polimerización de las lactamaimidas cíclicas utilizaremos los catalizadores que se emplean en la polimerización de lactonas, entre ellos el  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$  [53],  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{14}$ ,  $\text{MeOK}$  y  $\text{CH}_3\text{COOK}$  [54,55,56], y encontrar las condiciones óptimas para la polimerización.

El mecanismo clásico de reacción para un proceso catiónico, se basa en lo observado en lactonas no tensionadas y esta basado en trabajos donde se ha estudiado la polimerización de  $\beta$ -propiolactona y  $\epsilon$ -caprolactona iniciadas por protones, agentes acilantes y alquilantes [54,56,57,58]. Procede por el ataque al oxígeno exocíclico, generando un catión oxonio como especie activa, seguido por una ruptura del enlace alquil-oxígeno (esquema 13).



La polimerización aniónica de lactonas, puede ser iniciada por alcoholes, alcóxidos y carboxilatos. Esta procede vía alcóxidos como especies activas y las moléculas de monómero se adicionan seguidas de la ruptura del enlace acil-oxígeno [55,56].

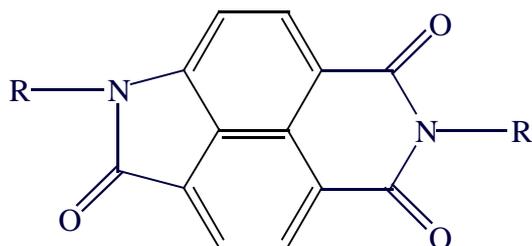
El mecanismo siguiente ejemplifica la polimerización por apertura de anillo vía catalizador aniónico.



Asumiendo que la polimerización de los macrociclos con unidades de lactamaimida, seguirán mecanismos similares a las lactonas, se realizará el estudio de simulación molecular de las dos posibles rutas de reacción; empleando un iniciador aniónico y uno catiónico. El fin es estudiar la viabilidad de formación del polímero con este tipo de sustrato (lactamaimida cíclica) y determinar la fuerza motriz de la polimerización.

## 2.12 Polilactamaimidas

La estructura propuesta para incluirse en la cadena polimérica, denominada lactamaimida, posee un anillo de bisimida y uno de lactama unidos a un naftaleno con cadenas alifáticas como sustituyentes en los átomos de nitrógeno y se muestra a continuación.



Esta unidad naftalén-lactamaimida es muy interesante debido principalmente a que:

1. Se tiene un sistema D- $\pi$ -A<sup>[59,60]</sup> (lactama-naftil-imida), con transferencia de carga intramolecular, que puede dar origen a propiedades ópticas no lineales.
2. La presencia de grupos cromóforos dará lugar a una absorción en el visible y debido a la conjugación que posee la estructura aromática, podría presentar luminiscencia<sup>[61,62]</sup>.
3. Es una molécula no simétrica y aromática, por lo que podría presentar valores elevados de T<sub>10</sub> (mayor estabilidad térmica)

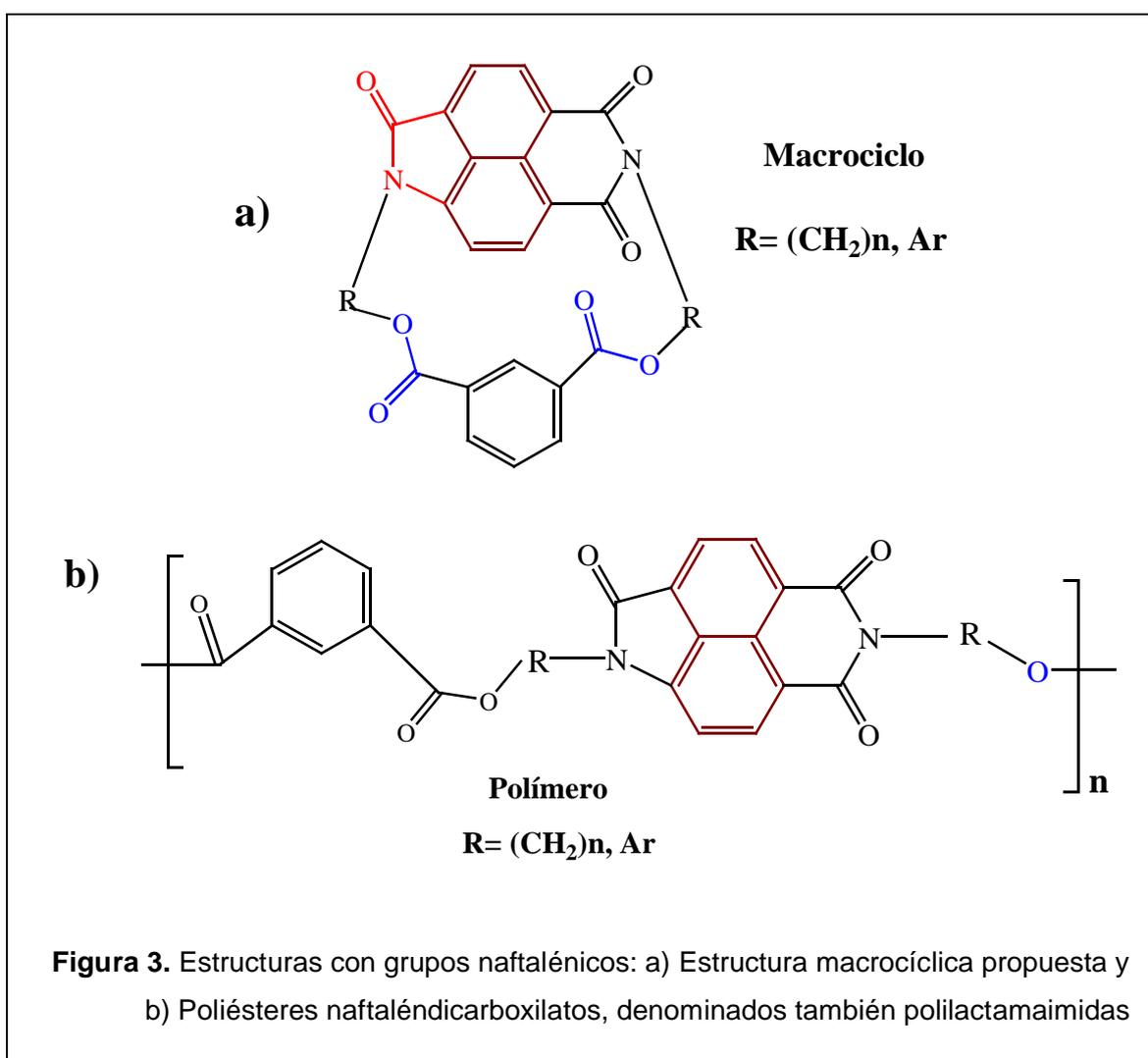
Dado que no hay compuestos con estructuras similares que hayan sido reportados, denominamos **polilactamaimidas**, a los polímeros que contienen estas estructuras. Asimismo sus propiedades se pueden comparar con la de polímeros con estructuras aromáticas. Dentro de esta categoría se encuentran los poliarilatos<sup>[63,64]</sup> y las poliimidias aromáticas<sup>[43,44,45,46,47]</sup>.

La experiencia en la síntesis de polímeros lineales con unidades lactamaimida<sup>[4,5,6]</sup> por el método de policondensación en estado fundido, ha demostrado que cuando se tiene un alto contenido de grupos conjugados, los polímeros son insolubles y difíciles de procesar, debido a que aumenta la viscosidad durante el proceso de polimerización y esto limita notablemente el crecimiento de la cadena polimérica y la obtención de altos pesos moleculares.

Aunque los sistemas cíclicos alifáticos son ampliamente conocidos, los monómeros con unidades estructurales aromáticas son extremadamente difíciles de preparar, debido al tamaño de las unidades monoméricas y la distancia entre los grupos finales. Se sabe que la formación de anillos de 5, 6 y 7 unidades estructurales son los más favorecidos mientras que los anillos de tamaño medio (9-11) son desfavorecidos debido a repulsiones transanulares y para anillos más grandes de 16-20 átomos la probabilidad de formación de ciclos es mínima debido a la entropía, que favorece a la cadena sobre el ciclo.

Con base en los planteamientos anteriores, los grupos aromáticos hacen difícil llevar a cabo un ciclización eficiente debido a su estructura, que da rigidez a la molécula. El éxito de ROP con ciclos que contienen lactamaimidas, representa un reto sintético que envuelve la cuidadosa selección, diseño y síntesis de los correspondientes sistemas macrocíclicos.

A continuación la figura 3 muestra: (a) la estructura de los macrociclos propuestos los cuales contienen unidades naftalén-lactamaimida, y b) los polímeros que pueden obtenerse a partir de ellos.



Con el fin de obtener una información *a priori* que permita definir a los mejores candidatos macrocíclicos para la reacción de polimerización antes de llevar a cabo su síntesis, se integró a este trabajo el respaldo de un estudio de modelado molecular, empleando química computacional, la cual, tiene gran importancia en la investigación en química como una herramienta auxiliar para la predicción de reacciones, principalmente en los estudios en química orgánica, ya que a partir de ella es posible realizar estudios conformacionales y calcular algunas propiedades electrónicas de interés particular. Con

estas propiedades, es posible el estudio de la estabilidad de una conformación y de la reactividad de las moléculas.

Como se discutió en la sección 2.4, los macrociclos con grupos éster pueden ser sintetizados por una reacción de condensación bajo condiciones de pseudo alta-dilución. Sin embargo, no puede evitarse la mezcla de ciclos y alguna contaminación por oligómeros lineales. La presencia de éstos, pueden obstaculizar el estudio la polimerización por ROP debido a los grupos finales reactivos y el tamaño de sus cadenas. Nuestro interés esta dirigido hacia la síntesis de macrociclos de tamaño único puros, especialmente con una o dos unidades (dímero), para facilitar el estudio de la polimerización ROP en este sistema.

Desde el punto de vista del procesamiento, el punto de fusión de la mezcla cíclica es importante. El estudio sistemático de la estructura-propiedades de los ciclos obtenidos es útil para determinar el comportamiento de las mezclas. Estamos interesados en usar estos macrociclos aromáticos como monómeros para la síntesis de polímeros aromáticos con alta estabilidad térmica.

Una alternativa para la preparación de materiales poliméricos con estructuras de lactamaimida, es la polimerización por apertura de anillo de oligómeros cíclicos (ROP). El empleo de esta metodología para la síntesis de nuevos polímeros, evitará el problema de la alta viscosidad encontrada en el procesamiento, permitiendo la obtención de películas por corte, lo que facilitará la medición de sus propiedades.

# CAPITULO 3

## SIMULACIÓN MOLECULAR

### 3.1 Métodos computacionales

La química teórica es el subcampo de la química donde los métodos matemáticos son combinados con las leyes fundamentales de la física para estudiar los procesos químicos.

Existen dos tipos de tratamiento mecánico cuántico que son necesarios en química: el primero, un tratamiento lo bastante exacto que provea de soluciones definitivas a problemas químicos, en particular la predicción de reacciones y mecanismos de reacción, sin referencia al experimento en cuestión. Hasta ahora, tratamientos de este grado de exactitud están restringidos a unos cuantos átomos y moléculas.

Segundo, un tratamiento que los químicos puedan usar como una ayuda en su investigación, tal como se usa la espectroscopía. En este punto, se encuentra la química computacional que utiliza herramientas computacionales para describir y predecir estructuras y estabilidad de sistemas moleculares, que contribuyen al conocimiento de las reacciones y procesos químicos. Sin embargo, su uso como una ayuda práctica esta restringida, dado que aún los mejores procedimientos no son capaces de predecir de manera satisfactoria las propiedades de todas las moléculas, además de que el costo es alto por el tiempo de máquina empleado, por lo que puede resultar impráctico. No obstante, en este trabajo de tesis, se propone como **herramienta predictiva** para el trabajo experimental, donde puede ser de apoyo para disminuir el tiempo y número de reacciones a realizar.

El comportamiento químico está determinado principalmente por la estructura y energía de las moléculas. En principio, estas características podrían ser definidas si se resuelven las ecuaciones pertinentes de mecánica cuántica, permitiendo así, que los problemas químicos sean resueltos a priori, sin referencia alguna al experimento. Esto sólo puede ser llevado a cabo en algunos casos simples y aunque usualmente las ecuaciones no pueden ser resueltas con la exactitud necesaria para predicciones a priori, las aproximaciones han probado ser útiles complementos y auxiliares en experimentos y estudios de estructura molecular, así como de mecanismos de reacción <sup>[65]</sup>.

Para una molécula con una serie de núcleos y electrones conocidos, la química computacional puede tratar de calcular los siguientes parámetros:

- a) El arreglo geométrico de la molécula que corresponda a la estructura más estable.
- b) Sus energías relativas.
- c) Sus propiedades (momento dipolar, polarizabilidad, constantes de acoplamiento de RMN, etc.)
- d) La velocidad a la cual una molécula estable puede convertirse en otra.
- e) La dependencia del tiempo de estructuras moleculares y propiedades, entre otras.

### 3.2 Modelos químicos

Un **modelo químico** representa una aproximación a la ecuación de Schrödinger y está caracterizado por la combinación de **un conjunto de bases y un procedimiento teórico** (método).

Un **conjunto de bases** es una representación matemática de los orbitales moleculares dentro de una molécula. Esto es interpretado como la restricción de cada electrón a una región particular del espacio, lo que significa que bases más grandes imponen menores limitaciones y dan una aproximación más exacta de los orbitales <sup>[66]</sup>.

Los diferentes procedimientos corresponden a diferentes métodos de aproximación. La siguiente tabla enlista algunos de los métodos utilizados en este trabajo.

**Tabla 1.** Métodos de aproximación y sus siglas

Palabra clave	Método
HF	Hartree-Fock Campo autoconsistente
B3LYP	Teoría de funcionales de la densidad tipo Becke con 3-parámetros (usando la correlación funcional de Lee-Yang-Parr)
B3PW91	Funcional Becke con 3 parámetros usando la correlación Perdew-Wang 91
PM3	Modelo paramétrico 3 (parametric model 3)

Los modelos se designan usando la siguiente convención:

Energía-método /energía-base // geometría- método /geometría-base

donde, el modelo a la izquierda de la doble diagonal calcula la energía y el de la derecha optimiza la geometría de la molécula. Por ejemplo, la simbología HF/6-31G // HF/6-31+G(d) significa que la energía fue calculada utilizando un método Hartree-Fock (HF) y una base 6-31G sobre una estructura cuya geometría fue previamente optimizada con teoría Hartree-Fock usando la base 6-31G(d).

### 3.3 Conjunto de bases

Históricamente, los cálculos con mecánica cuántica son hechos como LCAO (linear combination of atomic orbitals), donde los orbitales moleculares son formados por una combinación lineal de orbitales atómicos, como se muestra en la siguiente ecuación, donde  $\Psi_i$  es el orbital molecular,  $\Phi_\mu$  son los orbitales atómicos y  $C_{\mu i}$  son los coeficientes.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} \Phi_\mu$$

Estrictamente, los orbitales atómicos son soluciones a las ecuaciones de Hartree-Fock para el átomo de hidrógeno, por lo tanto, son funciones de onda para

un solo electrón. Más tarde, el término orbital atómico fue reemplazado por “función base” y así se utilizará en este trabajo.

Los STO (Slater type orbitals), conocidos como orbitales tipo Slater son usados como **funciones base** debido a sus similitud con las ecuaciones de los orbitales atómicos para el átomo de hidrógeno, descritos por una función que depende de las coordenadas esféricas,

$$\Phi_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

donde **N** es la constante de normalización,  $\zeta$  es llamado “exponente”. Las coordenadas esféricas son **r**,  **$\theta$** ,  **$\varphi$**  y  **$Y_{lm}$**  es la parte del momento angular (función que describe la forma), finalmente **n**, **l**, **m** son los números cuánticos, principal, de momento angular y magnético respectivamente.

Desafortunadamente, las funciones STO no son complicadas para cálculos de integrales para dos electrones. Esta es la razón por la cual se introducen orbitales tipo Gaussian (GTO), ya que se puede aproximar una función STO por la suma de un número de funciones GTO con diferentes exponentes y coeficientes. Lo relevante es que aún si se usan 4 o 5 GTO para representar un orbital STO, se calcularán las integrales más rápido que si utilizaran STO originales.

GTO en realidad no son orbitales, sino funciones, por lo que, son llamadas frecuentemente **funciones tipo gaussian** o gaussian primitivas, las cuales están relacionadas cercanamente con las soluciones para un átomo de hidrógeno y se expresan como un polinomio en coordenadas cartesianas.

La idea esencial de un **conjunto mínimo de bases**, es que se selecciona una función base para cada orbital atómico necesario para describir al átomo. Por ejemplo, para el hidrógeno el conjunto de bases es justamente un orbital 1s. Para el carbono, el conjunto consiste de un orbital 1s, un orbital 2s y 3 orbitales 2p. De tal forma que para la molécula de metano, CH<sub>4</sub>, se necesitan orbitales por cada átomo. Sumando el conjunto consiste de 4 orbitales 1s (uno por cada hidrógeno) y una serie de 5 orbitales (1s, 2s y 2p) para el carbono. El número total de orbitales es 9, para lo que se requieren 9 funciones base.

El conjunto de bases más común son los STO  $-nG$ , creados por John Pople y su grupo. Un ejemplo es STO-3G, donde se usa una combinación lineal de 3 gaussianas (G), para representar cada orbital STO. Si utilizamos este conjunto de bases para la molécula de metano, consistirá de un total de 9 funciones base construidas de 27 funciones primitivas gaussianas.

Hay dos defectos en el uso del conjunto mínimo de bases. El primero es que todas las funciones base deben ser esféricas, **funciones s** o que en conjunto describan una esfera como las **funciones p**. De tal forma que aquellas moléculas con ambientes no esféricos, no pueden describirse adecuadamente. Esto puede resolverse si se incluyen 2 **funciones base de valencia** (interna y externa). Así, un conjunto de bases de valencia dividida (split-valence basis set) representa los orbitales atómicos de capa interna por una serie de funciones simples y los orbitales atómicos de la capa de valencia por 2 series de funciones.

Entre los conjuntos de bases de valencia dividida (en general llamada simplemente "**la base**"), están 3-21G y 6-31G. Utilizar la base 3-21G significa que cada orbital atómico de la capa interna está representado por una función base, la cual está escrita en términos de 3 gaussianas, mientras que los orbitales atómicos de la capa de valencia están escritos en términos de expansiones de 2 y 1 gaussianas por cada función base <sup>[68]</sup>.

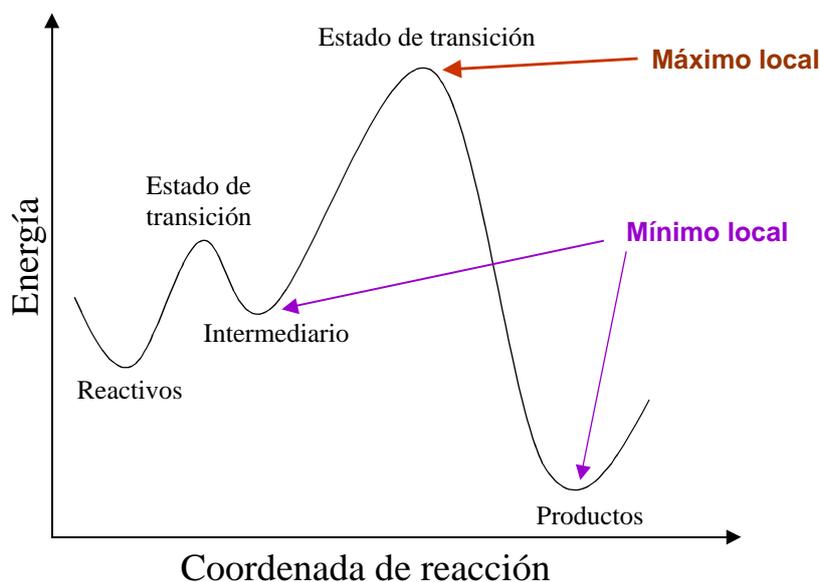
### 3.4 Superficie de energía potencial

Cuando un sistema molecular sufre cambios estructurales se producen diferencias en su energía y estos se describen por medio de su superficie de energía potencial.

La superficie de energía potencial es un gráfico de la coordenada de reacción contra la energía, o simplemente una especificación de la energía potencial en función de la estructura molecular.

Muchas de las cantidades de interés en un estudio de simulación molecular como lo son: geometrías, conformaciones de los estados de transición y de equilibrio, calores de reacción y energías de activación, se obtienen directamente de

la construcción de una superficie de energía potencial. A continuación se ejemplifica una gráfico tradicional.



Los puntos de más alta y más baja energía son puntos estacionarios en la superficie de energía potencial. Los puntos de energía mínima se conocen como **mínimos locales** y corresponden a moléculas estables; tal como, reactivos, productos e intermediarios. Específicamente a diferentes conformaciones o estructuras moleculares. El mínimo local de mas baja energía se denomina **mínimo global**. Las posiciones de los diferentes mínimos locales a lo largo de la coordenada de reacción corresponden a geometrías en equilibrio y sus energías están directamente relacionadas con su estabilidad.

Los puntos de energía máxima se denominan **máximos locales** y corresponden a estados de transición y su posición en la coordenada de reacción se relaciona con la geometría del estado de transición. Finalmente la curvatura de la superficie en la vecindad de un mínimo local se relaciona con la energía vibracional de la molécula (espectros de infrarrojo) [67].

Las **optimizaciones** de geometrías de sistemas moleculares usualmente intentan localizar los mínimos locales en la superficie de energía potencial y predecir sus estructuras en equilibrio. Las optimizaciones también pueden localizar estructuras de transición.

Para localizar el mínimo local, se calcula la primera derivada de la energía, como un gradiente. El gradiente es la sumatoria de las fuerzas, que en este punto son cero. Un punto en la superficie de energía potencial donde las fuerzas son cero es llamado un **punto estacionario**. Todas las optimizaciones exitosas localizan un punto estacionario aunque no siempre el que fue deseado o buscado<sup>[65]</sup>.

### 3.5 Modelos teóricos de solvatación

Los cálculos de mecánica molecular y de orbitales moleculares tratan a las moléculas solas en un vacío, ello significa que no hay moléculas vecinas ni disolvente, estos cálculos se conocen como “en la fase gas”.

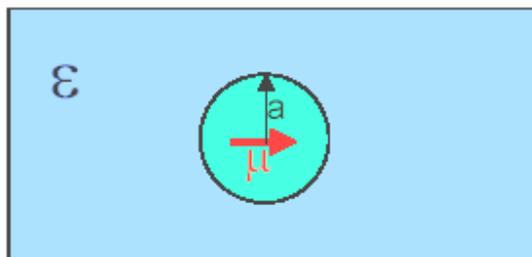
Mientras que las predicciones en la fase gas son apropiadas para determinados propósitos, resultan inadecuadas para describir las características de las moléculas en solución; por ejemplo, los efectos electrostáticos son frecuentemente más importantes para especies en un disolvente con una alta constante dieléctrica que en la fase gas, donde no hay interacción con moléculas de disolvente.

Hay una serie de modelos para estudiar sistemas en solución (no acuosos) citados como **Métodos de campo de reacción autoconsistente** o SCRF por su nombre en inglés “Self Consistent Reaction Field”. Estos métodos consideran al disolvente como un medio continuo y uniforme con una constante dieléctrica constante,  $\epsilon$ , conocida como: **campo de reacción**. En este campo, el soluto se coloca dentro de una cavidad en una esfera de disolvente. Cada método SCRF difiere en la forma en que definen la cavidad y el campo de reacción. A continuación se describen de forma general.

#### 3.5.1 Modelo de Campo de Reacción de Onsager

La influencia que tiene el disolvente (medio) sobre una molécula (el soluto) puede ser descrito por un campo de reacción. El postulado base es que el soluto es colocado en una cavidad esférica de radio  $a_0$  dentro del disolvente, el cual es representado como un medio homogéneo, polarizable, con una constante dieléctrica fija. El momento dipolo del soluto induce un momento dipolo en el medio, de dirección opuesta. Éste dipolo del

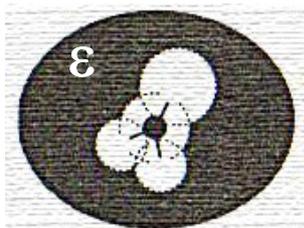
disolvente genera un campo eléctrico que interactúa con el dipolo de la molécula, dando como resultado una estabilización neta.



La limitación de esta aproximación es que en sistemas que tienen un momento dipolo de 0, no se observarán los efectos del disolvente, debido a que los cálculos darán los mismos resultados que para la molécula en la fase gas.

### 3.5.2 Modelo continuo polarizado de Tomasi (PCM)

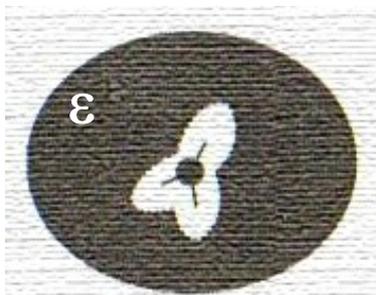
Este modelo define la cavidad como la unión de una serie de esferas atómicas interactuando entre sí. El efecto de la polarización del disolvente (medio continuo) se representa numéricamente, es decir, se calcula por medio de una integración numérica.



### 3.5.3 Modelo de isodensidad (IPCM)

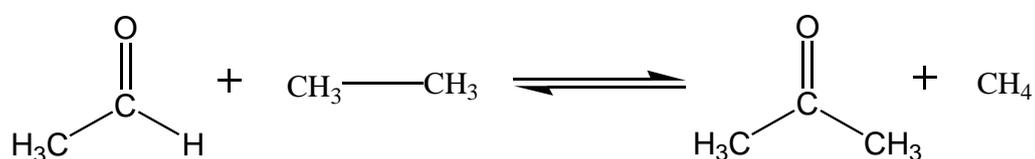
El modelo de isodensidad es conocido como IPCM, las cuales son sus siglas en inglés de "*Isodensity polarized continuum model*". Este modelo define a la cavidad como una superficie de densidad homogénea. Esta isodensidad es generada por un proceso iterativo en el cual un ciclo se ejecuta y converge usando la cavidad con isodensidad definida como base. La función de onda resultante se usa para calcular una nueva

superficie de isodensidad y el proceso se repite hasta que la forma de la cavidad sufre cambios mínimos.



### 3.6 Reacciones isodésmicas

Una reacción isodésmica es aquella en la cual el tipo de enlaces que se forman en los productos son los mismos que aquellos que se rompen en los reactivos <sup>[87]</sup>. Expresado en otra forma, es aquella en la que se tienen el mismo número de enlaces y tipo (sencillo, dobles, etc.) en ambos lados de la reacción y el mismo número y clase de átomos <sup>[88]</sup>. A continuación se presenta un ejemplo:



En esta reacción contaremos el número de enlaces, por el tipo de unión entre los átomos:

- 1) En los reactivos hay 10 enlaces sencillos C-H, 2 enlaces sencillos C-C y 1 enlace doble C-O. En total suman 12 enlaces sencillos y un enlace doble.
- 2) Analizando los enlaces de los productos, tenemos 12 enlaces sencillos, que se dividen en 2 enlaces C-C y 10 enlaces C-H; así como, 1 enlace doble C-O.

Debido a esta conservación del número y tipo de enlaces, los errores en los cálculos se cancelan parcialmente en ambos lados de la reacción, lo que da resultados más confiables. Los errores se asocian a un conjunto de bases incompleta o una correlación electrónica incompleta <sup>[89]</sup>. Un ejemplo, es que se utilizan para calcular las diferencias en energía, que pueden ser comparados entre los reactivos y productos para estimar el valor de  $\Delta H$  <sup>[66]</sup>.

### 3.7 Métodos y Aproximaciones

Para evaluar la energía de una molécula se pueden usar diferentes caminos. Cada uno de ellos tiene suposiciones inherentes, limitaciones y diferentes grados de sofisticación. Pero en términos generales, pueden considerarse como metodologías empíricas (mecánica molecular), semiempíricos y ab initio, basados en la mecánica cuántica.

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

**Energía** = f(distancias atómicas) = f(rotaciones + geometría) = f(coordenadas cartesianas) = f (coordenadas internas)

La mecánica molecular usa las coordenadas cartesianas de la molécula. Cada átomo es desplazado de su posición original a través de un algoritmo; el algoritmo particular generalmente define el tipo particular de cálculo a realizar. La energía total es definida como:

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

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

*Métodos Ab initio.* El método ab initio representa los orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos y cada electrón en la molécula es tratado explícitamente. Pero esta limitado a un tamaño de molécula, usualmente entre 20 y 30 átomos. Los paquetes empleados incluyen GAUSSIAN y HONDO. Los métodos más conocidos son: AM1, PM3, MM2 entre otros.

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

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

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

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

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

donde  $t$  es el tiempo,  $V$  es el potencial y  $m$  es la masa.

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

### 3.6.1 Teoría de Orbitales Moleculares

En mecánica cuántica, cualquier estado de un sistema dinámico de  $N$  partículas queda descrito tan completamente como es posible por una función  $\Psi = \Psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, t)$  tal que  $\Psi^* \Psi d\tau$  es proporcional a la probabilidad de encontrar a  $q_1$  entre  $q_1$  y  $q_1 + dq_1$ , a  $q_2$  entre  $q_2$  y  $q_2 + dq_2$ , . . . , a  $q_{3N}$  entre  $q_{3N}$  y  $q_{3N} + dq_{3N}$  en un tiempo determinado.

En general, la teoría de orbitales moleculares considera que la función de onda,  $\Psi$ , se puede aproximar por una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA),  $\phi_i$  en la molécula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_n\phi_n$$

donde  $a_1, a_2, \dots, a_n$  son los coeficientes de la combinación lineal. Esta función de onda es sustituida en la ecuación de Schrödinger; su notación más sencilla es:

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

Siendo  $\hat{H}$  el operador Hamiltoniano, que es el operador de energía cinética y energía potencial.

Existe una serie de aproximaciones utilizadas, principalmente en los métodos semiempíricos, que van desde el número de funciones base utilizada hasta el número de integrales usadas. A continuación se describen las aproximaciones generales.

### 3.6.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

Las principales aproximaciones se realizan sobre el operador Hamiltoniano. La aproximación de Born-Oppenheimer separa este operador en dos partes:

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

donde  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$  denotan las coordenadas de los núcleos y de los electrones respectivamente. El primer término es el operador de energía cinética nuclear, el cual describe el movimiento de los electrones para la posición de los núcleos, es decir, depende de la posición (y no del momento) y el segundo término el operador Hamiltoniano electrónico. Este operador Para separar el operador Hamiltoniano, M. Born y J. R Oppenheimer parten del hecho de que los núcleos son miles de veces más pesados que los electrones, por lo cual los primeros se encuentran en un estado "estacionario" con respecto a los segundos.

También se debe considerar que la función de onda debe de ser una función que dependa de  $r$  y  $R$  y que se pueda separar en una función de onda electrónica,  $\psi_e$ , que dependa de  $r$  y  $R$ , y una función de onda nuclear,  $\psi_N$ , que dependa exclusivamente de  $R$ , es decir:

$$\psi(\mathbf{R}, r) = \psi_e(\mathbf{R}, r) \cdot \psi_N(\mathbf{R})$$

Esta aproximación es apropiada si  $\left(\frac{m_e}{m_N}\right)^{\frac{1}{4}} \ll 1$  obteniéndose que:

$$\widehat{H}_e \psi_e(\mathbf{R}, r) = E(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{R}, r)$$

$$\left[ \widehat{T}_N + E(\mathbf{R}) \right] \psi_N(\mathbf{R}) = E \psi_N(\mathbf{R}) \quad \text{ó} \quad \widehat{H}_N \psi_N(\mathbf{R}) = E \psi_N(\mathbf{R})$$

que representa la ecuación de Schrödinger electrónica y nuclear respectivamente.  $E(\mathbf{R})$  es la energía electrónica y la energía potencial para el movimiento nuclear y  $E$  es la energía total del sistema.

# CAPITULO 4

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### REACTIVOS, DISOLVENTES Y MATERIAL

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

La aleación de Wood, que se utilizó como baño, esta constituida por 50% Bi, 25% Pb, 12.5 % Sn y 12.5 % Cd, la cual tiene un p. f. de 70 °C. Ésta se utilizó como medio de calentamiento para llevar a cabo las reacciones de polimerización y mantener constante la temperatura de trabajo.

### CARACTERIZACIÓN Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES

Las técnicas y equipo que fueron el apoyo para caracterizar los productos y sus propiedades son las siguientes:

- ♣ Los puntos de fusión se midieron en un equipo Fisher-Johns y no han sido corregidos.
- ♣ **Espectroscopia de Infrarrojo.** Los espectros de **IR** se realizaron en un espectrómetro FT-IR Nicolet 510p, en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM).

- ♣ **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).** Técnica utilizada para evaluar las propiedades térmicas ( $T_g$ ) de los polímeros, bajo las siguientes condiciones experimentales: atmósfera de nitrógeno, velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en un intervalo de temperatura de 25 –250 °C. Los termogramas se obtuvieron utilizando un módulo DSC-7, Perkin Elmer y un módulo DSC DuPont 2100, en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM).
  
- ♣ **Análisis Termogravimétrico (TGA).** Técnica empleada para medir la temperatura a la que los polímeros pierden el 10% de su peso ( $T_{10}$ ) por procesos de descomposición térmica. Se usaron las mismas condiciones experimentales establecidas para la técnica de DSC, a un intervalo de temperatura de 25-600°C, en un módulo TGA Dupont 2100, en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM).
  
- ♣ **Espectroscopia de UV/vis.** Los espectros se obtuvieron usando un espectrómetro UV-260 en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), con la finalidad de conseguir las propiedades cualitativas de absorción de los monómeros.
  
- ♣ **Espectrometría de masas (EM).** Esta técnica permite determinar el peso molecular por relación con el valor del ión molecular. Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro Jeol JMS-AX505HA en el Instituto de Química, UNAM.
  
- ♣ **Cromatografía de permeación en gel (GPC).** Permite la obtención del peso molecular por interpolación con una curva patrón con estándares de poliestireno. Los GPC fueron realizados en un instrumento Waters con una columna Shodex GPC KF-604 usando THF como eluyente, en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)
  
- ♣ **Resonancia Magnética protónica y de carbono-13.** Los espectros de RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) se obtuvieron en un espectrómetro Varian a 200 y 300 MHz, utilizando como disolventes dimetilsulfóxico ( $\text{DMSO-d}_6$ ) o cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y trimetilsilano (TMS) como estándar interno. Se realizaron las mediciones en el Instituto de Química y el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM).

Las abreviaciones utilizadas para designar la multiplicidad de las señales en los espectros son las siguientes:

$\delta$  desplazamiento químico, **s** singulete, **d** doblete, **t** triplete, **c** cuádruplete, **m** multiplete, **ppm** partes por millón, **Hz** hertz, **MHz** megahertz.

Otras abreviaciones incluidas en la descripción experimental son: **p.f.** punto de fusión, **m/z** relación masa-carga, **M<sup>+</sup>** ión molecular, **arom.** aromático, **cal.** calculado, **EM** espectrometría de masas y **PM** peso molecular.

## SÍNTESIS DE LAS BISIMIDAS Y LACTAMAIMIDAS

La síntesis de las bisimidas se llevo a cabo utilizando el mismo procedimiento general. A continuación se describe la síntesis de NB2 y se detallan los datos físicos y espectroscópicos para las demás bisimidas.

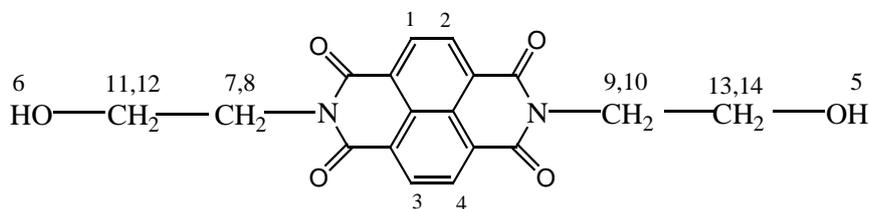
### Bisimida NB2

En un matraz redondo de 100 ml, equipado con un refrigerante en posición de reflujo, se adicionan 2.047 g (0.0076 mol) del dianhidrido, 1.6 ml (0.026 mol) de etanolamina y 40 ml de 1,4-dioxano. Se calentó la mezcla a ebullición durante 8 horas y se evaporó el disolvente hasta sequedad. Finalmente, el sólido se recristalizó en butanol; se filtro y se secó al vacío. Se obtuvieron 1.46 g (54 % de rendimiento) de agujas de color guinda con p.f. = 316 °C.

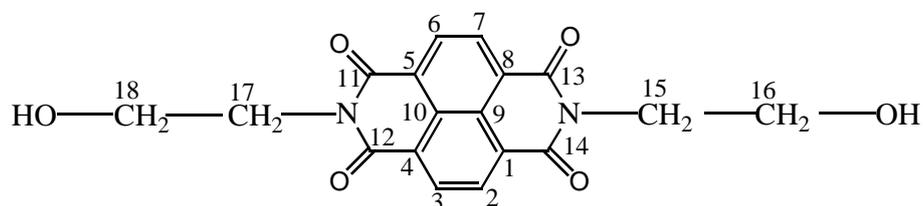
### Datos espectroscópicos del producto:

Se presentan las señales correspondientes al tipo de análisis espectroscópico y enseguida la estructura de la molécula con la numeración utilizada.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO; 300 MHz)  $\delta$  (ppm). 8.6 (s, 4H, H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>), 4.9 (t, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>), 4.1 (t, 4H, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>, H<sup>9</sup>, H<sup>10</sup>), 3.6 (c, 4H, H<sup>11</sup>, H<sup>12</sup>, H<sup>13</sup>, H<sup>14</sup>)



**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO; 75 MHz)  $\delta$  (ppm). 162.58 (C<sup>11</sup>, C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>, C<sup>14</sup>, 4 CO carbonilos), 130.27 (C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>, C<sup>6</sup>, C<sup>7</sup>, 4CH arom.), 126.96 y 126.18 (C<sup>1</sup>, C<sup>4</sup>, C<sup>5</sup>, C<sup>8</sup>, C<sup>9</sup>, C<sup>10</sup>, 6C cuat. arom.), 57.64 (CH<sub>2</sub> unido a O), 42.28 (CH<sub>2</sub> unido a N).



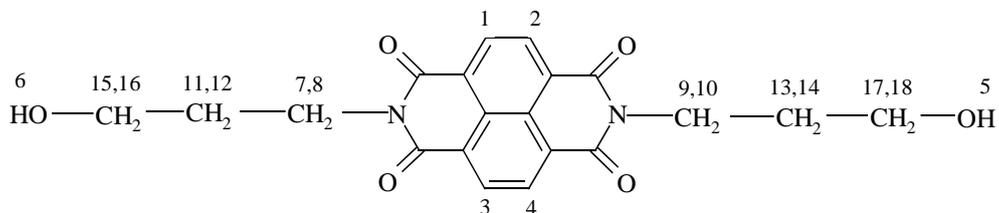
**P. M.** cal. para C<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>14</sub> = 354. Encontrado por EM: (M<sup>+</sup>)  $m/z$  = 354.

### **Bisimida NB3**

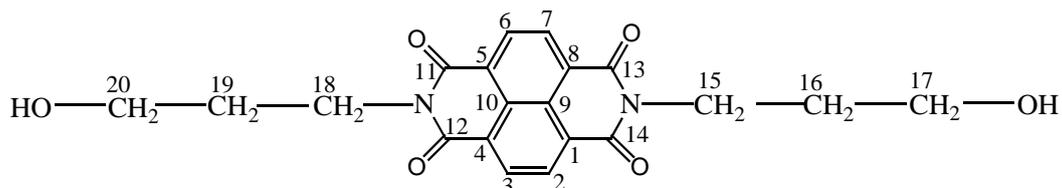
Se obtuvieron 1.27 g (34 %) de agujas brillantes de color rojo con p.f. = 276 °C.

#### **Datos espectroscópicos del producto:**

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO; 300 MHz)  $\delta$  (ppm). 8.6 (s, 4H, H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>), 4.5 (t, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>), 4.1 (t, 4H, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>, H<sup>9</sup>, H<sup>10</sup>), 3.5 (c, 4H, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup>, H<sup>18</sup>), 1.8 (q, 4H, H<sup>11</sup>, H<sup>12</sup>, H<sup>13</sup>, H<sup>14</sup>)



**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO; 75 MHz)  $\delta$  (ppm). 162.497 (  $\text{C}^{11}, \text{C}^{12}, \text{C}^{13}, \text{C}^{14}$ , 4CO carbonilos), 130.294 (C2,C3,C6,C7, 4CH arom.), 126.171 y 125.974 (C1, C4, C5, C8, C9,C10, 6 C cuat. arom.), 58.966 ( $\text{CH}_2$  unido a O), 38.05 ( $\text{CH}_2$  unido a N, C15,C18), 30.762 (C16,C19).



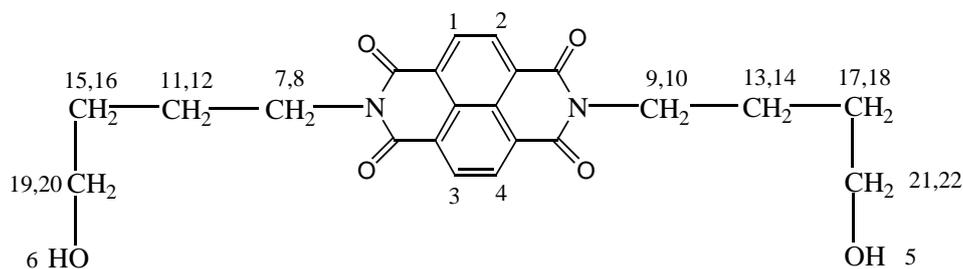
**P. M.** cal. para  $\text{C}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{H}_{18}$  = 382. Encontrado por EM: ( $\text{M}^+$ )  $m/z$  = 382.

### **Bisimida NB4**

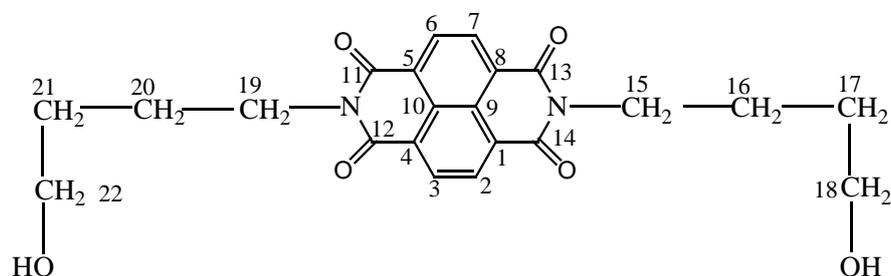
Se obtuvieron 1.21 g (60 %) de un sólido color rosa con p.f. = 221 °C.

#### **Datos espectroscópicos del producto:**

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO; 300 MHz)  $\delta$  (ppm). 8.6 (s, 4H,  $\text{H}^1, \text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^4$ ), 4.4 (t, 2H,  $\text{H}^5, \text{H}^6$ ), 4.07 (t, 4H,  $\text{H}^7, \text{H}^8, \text{H}^9, \text{H}^{10}$ ), 3.4 (c, 4H,  $\text{H}^{19}, \text{H}^{20}, \text{H}^{21}, \text{H}^{22}$ ), 1.7 (q, 4H,  $\text{H}^{11}, \text{H}^{12}, \text{H}^{13}, \text{H}^{14}$ ), 1.5 (q, 4H,  $\text{H}^{15}, \text{H}^{16}, \text{H}^{17}, \text{H}^{18}$ )



**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO; 75 MHz)  $\delta$  (ppm). 162.497 (  $\text{C}^{11}, \text{C}^{12}, \text{C}^{13}, \text{C}^{14}$ , 4 CO carbonilos), 130.355 (C2,C3,C6,C7, 4CH arom.), 126.156 (C1, C4, C5, C8, C9,C10, 6 C cuat. arom.), 60.411 ( $\text{CH}_2$  unido a O), 40.043 ( $\text{CH}_2$  unido a N, C15,C19), 30.018 (C17,C21), 24.268 (C16,C20).



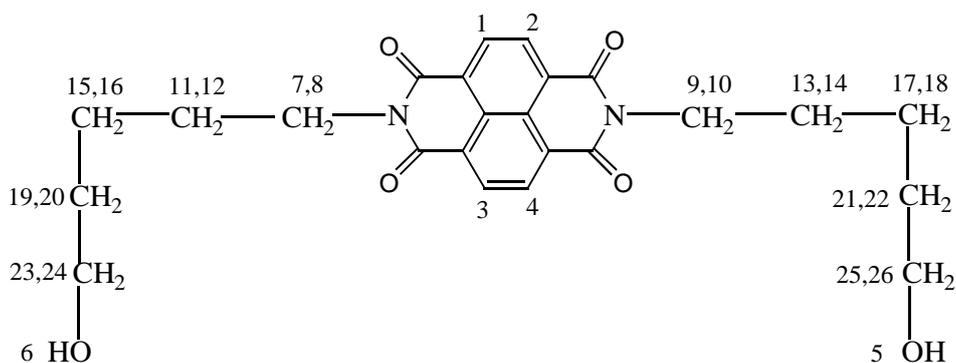
P. M. cal. para  $C_{22}N_2O_6H_{22} = 410$ . Encontrado por EM:  $(M^+)$   $m/z = 410$ .

### Bisimida NB5

Se obtuvieron 7.2 g (87.3 %) de hojuelas de color rojo, con p.f. = 204 °C.

#### Datos espectroscópicos del producto:

**RMN  $^1H$**  (DMSO; 300 MHz)  $\delta$  (ppm). 8.5 (s, 4H,  $H^1, H^2, H^3, H^4$ ), 4.4 (t, 2H,  $H^5, H^6$ ), 4.0 (t, 4H,  $H^7, H^8, H^9, H^{10}$ ), 3.4 (c, 4H,  $H^{23}, H^{24}, H^{25}, H^{26}$ ), 1.6 (q, 4H,  $H^{11}, H^{12}, H^{13}, H^{14}$ ), 1.4 (m, 8H,  $H^{15}, H^{16}, H^{17}, H^{18}, H^{19}, H^{20}, H^{21}, H^{22}$ )



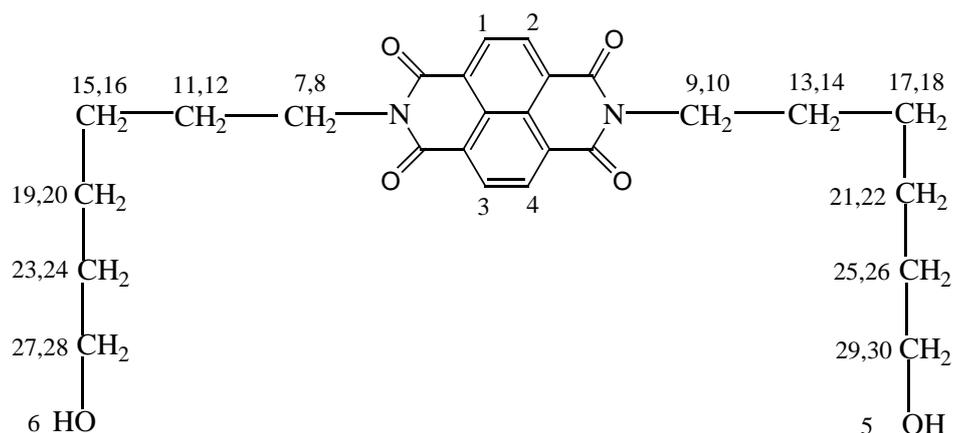
P. M. cal. para  $C_{24}N_2O_6H_{26} = 438$ . Encontrado por EM:  $(M^+)$   $m/z = 438$ .

### Bisimida NB6

Se obtuvieron 3.25 g (91.5 %) de hojuelas de color rosa, con p.f. = 209 °C.

**Datos espectroscópicos del producto:**

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO; 300 MHz)  $\delta$  (ppm). 8.49 (s, 4H, H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>), 4.2 (t, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>), 3.9 (t, 4H, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>, H<sup>9</sup>, H<sup>10</sup>), 3.3 (c, 4H, H<sup>27</sup>, H<sup>28</sup>, H<sup>29</sup>, H<sup>30</sup>), 1.6 (q, 4H, H<sup>11</sup>, H<sup>12</sup>, H<sup>13</sup>, H<sup>14</sup>), 1.3 (m, 8H, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup>, H<sup>18</sup>, H<sup>19</sup>, H<sup>20</sup>, H<sup>21</sup>, H<sup>22</sup>, H<sup>23</sup>, H<sup>24</sup>, H<sup>25</sup>, H<sup>26</sup>)



**P. M.** cal. para  $\text{C}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\text{H}_{30}$  = 466. Encontrado por EM: ( $\text{M}^+$ )  $m/z$  = 466.

En la síntesis de lactamaimidas se ensayaron el método clásico y la modificación al proceso, apoyado en los estudios teóricos. Todas se preparan con el mismo procedimiento y se describe a continuación para la lactamaimida NL6.

**MÉTODO 1**

Procedimiento clásico de obtención de las lactamaimidas [2]

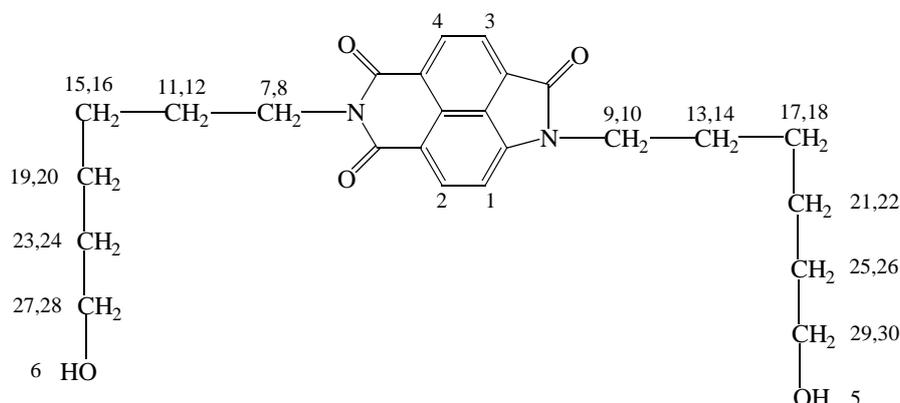
**Lactamaimida NL6**

En un matraz redondo de 250 ml, equipado con un refrigerante en posición de reflujo, se adicionaron 3.018 g (0.0065 mol) de la bisimida NB6 y 45 ml de DMSO; ésta solución se agito hasta la disolución de la bisimida y enseguida se adicionó una solución de 10.5 g (0.18 mol) de KOH en 60 ml de metanol. Se mantuvo la agitación y se calentó a reflujo durante 24 horas. Durante este tiempo la solución cambio de un color verde a un color rojo intenso. Se dejó enfriar y se precipitó en una solución de 100 ml HCl en 200 ml

de agua. Se guardó en el refrigerador durante toda la noche y al día siguiente se filtró el sólido y se lavó con 250 ml de agua destilada. Se secó al vacío durante 2 días. El sólido se colocó en un matraz de 250 ml y se disolvió en 100 ml de etanol y 15 ml de HCl concentrado, calentando a reflujo durante 2 horas. Después de éste tiempo se reduce a  $\frac{1}{4}$  de su volumen y el producto se purificó por cromatografía en columna, utilizando cloroformo como eluyente. Se obtuvieron 2.83 g (33.5 %) de un sólido color naranja, con p.f. = 135 °C.

### Datos espectroscópicos del producto:

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO; 300 MHz)  $\delta$  (ppm). 8.3 (d, 1H, H<sup>4</sup>), 8.2 (d, 1H, H<sup>2</sup>), 8.1 (d, 1H, H<sup>3</sup>), 7.3 (d, 1H, H<sup>1</sup>), 3.9 (t, 2H, H<sup>9</sup>, H<sup>10</sup>), 3.8 (t, 2H, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>), 3.4 (c, 6H, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>, H<sup>27</sup>, H<sup>28</sup>, H<sup>29</sup>, H<sup>30</sup>), 1.7 (m, 2H, H<sup>11</sup>, H<sup>12</sup>), 1.6 (m, 2H, H<sup>13</sup>, H<sup>14</sup>), 1.3 (m, 12H, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup>, H<sup>18</sup>, H<sup>19</sup>, H<sup>20</sup>, H<sup>21</sup>, H<sup>22</sup>, H<sup>23</sup>, H<sup>24</sup>, H<sup>25</sup>, H<sup>26</sup>)



**P. M.** cal. para  $\text{C}_{25}\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_{30}$  = 438. Encontrado por EM: ( $\text{M}^+$ )  $m/z$  = 438.

### MÉTODO 2

El siguiente procedimiento experimental describe la síntesis de la lactamaimida con la modificación del proceso, que incluye el flujo constante de oxígeno durante el tiempo de reacción. Este desarrollo aumentó notablemente el rendimiento obtenido del producto.

### **Lactamaimida NL6**

En un matraz redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un refrigerante en posición de reflujo con una entrada y salida para el flujo de oxígeno, se agregaron 2.046 g (0.0044 mol) de NB6 y 45 ml de DMSO, agitando hasta disolución total y entonces se adiciono una solución de 10.8 g (0.19 mol) de KOH en 65 ml de metanol. Se calentó a reflujo y se mantuvo constante un pequeño flujo de oxígeno, durante 18 horas. Al día siguiente la disolución homogénea era de color rojo intenso, la cual se dejó enfriar y se precipitó con una solución de 200 ml de agua y 80 ml de HCl concentrado. Se guardó en el refrigerador por 4 horas, se filtró y lavó con 200 ml de agua. Este sólido se seco en el desecador a vacío durante 1 día, después de lo cual, se colocó en un matraz redondo de 250 ml y se disueltió en una solución de 100 ml de etanol y 15 ml de HCl concentrado, calentando a reflujo durante 2 horas. Transcurrido el tiempo, se reduce el disolvente a  $\frac{1}{4}$  de su volumen y la solución se precipitó en 50 ml de agua destilada. El sólido obtenido, se filtró y lavó con agua, hasta obtener un pH neutro. Finalmente se obtuvieron 1.87 g (97.24 %) de un sólido color naranja cuyo p. f. = 135 °C.

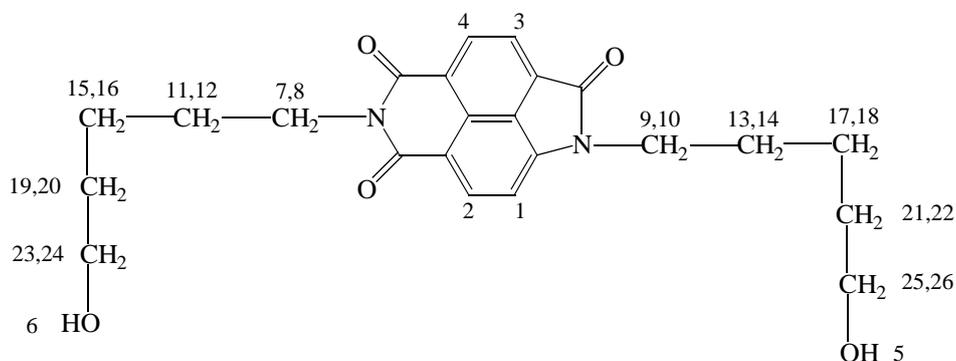
Los datos espectroscópicos son los reportados en el método 1, en la página anterior.

### **Lactamaimida NL5**

Se obtuvieron 3.917 g (89.5 %) de un sólido naranja brillante cuyo p. f. = 148 °C.

#### **Datos espectroscópicos del producto:**

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO; 300 MHz)  $\delta$  (ppm). 8.3 (d, 1H, H<sup>4</sup>), 8.2 (d, 1H, H<sup>2</sup>), 8.1 (d, 1H, H<sup>3</sup>), 7.3 (d, 1H, H<sup>1</sup>), 4.3 (t, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>), 3.9 (t, 2H, H<sup>9</sup>, H<sup>10</sup>), 3.8 (t, 2H, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>), 3.4 (m, 4H, H<sup>23</sup>, H<sup>24</sup>, H<sup>25</sup>, H<sup>26</sup>), 1.7 (q, 2H, H<sup>13</sup>, H<sup>14</sup>), 1.6 (q, 2H, H<sup>11</sup>, H<sup>12</sup>), 1.5 (m, 4H, H<sup>19</sup>, H<sup>20</sup>, H<sup>21</sup>, H<sup>22</sup>), 1.3 (m, 4H, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup>, H<sup>18</sup>)



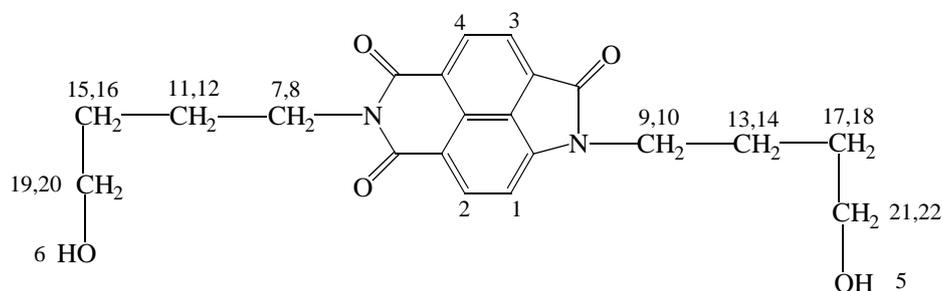
**P. M.** cal. para  $C_{23}N_2O_5H_{26} = 410$ . Encontrado por EM:  $(M^+)$   $m/z = 410$ .

### Lactamaimida NL4

Se obtuvieron 1.098 g (59.78 %) de un sólido naranja brillante cuyo p. f. = 145 °C.

#### Datos espectroscópicos del producto:

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO; 300 MHz)  $\delta$  (ppm). 8.3 (d, 1H, H<sup>4</sup>), 8.2 (d, 1H, H<sup>2</sup>), 8.1 (d, 1H, H<sup>3</sup>), 7.3 (d, 1H, H<sup>1</sup>), 4.0 (t, 2H, H<sup>9</sup>, H<sup>10</sup>), 3.8 (t, 2H, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>), 3.4 (t, 6H, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>, H<sup>19</sup>, H<sup>20</sup>, H<sup>21</sup>, H<sup>22</sup>), 1.7 (q, 2H, H<sup>11</sup>, H<sup>12</sup>), 1.6 (q, 2H, H<sup>13</sup>, H<sup>14</sup>), 1.5 (q, 4H, H<sup>15</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup>, H<sup>18</sup>)



**P. M.** cal. para  $C_{21}N_2O_5H_{22} = 382$ . Encontrado por EM:  $(M^+)$   $m/z = 382$ .

## SÍNTESIS DE LOS MACROCICLOS

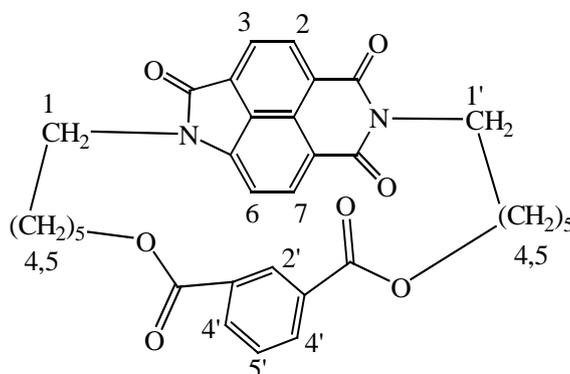
La síntesis de todos los macrociclos se llevó a cabo bajo las mismas condiciones y el procedimiento para el macrociclo C3DA es descrito a continuación.

### Macrociclo C3DA

En un matraz redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una entrada y salida para flujo de nitrógeno y, un embudo de adición de 50 ml donde se colocaron 0.822 g (0.004 mol) del dicloruro de 2,2- dicarboxibifenilo disueltos en 35 ml de 1,2- diclorobenceno. En el matraz se adicionaron 100 ml de 1,2-diclorobenceno, calentando hasta llegar a ebullición. A continuación se agregó poco a poco 1.178 g (0.0027 mol) de lactamaimida NL6 con ayuda de una espátula, agregando 1 ml de la solución del dicloruro con ayuda de un gotero. La reacción se sigue por cromatografía en capa fina por un periodo de 18 horas. Al finalizar la adición, se destiló el exceso de disolvente hasta reducir su volumen a 5 ml. Se purificó el producto por cromatografía en columna, empleando cloroformo como eluyente. Se obtuvieron 1.264 g (26.05 %) de un sólido rojo con p. f. = 169°C.

### Datos espectroscópicos del producto:

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO; 300 MHz)  $\delta$  (ppm). 6.9 (d, 1H, H<sup>2</sup>), 8.5 (d, 1H, H<sup>6</sup>), 8.4 (d, 1H, H<sup>2'</sup>), 8.1 (m, 4H, H<sup>3</sup>, H<sup>7</sup>, 2H<sup>4'</sup>), 7.4 (m, 1H, H<sup>5</sup>); 4.2 (m, 1H, H<sup>1</sup>); 3.9 (m, 1H, H<sup>1'</sup>); 1.2 y 1.6 (m, 10H, H<sup>4,5</sup>).



**P. M.** cal. para C<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>32</sub> = 568. Encontrado por EM: (M<sup>+</sup>) *m/z* = 568

## SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS

La síntesis de los polímeros se lleva a cabo bajo las mismas condiciones y el procedimiento general se describe a continuación. La cantidad de compuesto inicial (macrociclo) varía de 150 a 200 mg. Cuando fue posible se cortaron pequeñas películas obtenidas del molde, pero el tamaño de la película y su elasticidad no fueron suficientes para obtener el espesor necesario y realizar análisis posteriores.

## POLÍMERO

En un tubo de ensayo se adicionan de 150 a 200 mg del macrociclo seleccionado. Se calienta hasta los 180-200 °C en un baño de metal de Wood (descrito al inicio de esta sección). Una vez que ha fundido el material se agregan 2 mg de catalizador con una espátula y se conecta un tubo con flujo de nitrógeno empleando una pipeta pasteur. Se eleva la temperatura hasta los 239 °C y se mantiene durante 2:10 horas. Se enfría y el sólido obtenido se lava con 15 ml de acetona, para eliminar el monómero residual y posibles oligómeros. Finalmente se disuelve en cloroformo, se filtra y se seca al vacío.

Se sintetizaron 16 polímeros con los catalizadores  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{14}$ ,  $\text{MeOK}$  y  $\text{CH}_3\text{COOK}$ . En la mayoría de los casos, el polímero fue insoluble en cloroformo o en los siguientes medios: metanol, etanol, THF, DMSO, DMF, entre otros y no pudieron realizarse los análisis necesarios. La tabla 53 muestra un resumen de sus propiedades térmicas se en el capítulo 5.10.

# CAPITULO 5

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### ESTUDIOS TEÓRICOS

En la primera parte se presenta el estudio teórico del mecanismo de reacción para la formación de las lactamaimidas. Basados en los resultados, se propone una modificación al mecanismo de reacción y se demuestra en los resultados experimentales descritos en el capítulo 5.6.

La segunda parte presenta el modelado molecular de bisimidas con cadena alifática. Su aportación es la explicación de las posibles causas de la no reactividad cuando la cadena alifática en la bisimida es menor a 3 carbonos.

En una tercera parte se estudia la tensión de las moléculas macrocíclicas con unidades de bisimidas y lactamaimidas.

Finalmente, se presenta el análisis de la reacción de polimerización por medio de simulación molecular que permitieron elegir el tipo de catalizador iónico que se utilizó y que se demuestra en los resultados experimentales en el capítulo 5.10.

#### **Metodología Computacional utilizada en este trabajo:**

- Software: Paquete Gaussian 98

En el estudio del mecanismo de contracción de anillo:

- Modelo HF/3-21G. Optimización de geometrías
- Modelo B3PW91/6-31+G(d,p). Cálculo de energías de punto único y energías totales.
- Efecto del solvente usando el modelo continuo de isodensidad PCM, con DMSO-Metanol como disolvente con una constante dieléctrica de 40
- Modelo B3LYP/6-31+G(d). Optimización de geometría de la molécula modelo **M**.

En el estudio del comportamiento inusual de bisimidaz:

- Modelo HF/6-31+G. Optimización de geometrías en el vacío.
- Modelo HF/6-31+G. Optimización de geometrías, con el modelo continuo de Onsager.
- Modelo B3LYP/6-31+G(d), con el modelo continuo de Onsager. Energías de punto único.
- Efecto del solvente usando el modelo continuo de Onsager, con DMSO-Metanol como disolvente, con una constante dieléctrica de 40.

En el estudio de tensión en los macrociclos

- Para estimar la tensión del macrociclo, se usó la técnica de la reacción isodésmica.
- Modelo HF/3-21G. Optimización de geometrías
- Modelo B3LYP/6-311+G(d,p). Energías de punto único

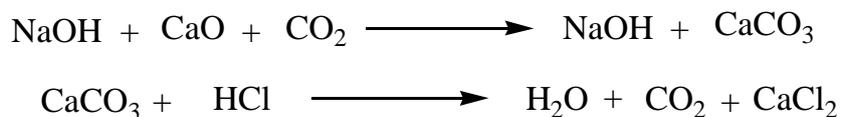
En el estudio de polimerización de los macrociclos

- Modelo PM3. Optimización de geometrías
- Modelo HF/3-21G. Optimización de geometrías
- Modelo B3LYP/6-31G. Energías

## 5.1 Mecanismos de reacción de contracción de anillo.

En el capítulo 2.1, se describe la reacción de contracción de anillo en bisimidaz naftalénicas, que da origen a la lactamaimida. Este estudio tiene el fin de encontrar el camino más viable para esta reacción, que ayude a comprender su formación, lo que no ha sido vislumbrado hasta el momento.

En el mecanismo propuesto por Langhals (el primero en describir esta reacción, ver sección 2.1), se plantea una descarboxilación, con el consiguiente desprendimiento de CO<sub>2</sub> y la formación de una especie hidroaromática. El procedimiento que realizó el autor <sup>[2]</sup> para cuantificar la cantidad estequiométrica de CO<sub>2</sub> generado durante la reacción, fue absorberlo en una mezcla de NaOH y CaO, acidificando con HCl y purificó los productos gaseosos con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las reacciones se muestran a continuación.



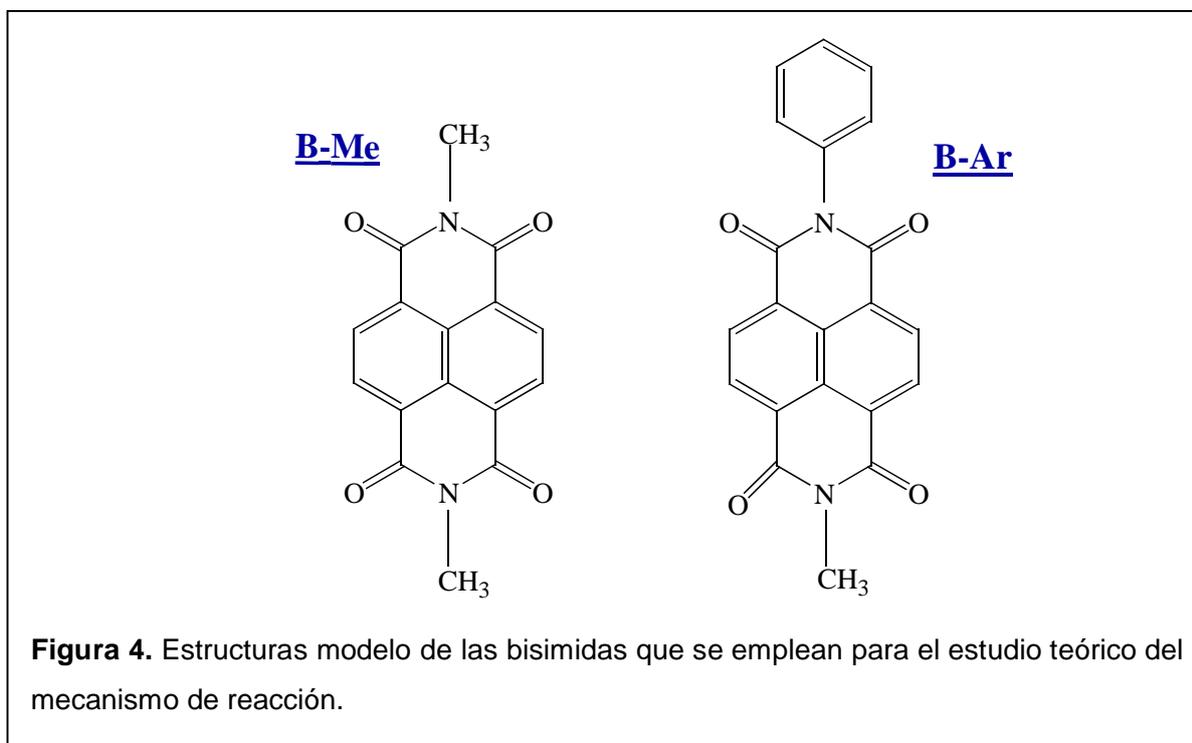
Antes de iniciar el estudio teórico, se realizó un experimento para determinar si efectivamente se desprendía  $\text{CO}_2$  de la reacción. Para lo cual, se llevó a cabo el siguiente procedimiento: se agregaron la bisimida NB6, DMSO y KOH en metanol en un matraz redondo de tres bocas, con un refrigerante en posición de reflujo y una atmósfera inerte. La salida burbujea en una solución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , donde precipita el carbonato de bario que es insoluble en agua. Esta solución se compara con un estándar, donde se ha burbujeado  $\text{CO}_2$ . El producto se analiza por espectroscopia de infrarrojo; de esta forma se determina que evidentemente hay desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , por lo cual, concluimos que hay una descarboxilación, como fue descrito por Langhals<sup>[2,3]</sup>.

Una vez corroborado este hecho experimental, iniciamos el estudio teórico del mecanismo, tomando en cuenta los siguientes puntos:

- \* Se tomo como base el mecanismo propuesto por Langhals, ver capítulo 2.1.
- \* Existen dos reacciones paralelas: a) la hidrólisis y b) la contracción de anillo.
- \* La contracción del anillo se favorece sobre la hidrólisis cuando el disolvente es metanol.
- \* La contracción de anillo se favorece con sustituyentes aromáticos.

Para poder explicar la diferencia entre los sustituyentes alifáticos y aromáticos en la reacción, usamos dos diferentes bisimidias como modelos: la estructura identificada como B-Ar para considerar a los sustituyentes aromáticos y B-Me para indicar que se tienen sustituyentes alifáticos (figura 4).

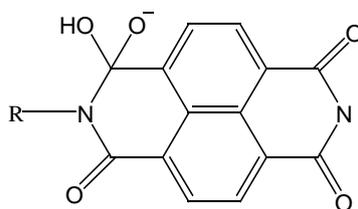
Para la comparación se eligió cambiar sólo uno de los sustituyentes de la bisimida y tener la misma referencia en estructura electrónica. En **B-Me** ambos grupos son metilos y la contracción de anillo se puede dar en cualquiera de las imidas, sin distinción. En **B-Ar**, un sustituyente es fenilo y el otro es un metilo, lo que permite estudiar la preferencia de contracción de anillo en la imida en función del sustituyente en el nitrógeno.



El mecanismo de reacción se estudió empleando simulación molecular, con los programas que se encuentran en el paquete Gaussian 98 <sup>[69]</sup>, con las siguientes características:

1. Los cálculos se llevaron a cabo empleando B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G. Todas las geometrías fueron optimizadas a nivel HF/3-21G (ver sección 3.2).
2. Cada punto estacionario fue caracterizado por el cálculo de frecuencias, para asegurar que había sido localizado un mínimo local o un estado de transición (ver capítulo 3).
3. Las energías de punto cero fueron ajustadas por un factor de 0.9409 <sup>[70]</sup> y usadas para corregir las energías totales.
4. Los cálculos de energía de punto único, fueron corridas usando B3PW91/6-31 + G (d,p)// HF/3-21G.
5. Las energías de solvatación fueron calculadas con el modelo B3PW91/6-31 +G(d,p) usando el modelo continuo de isodensidad polarizada de Tomasi (PCM) <sup>[71]</sup>. Para modelar la mezcla de reacción, MeOH y DMSO, se emplea una constante dieléctrica de 40.

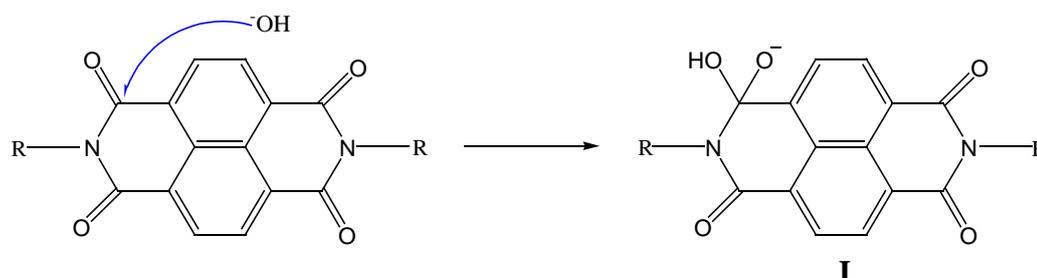
6. Se usó una base dependiente del tiempo B3LYP/6-31 + G(d,p) para simular el espectro de absorción UV-vis de los intermediarios reactivos. Se encontró que este método reproduce muy bien la absorción máxima de lactamaimidas sustituidas [8].
7. Para justificar la validez de este en la optimización de la geometría, la molécula modelo **M** (figura 5) fue minimizada con el modelo B3LYP/6-31 + G(d) y los resultados se compararon con los obtenidos con la base HF/3-21G. Todas las longitudes y ángulos de enlace se reprodujeron dentro del intervalo de 0.02 Å y 2 Å respectivamente.



**Figura 5.** Estructura modelo **M**, optimizada con dos métodos diferentes

### 5.1.1 Formación del intermediario tetraédrico

De acuerdo con el mecanismo propuesto (ver sección 2.1), cuando una bisimida naftalénica reacciona con una base fuerte y un alcohol hay dos reacciones en competencia, la hidrólisis y la contracción del anillo. En ambos casos, el mecanismo se inicia con el ataque del grupo  $\text{OH}^-$  sobre uno de los carbonilos generando un intermediario tetraédrico, estructura **I**, esquema 15.

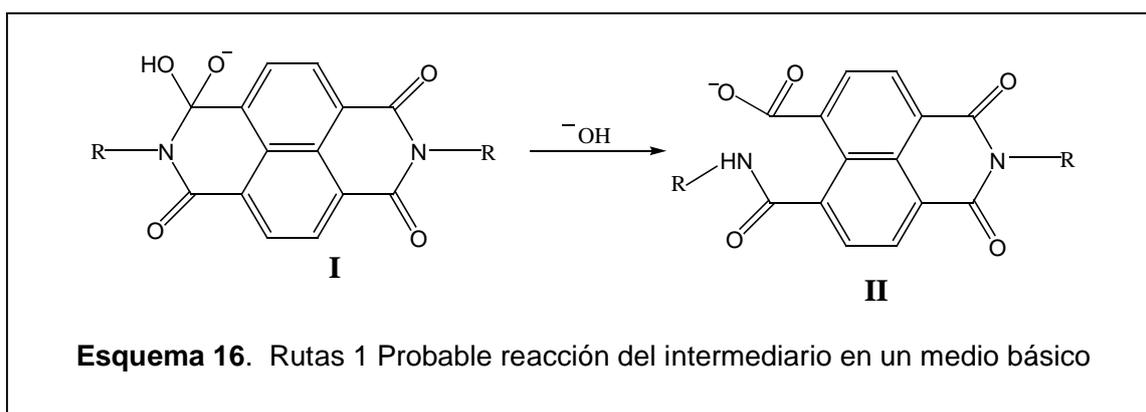


**Esquema 15.** Formación del intermediario tetraédrico

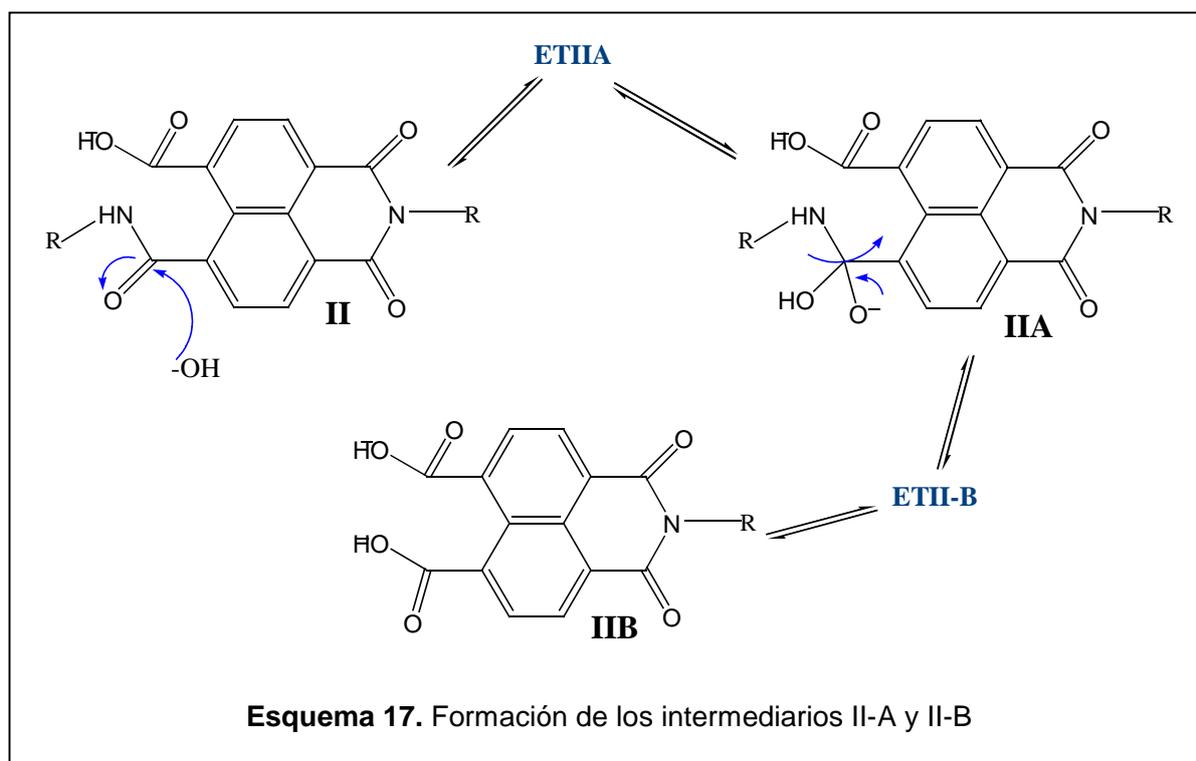
Después de la formación de este intermediario, se pueden llevar a cabo dos rutas posibles. A continuación analizamos cada ruta de reacción con los resultados del estudio teórico, para predecir el camino más probable.

### 5.1.2 RUTA 1, Hidrólisis

Después de la formación del intermediario tetraédrico, el siguiente paso en el mecanismo es la regeneración del doble enlace C-O y apertura del anillo de imida con rompimiento del enlace C-N (estructura **II**, esquema 16).



El ataque del grupo  $\text{OH}^-$  sobre el carbonilo del intermediario tetraédrico origina la especie **IIA**, que después de regenerar el doble enlace C-O con la consecuente salida del grupo NH-R genera el intermediario **II-B** (esquema 17).



Estos pasos se simulan y los resultados del estudio teórico se muestran en la tabla 2. Podemos derivar las siguientes observaciones de los valores en la fase gas: la formación de **II** es un proceso favorecido termodinámicamente, ya que la estructura **II-Me** tiene un  $\Delta E$  de  $-6.0$  kcal/mol y cuando el sustituyente es aromático, **II-Ar** tiene un  $\Delta E$  de  $-14.2$  kcal/mol. Cinéticamente se favorece la estructura **II-Ar** sobre la estructura **II-Me**, ya que la energía de activación es de  $E_a = 6.6$  kcal/mol.

Comparando el medio de reacción, DMSO-metanol y terbutanol, los valores son similares y no hay una preferencia del disolvente sobre la formación de las estructuras **II-Ar** y **II-Me**.

**Tabla 2.** Cálculo de energías de reacción en la fase gas y en solución en II, IIA y IIB.

REACCIÓN	$\Delta E$ , <sup>a)</sup>	$\Delta E$ <sup>a)</sup>	$\Delta E$ <sup>a)</sup>	$E_a$ , <sup>b)</sup>	$E_a$ , <sup>b)</sup>	$E_a$ , <sup>b)</sup>
	Fase gas	MeOH-DMSO	tert-BuOH	Fase gas	MeOH-DMSO	tert-BuOH
<b>I <math>\rightleftharpoons</math> II-Me</b>	<b>-6.0</b>	-9.1	-8.6	<b>13.3</b>	<b>15.1</b>	15.4
<b>II Me + <math>^-OH \rightleftharpoons</math> IIA-Me</b>	36.5	9.6	13.9	<b>47.8</b>	24.7	28.2
<b>IIA-Me <math>\rightleftharpoons</math> IIB-Me + MeNH<sub>2</sub></b>	<b>-19.4</b>	-44.4	-39.9	<b>24.1</b>	28.7	27.0
<b>I Ar <math>\rightleftharpoons</math> II-Ar</b>	<b>-14.2</b>	-9.1	-10.8	<b>2.0</b>	<b>6.6</b>	5.4
<b>II Ar + <math>^-OH \rightleftharpoons</math> IIA-Ar</b>	<b>21.8</b>	12.4	13.6	<b>38.2</b>	19.0	21.8
<b>IIA-Ar <math>\rightleftharpoons</math> IIB-Ar + ArNH<sub>2</sub></b>	<b>-8.1</b>	-56.9	-48.1	<b>2.2</b>	4.4	3.9

a) Energía de reacción expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

b) Energía de activación expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/321G

Siguiendo con el análisis de los resultados teóricos en la fase gas, la formación de **IIA-Me** es un proceso endotérmico, ya que tiene un  $\Delta E$  de 36.5 kcal/mol y una energía de activación  $E_a = 47.8$  kcal/mol. La formación de **IIA-Ar** es también un proceso endotérmico pero sus valores son menores.

El último paso es la formación de la estructura **II-B**. Para **IIB-Me**, es un proceso exotérmico con un  $\Delta E$  de -19.4 kcal/mol y energía de activación de 24.1 kcal/mol. Por lo tanto, el paso determinante de la reacción es la formación de la especie **II-A**. Esto concuerda con los datos experimentales reportados para la hidrólisis de amidas [72,73].

En general, la secuencia de reacciones cuando se tiene un sustituyente aromático, de **I-Ar a IIB-Ar**, presentan energías de activación más bajas que aquellas estimadas para la misma secuencia de reacciones cuando el sustituyente es alifático. Por lo tanto, *la hidrólisis es más favorecida* cuando el sustituyente es aromático que cuando es alifático. Una contribución puede deberse a que ArNH<sub>2</sub> es un mejor grupo saliente que MeNH<sub>2</sub>.

Adicionalmente en este estudio, se calcularon las energías de solvatación de los intermediarios en el medio de reacción, para analizar la influencia del sustituyente. Los resultados se muestran en la tabla 3.

La solvatación del intermediario **II-Ar** es menos exotérmica (S-1= -52.6 kcal/mol) que la de **II-Me** (S-1= -56.0 kcal/mol). Analizando la secuencia de reacciones, de **I-Ar** a **IIA-Ar** tienen valores más positivos que la secuencia para **I-Me** a **IIA-Me**, por lo que se favorece la *hidrólisis* en las bisimidias alifáticas sobre las bisimidias con sustituyente aromático.

Cuando consideramos la influencia del disolvente, podemos observar que la solvatación da valores más positivos cuando el medio es terbutanol. Con estos resultados podemos predecir que en DMSO-MeOH se favorece la solvatación de los intermediarios.

**Tabla 3.** Energías calculadas del Punto Cero, Total y de Solvatación de los intermediarios de II, IIA y IIB.

MOLÉCULA	ZPE <sup>a)</sup> hartree	E+ZPE <sup>b)</sup> hartree	S-1 <sup>c)</sup> kcal/mol	S-2 <sup>d)</sup> kcal/mol
I-Me	0.253032	-1101.469998	-52.9	-45.3
<b>II-Me</b>	0.253330	-1101.479597	<b>-56.0</b>	<b>-47.9</b>
<b>ETIIA-Me</b>	0.262638	1177.162715	-169.2	-146.4
<b>IIA-Me</b>	0.265324	-1177.180677	<b>-173.0</b>	<b>-149.4</b>
<b>ETIIB-Me</b>	0.260970	-1177.142281	-168.4	-146.5
<b>IIB-Me</b>	0.197970	-1081.441412	<b>-194.4</b>	<b>-166.9</b>
I-Ar	0.306698	-1293.078606	-57.7	-48.2
<b>II-Ar</b>	0.308260	-1293.101321	<b>-52.6</b>	<b>-44.8</b>
<b>ETIIA-Ar</b>	0.317357	-1368.799659	<b>-161.9</b>	-140.1
<b>IIA-Ar</b>	0.3198938	-1368.8258	<b>-152.1</b>	<b>-131.9</b>
<b>ETIIB-Ar</b>	0.315548	1368.822312	-149.9	-

a). Energías de punto cero (ZPE), escaladas con el modelo teórico HF/3-21G. El factor de escala es 0.9409 <sup>[70]</sup>.

b) Energías totales corregidas ZPE con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

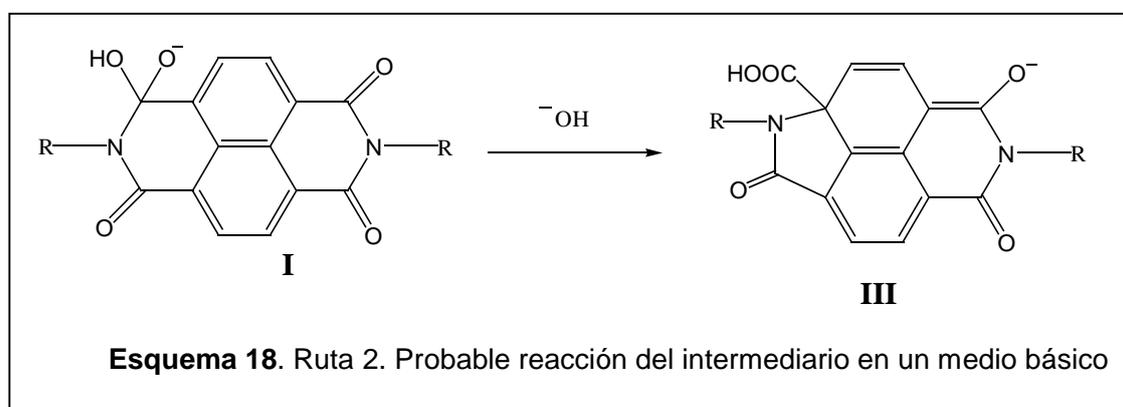
c) Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G, usando el modelo continuo de isodensidad polarizada de Tomasi (PCM) con una constante dieléctrica de 40.0 para una mezcla MeOH-DMSO.

d) Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G usando el modelo PCM de Tomasi con una constante dieléctrica de 7.0 para tert-BuOH.

A continuación analizaremos la ruta que lleva a la contracción del anillo de imida a lactama. Esta ruta propuesta esta basada en el mecanismo de reacción propuesto por Langhals <sup>[2]</sup> para la formación de las lactamaimidas.

### 5.1.3 RUTA 2, Contracción del anillo

Después de la formación del intermediario tetraédrico, el siguiente paso es la contracción del anillo de imida a lactama, por el ataque del nitrógeno al carbono del anillo aromático formando el intermediario **III**.



Los resultados del estudio teórico para esta reacción se muestran en la tabla siguiente.

**Tabla 4.** Cálculo de energías de reacción en la fase gas y en solución para las estructuras III-Me y III-Ar.

REACCIÓN	$\Delta E^a$ Fase gas	$\Delta E^a$ MeOH- DMSO	$\Delta E^a$ tert-BuOH	$E_a^{b)}$ Fase gas	$E_a^{b)}$ MeOH- DMSO	$E_a^{b)}$ tert-BuOH
I $\rightleftharpoons$ III-Me	0.9	4.1	3.6	21.0	21.2	21.1
I Ar $\rightleftharpoons$ III-Ar	-0.6	2.0	1.0	11.1	16.5	14.8

a) Energía de reacción expresada en kcal/mol. Calculada con con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

b) Energía de activación expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/321G

Analizando los resultados en la fase gas, podemos observar que la formación de **III-Me** es un proceso endotérmico con un valor  $\Delta E = 0.9$  kcal/mol y esta poco favorecida mientras la formación **III-Ar** es un proceso exotérmico, ligeramente favorecida con un valor de  $\Delta E = -0.6$  kcal/mol. Los valores de la energía de activación favorecen cinéticamente la formación de la estructura con sustituyente aromático **III-Ar** ( $E_a = 11.1$  kcal/mol). Cuando se toma en cuenta el efecto del disolvente, los valores no muestran un cambio en la tendencia anterior.

Para esta reacción se calcularon también las energías de solvatación y los resultados se muestran en la tabla 5. La energía de solvatación para **III-Ar** (S-1 = -55.1 kcal/mol) y **III-Me** (S-1 = -49.7 kcal/mol) indica que **III-Me** es menos estable que **III-Ar**. Lo cual está de acuerdo con los resultados, que favorecen la reacción cuando el sustituyente es aromático.

Cuando se considera el efecto del disolvente, los valores son más positivos pero se mantiene la preferencia hacia la estructura más solvatada, **III-Ar**. Para estos intermediarios, se favorece la solvatación en el medio DMSO-MeOH.

**Tabla 5.** Energías calculadas del Punto Cero, Total y de Solvatación de los intermediarios **III-Me** y **III-Ar**.

MOLÉCULA	ZPE <sup>a)</sup> hartree	E+ZPE <sup>b)</sup> hartree	S-1 <sup>c)</sup> kcal/mol	S-2 <sup>d)</sup> kcal/mol
<b>III-Me</b>	0.252635	-1101.468554	<b>-49.7</b>	<b>-42.6</b>
<b>III-Ar</b>	0.306430	-1293.079528	<b>-55.1</b>	<b>-46.6</b>

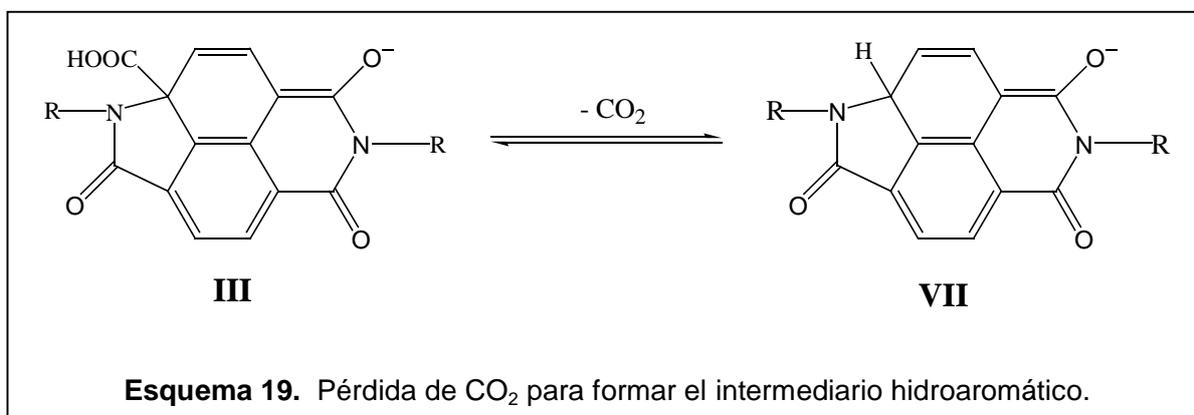
a). Energías de punto cero (ZPE), escaladas con el modelo teórico HF/3-21G. El factor de escala es 0.9409 <sup>[70]</sup>.

b). Energías totales corregidas ZPE con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

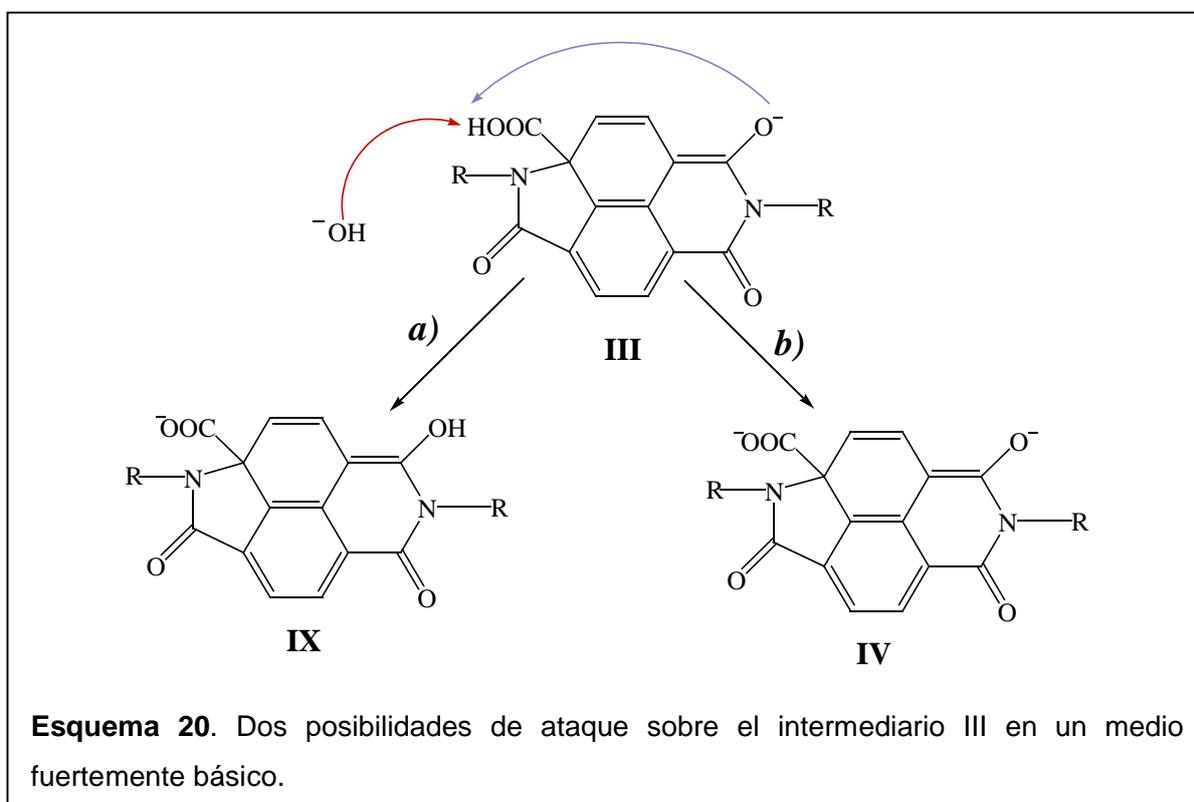
c). Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G, usando el modelo continuo de isodensidad polarizada de Tomasi (PCM) con una constante dieléctrica de 40.0 para una mezcla MeOH-DMSO.

d). Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G usando el modelo PCM de Tomasi con una constante dieléctrica de 7.0 para tert-BuOH.

Continuando con el estudio del mecanismo propuesto, los intermediarios **III-Me** y **III-Ar** se transforman en intermediarios hidroaromáticos **VII-Me** y **VII-Ar** mostrados en el esquema siguiente.

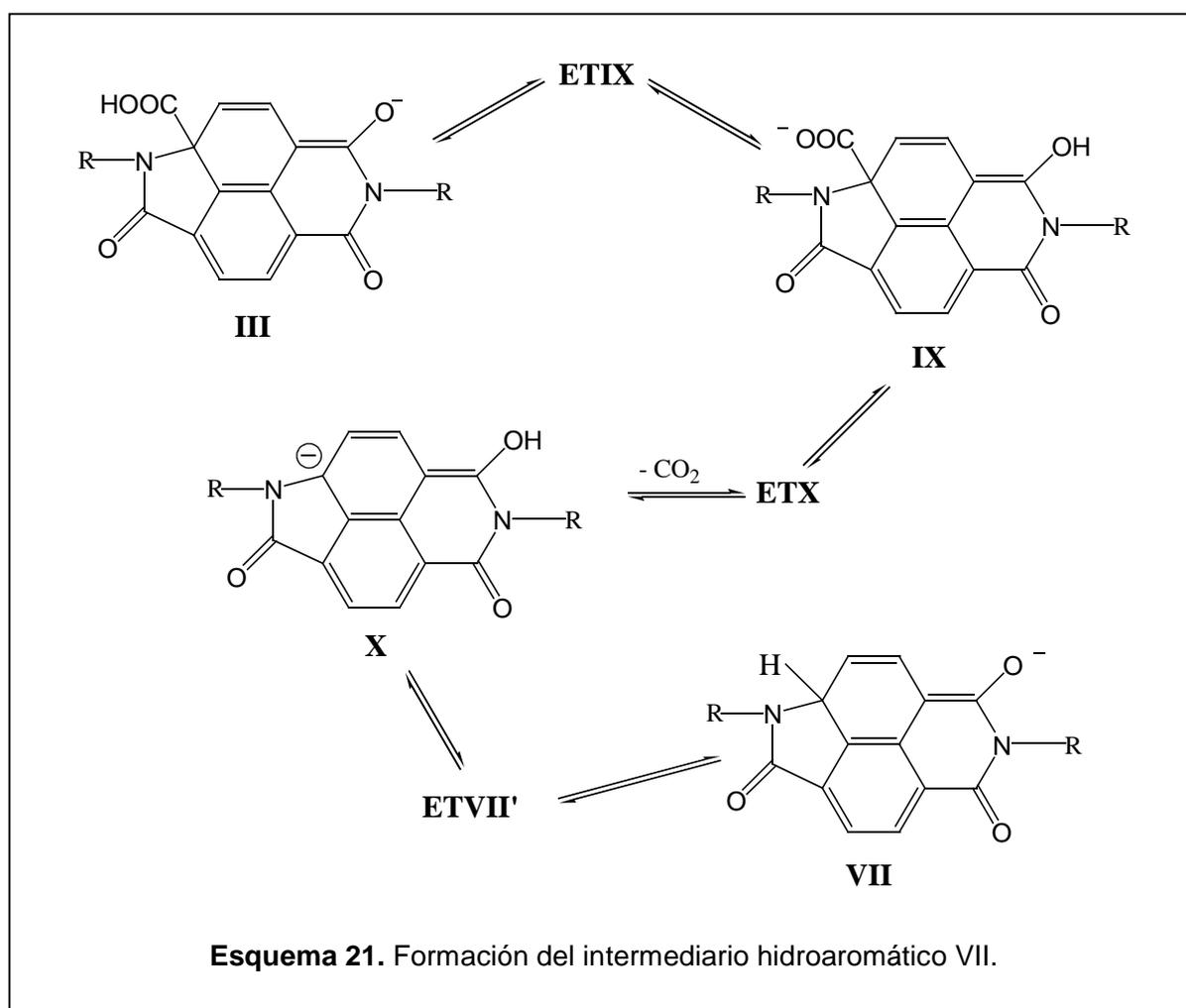


Esta reacción procede a través de la pérdida de  $\text{CO}_2$  y la transferencia de un protón intramolecular, generando un ión estabilizado por resonancia. Para este paso proponemos dos alternativas, considerando el medio fuertemente básico: **a)** transferencia de protón del grupo carboxilo al oxígeno del carbonilo de imida que lleva la carga negativa, para formar la especie **IX** y **b)** el medio sustrae el protón del ácido y genera la especie dianiónica **IV**, estabilizada por los anillos aromáticos.



### 5.1.4 Transferencia de protón intramolecular

Al analizar las distintas opciones proponemos la transferencia del protón del ácido carboxílico al oxígeno del carbonilo de imida formando la estructura **IX**. La posterior pérdida de  $\text{CO}_2$  genera una carga iónica sobre el carbono adyacente al nitrógeno de la lactama, estructura iónica **X** y, finalmente la transferencia de protón del oxígeno del grupo carbonilo de imida al carbanión produce la estructura iónica **VII**, intermediario hidroaromático precursor de la lactamaimida. Esta alternativa sigue el camino de **III**  $\rightleftharpoons$  **IX**  $\rightleftharpoons$  **X**  $\rightleftharpoons$  **VII**, mostrado en el esquema 21.



De acuerdo a los resultados del modelo teórico para la secuencia **IX**  $\rightleftharpoons$  **X**  $\rightleftharpoons$  **VII**, en la fase gas, el primer paso es endotérmico con el valor de  $\Delta E = 20.5$  kcal/mol y una energía de activación de 35.8 kcal/mol, por lo que no es poco probable que se realice. Aunque la formación de **X-Me** está favorecida termodinámicamente, el paso siguiente que implica la formación de la estructura **VII-Me** tiene un valor muy alto de  $E_a = 91.4$  kcal/mol. Con estos valores, podemos inferir que esta secuencia de pasos es poco probable de llevarse a cabo.

Cuando se toma en cuenta el efecto del disolvente la tendencia y valores son muy similares, lo que apoya la conclusión, de que esta serie de reacciones son poco viables.

**Tabla 6.** Resultados obtenidos del estudio de modelado molecular en la fase gas y en solución de las estructuras IX, X y VII.

REACCIÓN	$\Delta E^a$	$\Delta E^a$	$\Delta E^a$	$E_a^b$	$E_a^b$	$E_a^b$
	Fase gas	MeOH-DMSO	tert-BuOH	Fase gas	MeOH-DMSO	tert-BuOH
III-Me $\rightleftharpoons$ IX-Me	20.5	-4.0	2.0	35.8	36.4	35.8
IX-Me $\rightleftharpoons$ X-Me + CO <sub>2</sub>	-10.1	2.3	-2.0	-2.2	12.9	9.1
X-Me $\rightleftharpoons$ VII-Me	-15.2	-6.1	-8.4	91.4	98.4	96.9

a) Energía de reacción expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

b) Energía de activación expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G

Cuando se consideran los resultados del estudio teórico de solvatación (tabla 7), estos no afectan la conclusión anterior, debido a que los valores están entre -50 y -80 kcal/mol.. En general predicen que la solvatación de los intermediarios es pobre.

**Tabla 7.** Energías calculadas de punto cero, Total y de Solvatación de los intermediarios de III a VII.

MOLÉCULA	ZPE <sup>a)</sup> hartree	E+ZPE <sup>b)</sup> hartree	S-1 <sup>c)</sup> kcal/mol	S-2 <sup>d)</sup> kcal/mol
III-Me	0.252635	-1101.468554	<b>-49.7</b>	-42.6
ETIX-Me	0.247248	-1101.411533	-49.1	-42.6
IX-Me	0.251913	-1101.435752	<b>-74.2</b>	-61.1
ETX-Me	0.248711	-1101.439319	-59.1	-49.8
X-Me	0.236496	-912.949335	<b>-58.9</b>	-50.1
ETVII <sup>+</sup> -Me	0.230023	-912.803739	-51.9	-44.6
VII-Me	0.237790	-912.973552	-49.9	-43.3
III-Ar	0.306430	-1293.079528	<b>-55.1</b>	-46.6
ETVII-Ar	0.298369	-1180.316469	-160.8	-141.6
VII-Ar	0.291993	-1104.588332	<b>-56.7</b>	-48.1

a). Energías de punto cero (ZPE), escaladas con el modelo teórico HF/3-21G. El factor de escala es 0.9409 <sup>[70]</sup>.

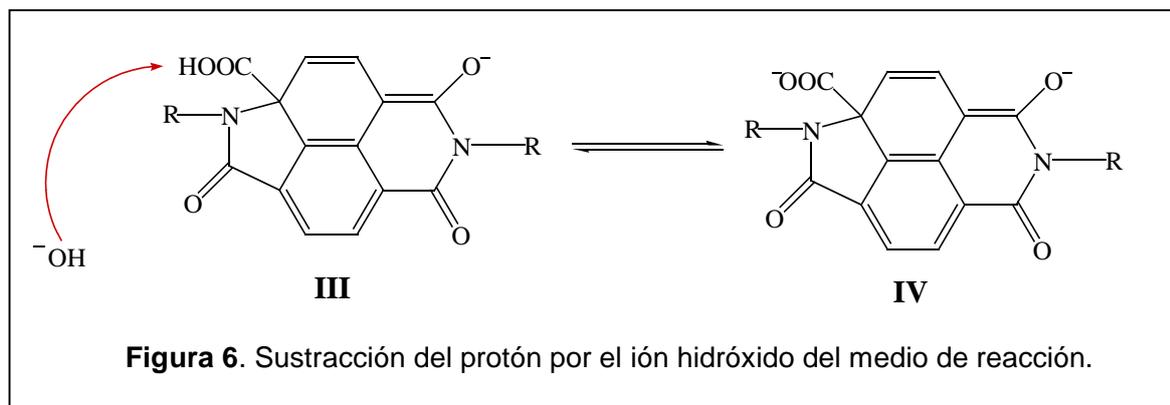
b). Energías totales corregidas ZPE con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

c). Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G, usando el modelo continuo de isodensidad polarizada de Tomasi (PCM) con una constante dieléctrica de 40.0 para una mezcla MeOH-DMSO.

d). Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G usando el modelo PCM de Tomasi con una constante dieléctrica de 7.0 para tert-BuOH.

### 5.1.5 Sustracción de protón por el medio

La otra alternativa fue **b)** donde el medio básico es capaz de sustraer el protón del ácido carboxílico **III**, generando la especie iónica **IV** mostrada en la siguiente figura.



Los resultados del estudio teórico se muestran en la tabla 8. La formación del intermediario **IV-Me** esta ligeramente favorecida aunque tiene un valor positivo de  $\Delta E = 0.8$  kcal/mol y **IV-Ar** es un proceso exotérmico, favorecido termodinámicamente con un valor de  $\Delta E = -0.7$  kcal/mol. Podemos concluir que estas reacciones procederán fácilmente. No se detectan energías de activación para estas transformaciones en el estudio teórico, lo que sugiere se trata de valores pequeños, que no pueden ser observados cuando se calculan con este modelo teórico.

Cuando se considera el efecto del disolvente se observa un cambio radical en la energía de la reacción. En DMSO-MeOH ambas reacciones son exotérmicas y estan favorecidas, con preferencia de la estructura **IV-Me** con sustituyente alifático. En tert-butanol se mantiene esta tendencia.

**Tabla 8.** Resultados obtenidos del estudio de modelado molecular en la fase gas y en solución de las estructuras IV

REACCIÓN	$\Delta E^a$ Fase gas	$\Delta E^a$ MeOH- DMSO	$\Delta E^a$ tert-BuOH	$E_a^{b)}$ Fase gas	$E_a^{b)}$ MeOH- DMSO	$E_a^{b)}$ tert-BuOH
III-Me + $^-\text{OH} \rightleftharpoons$ <b>IV-Me</b> + H <sub>2</sub> O	0.8	<b>-35.8</b>	-30.4	–	–	–
III-Ar + $^-\text{OH} \rightleftharpoons$ <b>IV-Ar</b> + H <sub>2</sub> O	-7.0	<b>-28.4</b>	-25.3	–	–	–

a) Energía de reacción expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

b) Energía de activación expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+ G(d,p)//HF/3-21G

La tabla 9, contiene los resultados del cálculo de energía total y de solvatación correspondiente a la especie **IV**. De los valores podemos observar que la especie **IV-Me** es ligeramente más estable, más solvatada ( $S-1 = -169.1$  kcal/mol) que la especie **IV-Ar** ( $S-1 = -159.3$  kcal/mol), lo que apoya los resultados discutidos del  $\Delta E$  en el párrafo anterior.

**Tabla 9.** Energías de punto cero, Total y de Solvatación de los intermediarios IV.

MOLÉCULA	ZPE <sup>a)</sup> hartree	E+ZPE <sup>b)</sup> hartree	S-1 <sup>c)</sup> kcal/mol	S-2 <sup>d)</sup> kcal/mol
<b>IV-Me</b>	0.239332	-1100.842595	<b>-169.1</b>	-146.6
<b>IV-Ar</b>	0.293736	-1292.466048	<b>-159.3</b>	-137.8

a). Energías de punto cero (ZPE), escaladas con el modelo teórico HF/3-21G. El factor de escala es 0.9409 <sup>[70]</sup>.

b) Energías totales corregidas ZPE con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

c) Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G, usando el modelo continuo de isodensidad polarizada de Tomasi (PCM) con una constante dieléctrica de 40.0 para una mezcla MeOH-DMSO.

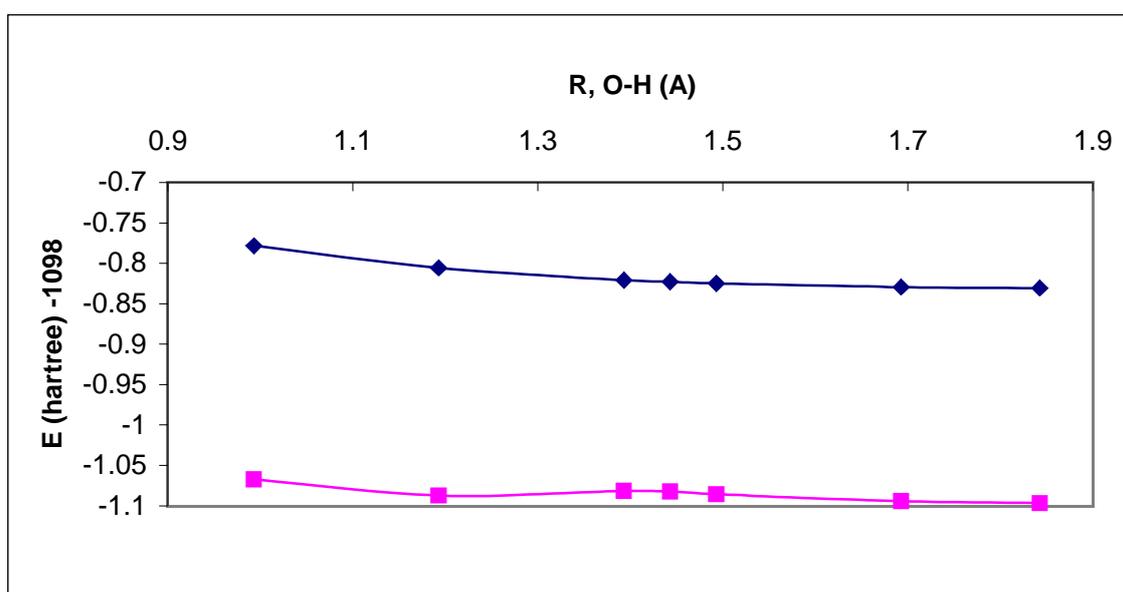
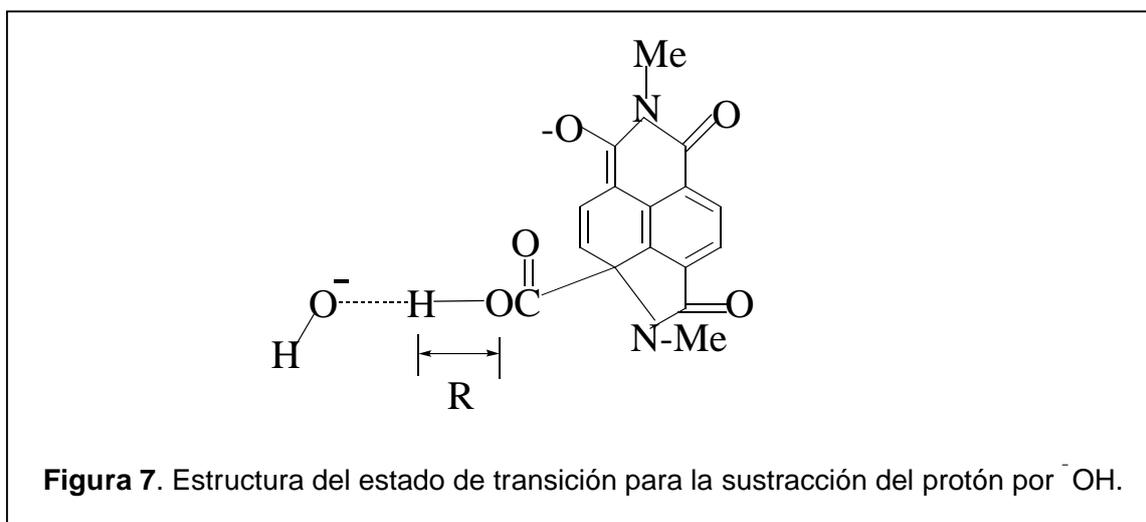
d) Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G usando el modelo PCM de Tomasi con una constante dieléctrica de 7.0 para tert-BuOH.

La comparación de resultados con la opción **a** (transferencia de protón), justifica la propuesta de que la formación de la especie **IV** es más probable comparada con la especie **IX**. Así que hasta el momento el mecanismo propuesto sigue la secuencia: **Bisimida ↔ estructura I ↔ estructura III ↔ estructura IV**.

Para evaluar si los resultados efectivamente indican que se tiene un valor mínimo, en la formación del intermediario **IV** donde no se detecta el valor de  $E_a$ , se hizo un barrido de la superficie de energía potencial (figura 8) para la reacción:



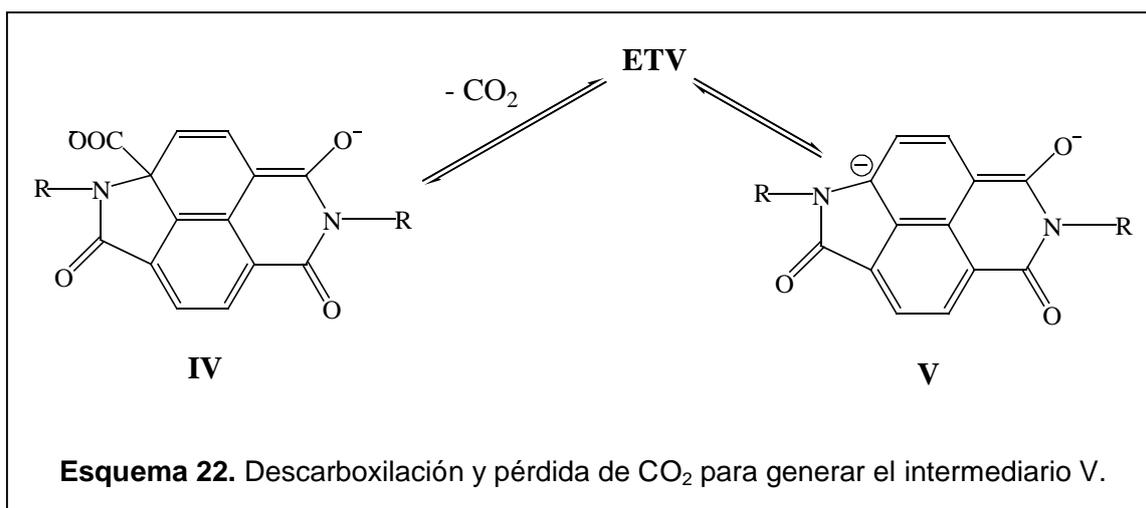
donde se observa que en la fase gas, la reacción procede sin que sea cuantificable la energía de activación, por el método teórico empleado. Pero si se toma en cuenta el medio de reacción DMSO-MeOH se puede encontrar una pequeña barrera de 3.4 kcal/mol (-1.075 hartree, ■) que aparece cuando la distancia es de 1.393 Å en el enlace COO-H, ilustrado en la estructura de la figura 7.



**Figura 8.** Barrido de la superficie de energía potencial para la sustracción del protón del intermediario III-Me por  $\text{OH}^-$  con el modelo teórico B-PW91/6-31G(d)//HF/3-21G.

◆ fase gas; ■ mezcla DMSO-MeOH (PCM).

Después de la formación de la estructura **IV**, el siguiente paso en el mecanismo es la descarboxilación y liberación de  $\text{CO}_2$ , que origina una molécula dianiónica con una carga negativa sobre el carbono adyacente al nitrógeno de la lactama, estructura **V** en el siguiente esquema, secuencia  $\text{IV} \rightleftharpoons \text{ETV} \rightleftharpoons \text{V}$ .



Los resultados del estudio teórico se plasman de la tabla 10. Para esta reacción en la fase gas, las  $E_a$  son ligeramente más pequeñas para la estructura con el sustituyente aromático **V-Ar** ( $E_a=4.1$  kcal/mol). Cuando se considera el efecto del disolvente las  $E_a$  muestran la misma preferencia.

En fase gas, las reacciones son poco favorables en ambos casos, ya que sus  $\Delta E$  son valores positivos pequeños, pero cuando se considera el efecto del disolvente se favorece termodinámicamente la formación de la estructura **V-Ar**, preferentemente cuando el medio es DMSO-MeOH ( $\Delta E= -4.2$  kcal/mol). Esto concuerda con las observaciones experimentales descritas en el capítulo 2.1, donde la reacción de contracción de anillo se propicia cuando el sustituyente es aromático y el medio es DMSO-MeOH.

**Tabla 10.** Parámetros termodinámicos obtenidos del estudio de modelado molecular para la estructura V.

REACCIÓN	$\Delta E$ , <sup>a)</sup>	$\Delta E$ <sup>a)</sup>	$\Delta E$ <sup>a)</sup>	$E_a$ , <sup>b)</sup>	$E_a$ , <sup>b)</sup>	$E_a$ , <sup>b)</sup>
	Fase gas	MeOH-DMSO	ter-BuOH	Fase gas	MeOH-DMSO	ter-BuOH
IV-Me $\rightleftharpoons$ V-Me+CO <sub>2</sub>	5.4	<b>6.8</b>	5.9	<b>6.7</b>	<b>15.7</b>	14.2
IV-Ar $\rightleftharpoons$ V-Ar+CO <sub>2</sub>	2.7	<b>-4.2</b>	-3.1	<b>4.1</b>	<b>5.8</b>	5.8

a) Energía de reacción expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

b) Energía de activación expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G

La razón de las postulados anteriores puede explicarse por 2 factores. El primero es que la molécula hidrofílica **IV-Me** (S-1=-169.1 kcal/mol) y el estado de transición **ETV-Me** (S-1=-160.1 kcal/mol) se solvatan más efectivamente que los intermediarios **IV-Ar** (S-1=-159 kcal/mol) y **ETV-Ar** (S-1= -157.6 kcal/mol), con sustituyente aromático. Los resultados se muestran en la tabla 11.

**Tabla 11.** Energías calculadas de Punto cero, Total y de Solvatación de los intermediarios IV y V.

MOLÉCULA	ZPE <sup>a)</sup> hartree	E+ZPE <sup>b)</sup> hartree	S-1 <sup>c)</sup> kcal/mol	S-2 <sup>d)</sup> kcal/mol
<b>IV-Me</b>	0.239332	-1100.842595	-169.1	-146.6
<b>ETV-Me</b>	<b>0.235916</b>	-1100.831978	<b>-160.1</b>	-139.1
<b>V-Me</b>	0.224256	-912.331447	-164.8	-143.8
<b>IV-Ar</b>	0.293736	-1292.466048	-159.3	-137.8
<b>ETV-Ar</b>	<b>0.290416</b>	-1292.459547	<b>-157.6</b>	-136.1
<b>V-Ar</b>	0.278656	-1103.959185	-163.3	-141.3

a). Energías de punto cero (ZPE), escaladas con el modelo teórico HF/3-21G. El factor de escala es 0.9409<sup>[70]</sup>.

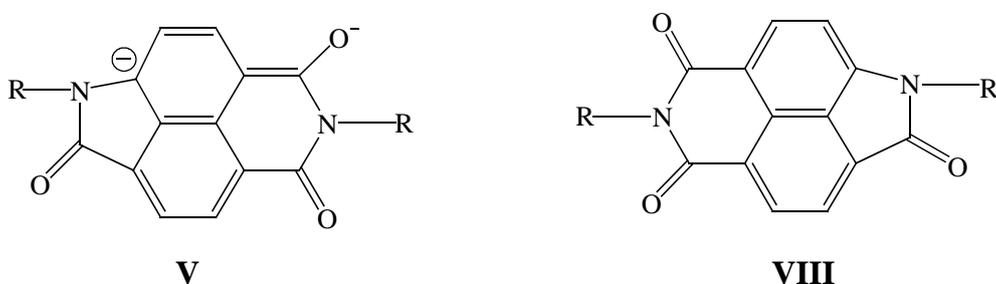
b) Energías totales corregidas ZPE con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

c) Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G, usando el modelo continuo de isodensidad polarizada de Tomasi (PCM) con una constante dieléctrica de 40.0 para una mezcla MeOH-DMSO.

d) Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G usando el modelo PCM de Tomasi con una constante dieléctrica de 7.0 para tert-BuOH.

El segundo factor es que los anillos bencénicos estabilizan el exceso de la carga negativa del dianión **V**, a juzgar por la significativa disminución en el ángulo diedro (figura 10) entre la lactamaimida y los planos de los anillos aromáticos en **V-Ar** ( $28.6^\circ$ ) comparada con la estructura de la lactamaimida sin carga; estructura **VIII-Ar** ( $52.3^\circ$ ).

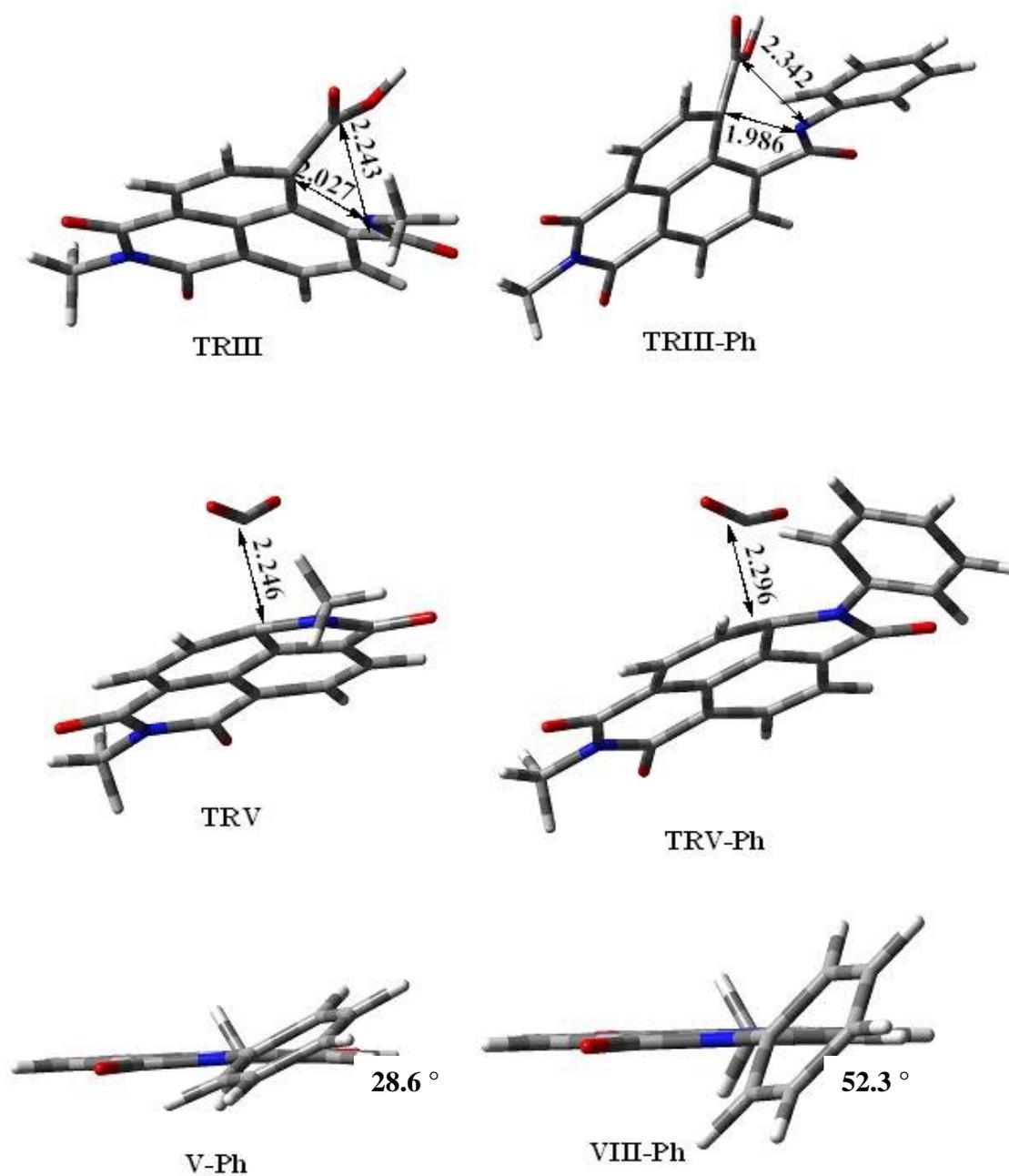
La comparación se realizó entre la estructura de una lactamaimida dianiónica, por el desplazamiento de la carga a través del sistema conjugado **V-Ar** y la estructura de la lactamaimida sin carga **VIII-Ar** (figura 9).



**Figura 9.** Comparación de las estructuras de lactamaimida con carga deslocalizada y sin carga.

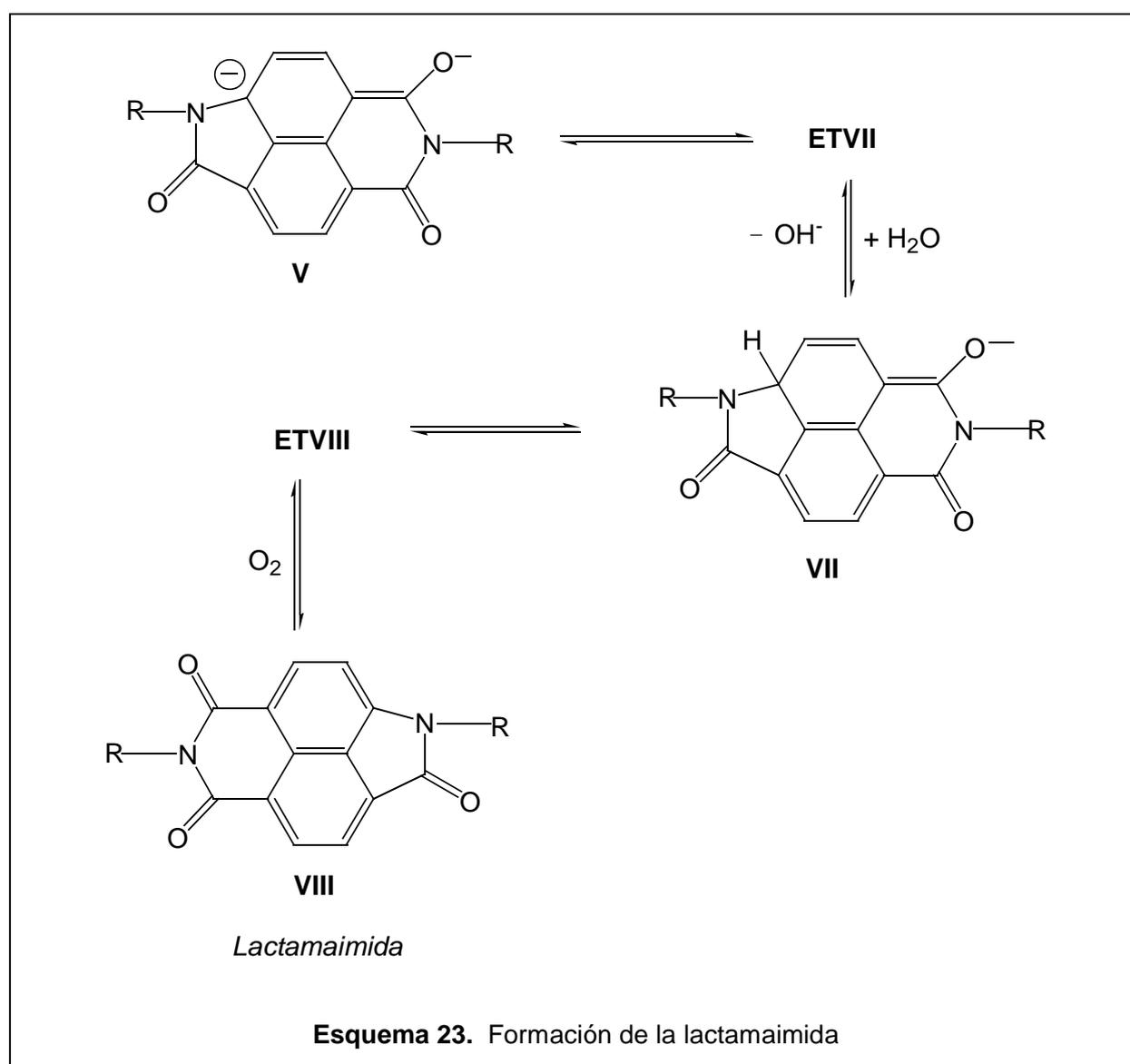
La hipótesis anterior se confirmó mediante el análisis de las cargas parciales en las moléculas **V-Ar** y **VIII-Ar**, ya que las cargas derivadas de Mulliken,  $ESP^-$  y  $NBO^-$  en el grupo fenilo del intermediario dianiónico **V-Ar** son más negativas por una diferencia de 0.17-0.28 e, en comparación con las cargas en el intermediario **VIII-Ar**. Ello sugiere que existe deslocalización de la carga negativa del dianión a través del grupo naftalénico, que ayuda a estabilizar a la molécula.

Además, en la molécula **V-Ar** el enlace N-Car es más corto por 0.05 Å, lo cual indica que hay contribución de la estructura de la quinona, lo cual está de acuerdo con la deslocalización de la densidad  $\pi$ -electrónica a través de los anillos aromáticos en los dianiones.



**Figura 10.** Geometrías del punto estacionario para algunos de los intermediarios de la reacción de contracción de anillo de bisimida a lactamaimida con las respectivas distancias interatómicas (Å)

Continuando con el estudio del mecanismo, el siguiente paso implica la siguiente transformación: **V**  $\rightarrow$  **VII** (esquema 23). Este planteamiento implica la sustracción de un protón de una molécula del disolvente (ya sea metanol o terbutanol) por parte de la molécula **V** para generar el intermediario hidroaromático **VII**, seguido de su oxidación por el oxígeno atmosférico para generar el producto **VIII**.



La tabla 12 resume los valores obtenidos del estudio teórico. La formación del intermediario **VII** en solución (medio DMSO-MeOH) no es viable, ya que presenta valores para  $\Delta E$  alrededor de 20 kcal/mol y  $E_a$  con valores superiores a 20 kcal/mol (tabla 12). Aunque la formación de la especie **VIII** podría ser factible, el paso anterior es poco probable, por lo que esta secuencia se descarta.

**Tabla 12.** Parámetros termodinámicos obtenidos del estudio de modelado molecular para los intermediarios **VII** y **VIII**.

REACCIÓN	$\Delta E,$ <sup>a)</sup> Fase gas	$\Delta E$ <sup>a)</sup> MeOH- DMSO	$\Delta E$ <sup>a)</sup> ter-BuOH	$E_a,$ <sup>b)</sup> Fase gas	$E_a,$ <sup>b)</sup> MeOH- DMSO	$E_a,$ <sup>b)</sup> ter-BuOH
V-Me + H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ <b>VII-Me</b> + OH <sup>-</sup>	<b>-10.9</b>	<b>21.2</b>	16.7	16.9	<b>28.2</b>	27.2
VII-Me + O <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ <b>VIII-Me</b> + OOH <sup>-</sup>	<b>24.7</b>	<b>-22.2</b>	-16.1	21.1	18.1	19.2
V-Ar + H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ <b>VII-Ar</b> + OH <sup>-</sup>	-2.8	<b>21</b>	20.3	16.7	<b>26.5</b>	22.4
VII-Ar + O <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ <b>VIII-Ar</b> + OOH <sup>-</sup>	31.4	<b>-13.9</b>	-7.9	19.5	17.3	18.5

a) Energía de reacción expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

b) Energía de activación expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G

Las conclusiones anteriores se ven apoyadas por los cálculos de la energía de solvatación (tabla 13). Con los valores, es posible inferir que los dianiones **V-Me** y **V-Ar** son bases más fuertes que el ión <sup>-</sup>OH en la fase gas. Sin embargo, ninguna estructura **V-Me** y **V-Ar** son capaces de sustraer protones del agua en solución debido a la fuerte estabilización de estos dianiones por moléculas del disolvente (S-1 alrededor de -160 kcal/mol).

**Tabla 13.** Energías calculadas de Punto cero, Total y de Solvatación de los intermediarios V, VII y VIII.

Molécula	ZPE <sup>a)</sup> hartree	E+ZPE <sup>b)</sup> hartree	S-1 <sup>c)</sup> kcal/mol	S-2 <sup>d)</sup> kcal/mol
V-Me	0.224256	-912.331447	<b>-164.8</b>	-143.8
ETVII-Me	0.244744	-988.688474	<b>-159.5</b>	-139.5
VII-Me	0.237790	-912.973552	<b>-49.9</b>	-43.3
ETVIII-Me	0.239715	-1063.203478	-52.9	-45.2
VIII-Me	0.229517	-912.324781	-12.4	-10.5
V-Ar	0.278656	-1103.959185	<b>-163.3</b>	-141.3
ETVII-Ar	0.298369	-1180.316469	<b>-160.8</b>	-141.6
VII-Ar	0.291993	-1104.588332	<b>-56.7</b>	-48.1
ETVIII-Ar	0.293785	-1254.820676	-58.9	-49.1
VIII-Ar	0.283361	-1103.938778	-17.6	-13.8

a). Energías de punto cero (ZPE), escaladas con el modelo teórico HF/3-21G. El factor de escala es 0.9409 <sup>[70]</sup>.

b). Energías totales corregidas ZPE con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

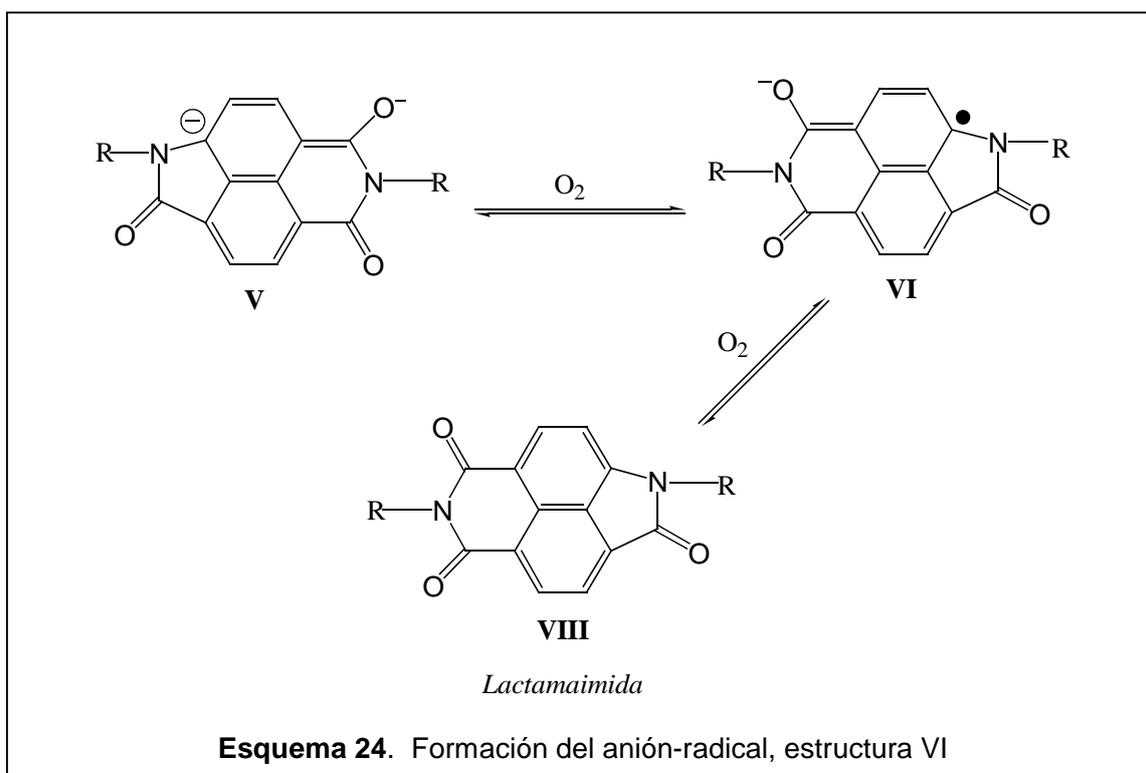
c). Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G, usando el modelo continuo de isodensidad polarizada de Tomasi (PCM) con una constante dieléctrica de 40.0 para una mezcla MeOH-DMSO.

d). Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G usando el modelo PCM de Tomasi con una constante dieléctrica de 7.0 para tert-BuOH.

### 5.1.6 Formación de un anión-radical

La otra propuesta es la oxidación de la molécula **V** con el oxígeno del aire, formando un anión radical **VI**, que en presencia del oxígeno se convierte en **VIII**. Ello implica la oxidación directa de los dianiones **V** por el oxígeno molecular (esquema 24). Los resultados del estudio de modelado molecular se muestran en la tabla 14.

Los datos muestran que en la fase gas la formación del anión-radical es favorable ya que la **VI-Me** tiene un  $\Delta E = -36.1$  kcal/mol y **VI-Ar** un  $\Delta E = -50.6$  kcal/mol y puede llevarse a cabo predominantemente cuando el sustituyente es aromático.



**Tabla 14.** Parámetros termodinámicos obtenidos del estudio de modelado molecular para los intermediarios VI y VIII

REACCIÓN	$\Delta E^a$ Fase gas	$\Delta E^a$ MeOH-DMSO	$\Delta E^a$ ter-BuOH
V-Me + O <sub>2</sub> ↔ VI-Me + O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<b>-36.1</b>	-0.8	-4.6
VI-Me + O <sub>2</sub> ↔ VIII-Me + O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	40.3	-2.0	3.9
V-Ar + O <sub>2</sub> ↔ VI-Ar + O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<b>-50.6</b>	<b>-20.2</b>	-23.8
VI-Ar + O <sub>2</sub> ↔ VIII-Ar + O <sub>2</sub>	<b>42.5</b>	<b>-1.6</b>	5.0

a) Energía de reacción expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

b) Energía de activación expresada en kcal/mol. Calculada con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G

Lo planteado concuerda con los resultados experimentales que dan mejores rendimientos del producto cuando se utiliza la mezcla MeOH-DMSO y es la opción más viable desde el punto de vista del análisis teórico. No se detectaron energías de activación  $E_a$  para las transformaciones, lo cual indica que los valores son pequeños.

Dado que la reacción de oxidación involucra la transferencia de dos electrones del dianión **V** a dos moléculas de oxígeno, es posible denotar que la formación del anión-radical **VI** es termodinámicamente favorable en la fase gas y en solución, mientras que la oxidación del mismo a la lactamaimida **VIII** es únicamente posible en una mezcla MeOH-DMSO pero no en tert-butanol. Esto puede ser debido a la diferencia en las energías de solvatación, para **VIII-Me**  $S-1 = -12.4$  kcal/mol y para **VIII-Ar**  $S-1 = -17.6$  kcal/mol en la mezcla MeOH-DMSO (tabla 15), en comparación con los valores en tert-butanol que son ligeramente mayores. Estos resultados concuerdan muy bien con el hecho de que el MeOH o la mezcla de disolventes DMSO-MeOH favorecen la contracción del anillo, mientras el tert-butanol no.

**Tabla 15.** Energías calculadas de punto cero, total y de solvatación de los intermediarios V, VI, VIII.

Molécula	ZPE <sup>a)</sup> hartree	E+ZPE <sup>b)</sup> hartree	S-1 <sup>c)</sup> kcal/mol	S-2 <sup>d)</sup> kcal/mol
<b>V-Me</b>	0.224256	-912.331447	-164.8	-143.8
<b>VI-Me</b>	0.225179	-912.405736	-49.8	-43.2
<b>VIII-Me</b>	0.229517	-912.324781	<b>-12.4</b>	<b>-10.5</b>
<b>V-Ar</b>	0.278656	-1103.959185	<b>-163.3</b>	-141.3
<b>VI-Ar</b>	0.279393	-1104.023184	<b>-53.2</b>	-45.4
<b>VIII-Ar</b>	0.283361	-1103.938778	<b>-17.6</b>	<b>-13.8</b>

a). Energías de punto cero (ZPE), escaladas con el modelo teórico HF/3-21G. El factor de escala es 0.9409 <sup>[70]</sup>.

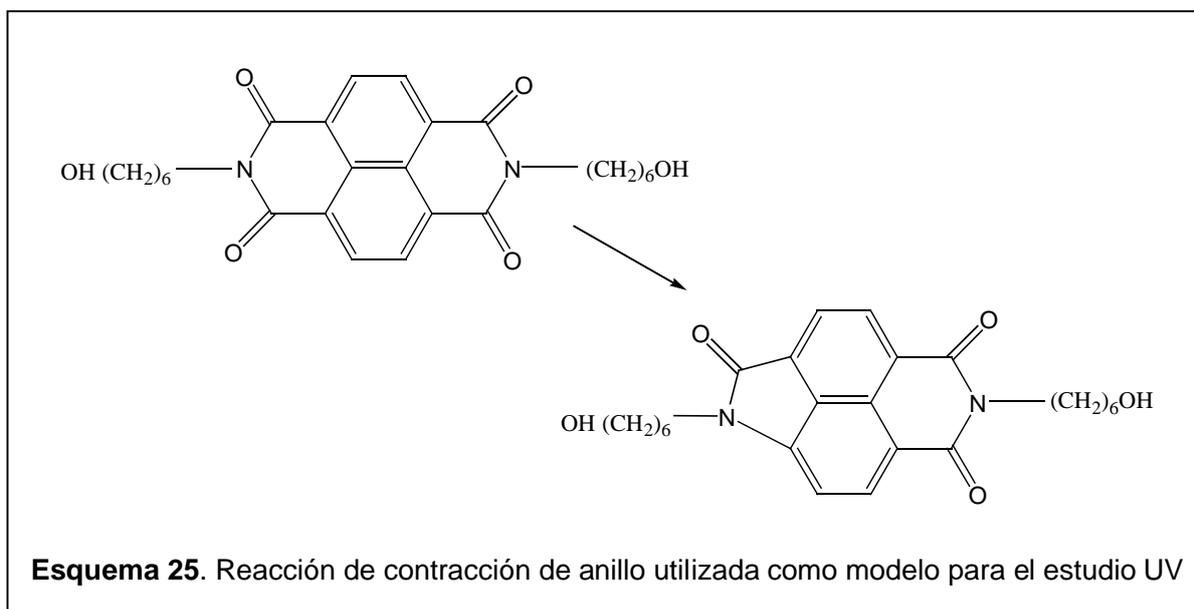
b) Energías totales corregidas ZPE con el modelo teórico B3PW91/6-31+G(d,p)//HF/3-21G.

c) Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G, usando el modelo continuo de isodensidad polarizada de Tomasi (PCM) con una constante dieléctrica de 40.0 para una mezcla MeOH-DMSO.

d) Energías de solvatación calculadas con el modelo teórico B3PW91/6-31(d,p)//HF/3-21G usando el modelo PCM de Tomasi con una constante dieléctrica de 7.0 para tert-BuOH.

### 5.1.7 Estudio UV de los intermediarios

Con el fin de apoyar los resultados del estudio teórico, se realizó un experimento para poder detectar el dianión **V** por espectroscopía de UV-visible. Los espectros se tomaron en DMSO durante el transcurso de la reacción de contracción de anillo. Se utilizó la N'',N-bis(6-hidroxihexil)-1,8,4,5-tetracarboxilnaftalen-bisimida con  $R=(CH_2)_6OH$ , bajo las condiciones clásicas de reacción, mostrada en el esquema 25.



Se tomaron mediciones de las muestras a diferentes tiempos, manteniendo en lo posible la ausencia de aire. Los resultados se muestran en la tabla 16.

No fué posible detectar el intermediario hidroaromático **VII**. Pero se ha observado un color violeta temporal ( $\lambda_{m\acute{a}x}$  a 542 nm), que sólo persiste bajo rigurosas condiciones de exclusión de aire (en caso contrario cambia instantáneamente a un amarillo pálido), y puede ser asignado a este intermediario. En presencia de aire, esta mezcla de reacción se oxida completamente y después de tratarla con una solución de  $HCl:H_2O$ , se aísla una sal de color rojo (ver sección 2.1).

**Tabla 16.** Valores de  $\lambda_{\text{máx}}$ , calculados y determinados experimentalmente. El valor de  $f$  corresponde a la intensidad del oscilador.

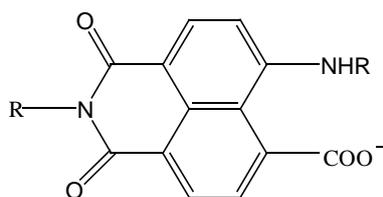
Molécula	Calculada $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Medida $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$f$
<b>V</b>	791	760 (débil)	$1 \times 10^{-4}$
	683	683 (débil)	$5 \times 10^{-3}$
	633	610 (débil)	$2.5 \times 10^{-3}$
	538	550 (moderada)	$1.7 \times 10^{-2}$
	506	–	$8 \times 10^{-4}$
	486	–	$1.6 \times 10^{-3}$
	483	–	$2.1 \times 10^{-3}$
	467	–	$1 \times 10^{-4}$
	461	475 (fuerte)	0.13
<b>VI</b>	569	–	$9.7 \times 10^{-2}$
	538	–	$1.4 \times 10^{-2}$
	504	–	$5.2 \times 10^{-2}$
	500	–	$1 \times 10^{-4}$
	422	430 (moderada)	0.15
	408	–	$1 \times 10^{-4}$
<b>VII</b>	501	–	$5.0 \times 10^{-2}$
<b>OLI (R=Me)</b>	438	450 (fuerte)	0.21

En el cálculo de los espectros de absorción se empleó el método B3LYP/6-31+G(d, p)//HF/3-21G. Afortunadamente hay una apreciable diferencia entre el espectro calculado del dianión **V** y la especie hidroaromática **VII**. Mientras que el dianión **V** muestra una longitud de onda de absorción máxima más allá de los 500 nm, la única transición permitida en la región del visible para la molécula **VII** se localiza a 501 nm.

Como puede verse de la tabla 16, hay una buena concordancia entre el espectro simulado y el experimental para el dianión **V**, aunque no se detectó la banda de absorción correspondiente a la especie hidroaromática **VII**. Además se encontró una correlación para los valores calculados de longitud de absorción máxima para **VI**. La molécula **OL1**

representada en la figura 11 corresponde a la sal que se genero por la apertura del anillo de lactama, dado que tenemos un medio fuertemente básico.

Dos picos intensos a 475 y 450 nm pueden asignarse a los intermediarios **V** y **OLI** respectivamente, con base en sus valores de frecuencia.



**Figura 11.** Estructura OLI, una sal generada por la apertura del anillo de lactama.

La exactitud del modelo adoptado puede probarse mediante la comparación de las medidas experimentales y el espectro simulado de la molécula **OLI** formada después del rompimiento de la lactamaimida por  $\text{OH}^-$  en la sal correspondiente.

Este compuesto **OLI** se forma cuando la N, N'-bis (6-hidroxihexil)-1-amino-4,5,8-tricarboxilnaftalen-1,8-lactam-4,5-imida se obtiene en las condiciones experimentales descritas en el capítulo 4, es decir, KOH en MeOH-DMSO. El espectro visible de esta solución muestra únicamente una banda de absorción fuerte, con un pico a 451 nm. Un espectro de absorción similar para la lactamaimida abierta ya fué reportada <sup>[62,74]</sup>. Y los resultados obtenidos por este modelo reproducen estos datos adecuadamente.

Los siguientes espectros de la figura 12 muestran la detección de la molécula **V**, con una absorción débil a una longitud de onda alrededor de los 760 nm. Esto se determinó empleando dimetilsulfóxido como disolvente de la muestra tomada del medio de reacción, a diferentes tiempos.

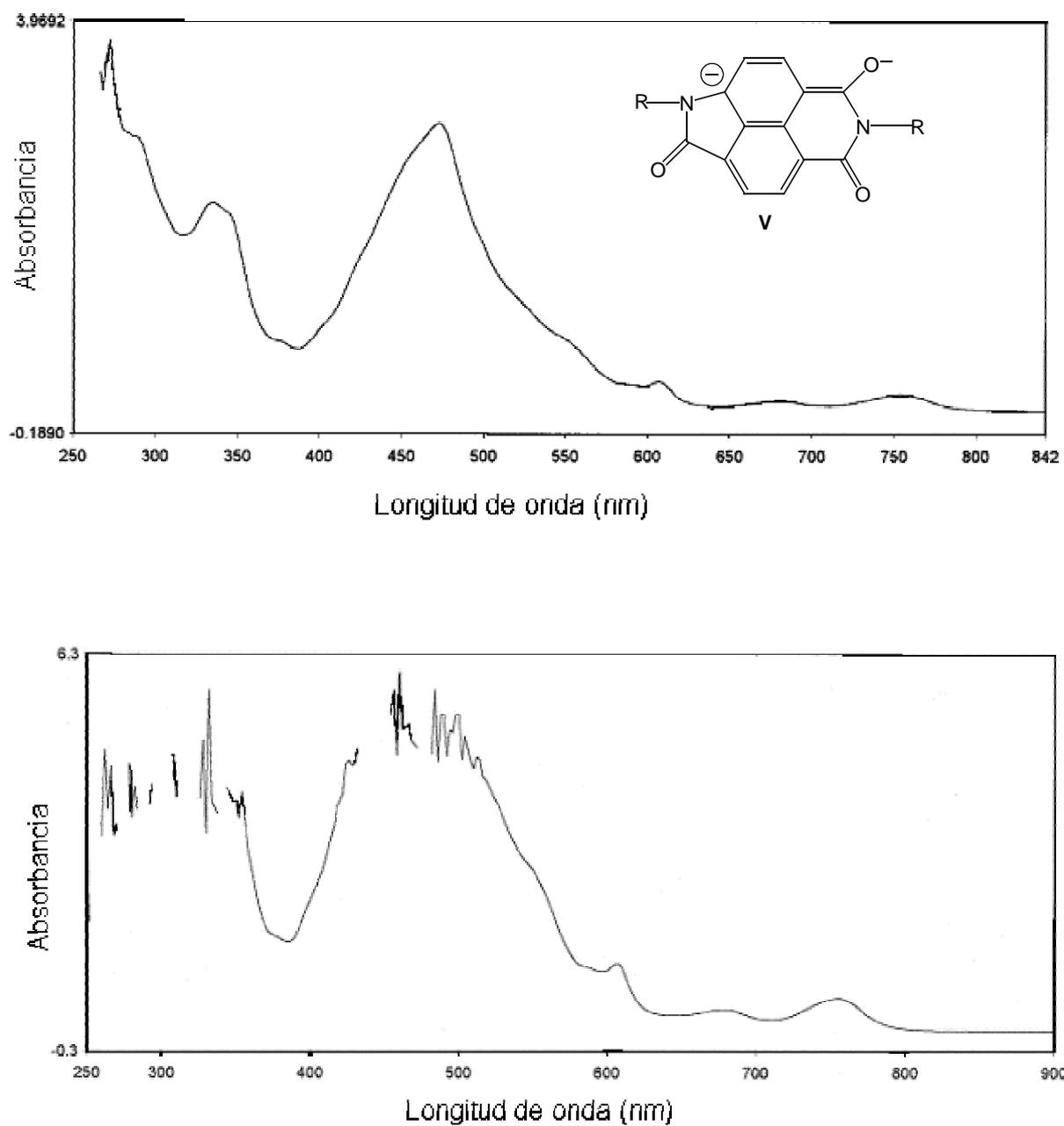


Figura 12. Espectro de UV/vis donde se detecta la molécula V.

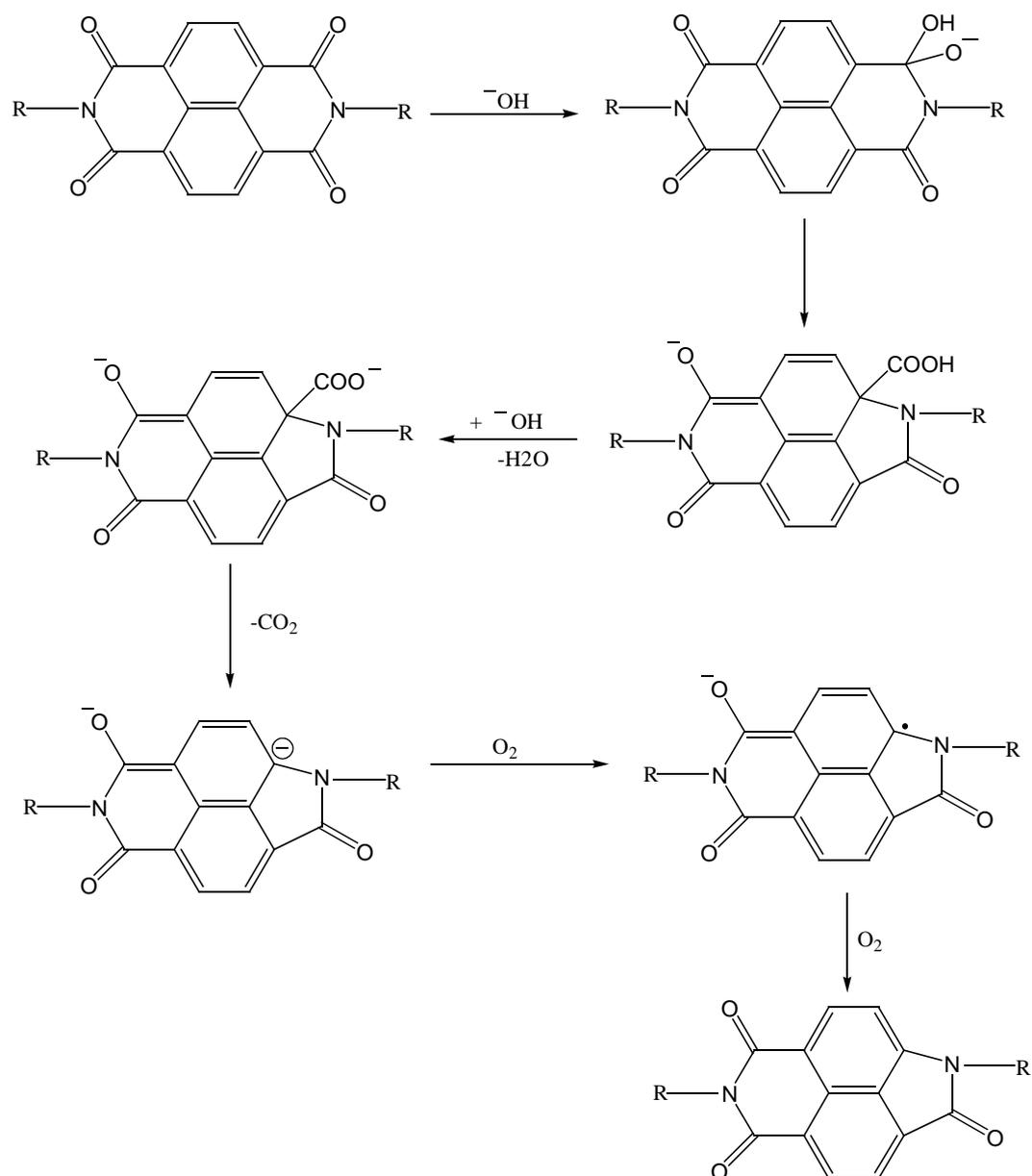
Dado el hecho de que el intermediario tetraédrico **VII** no ha sido detectado durante la contracción de anillo y que ambos, el modelado molecular y los datos de la espectroscopia uv-visible, favorecen el camino de reacción que implica la oxidación directa del dianión **V** por oxígeno atmosférico, por lo que, el mecanismo de contracción de anillo puede modificarse y proponerse como se muestra a continuación.

### 5.1.8 Modificación del mecanismo de reacción

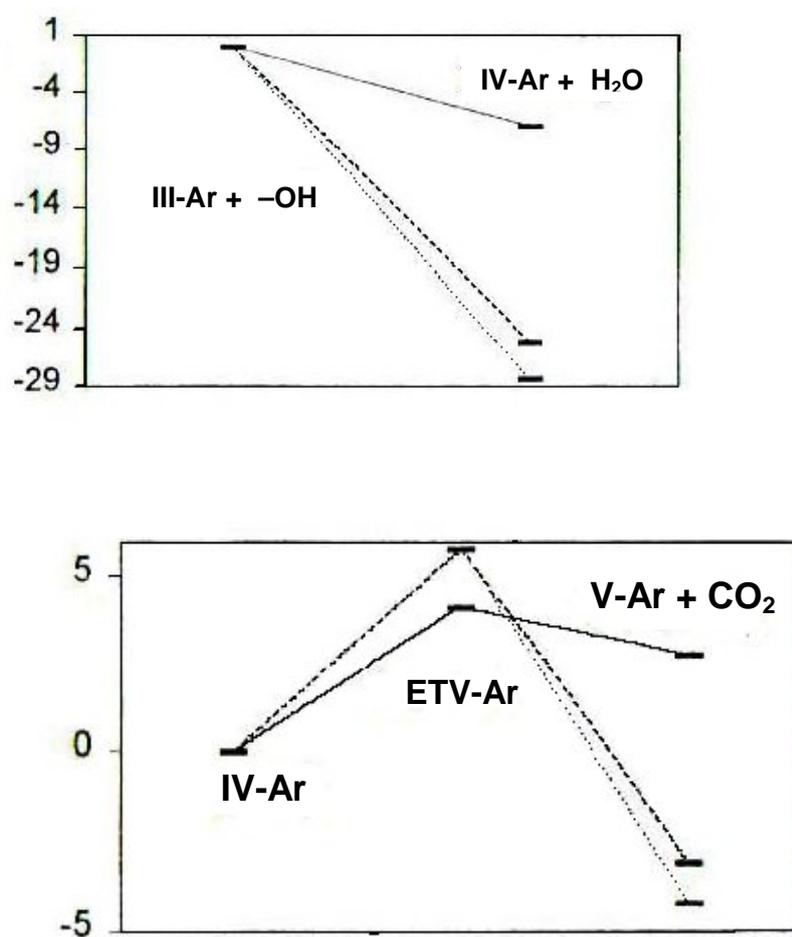
Con base en el estudio realizado proponemos una modificación al mecanismo de reacción de contracción de anillo en bisimidaz naftalénicas, en el cual se propone la formación de una especie anión-radical que es oxidada por el oxígeno atmosférico a la lactamimida como producto final. El mecanismo se ilustra en el esquema 26.

La importancia de este trabajo radica en poder aplicar los resultados para reducir el número de experimentos en laboratorio y solucionar problemas asociados con el impedimento estérico y la energía de la reacción. Por ello, el paso siguiente fue la síntesis de bisimidaz y lactamimidaz con sustituyentes alifáticos y aromáticos para comparar los resultados con los valores obtenidos del estudio teórico.

Para comprobar experimentalmente la propuesta de que la reacción procede por el camino **V** → **VI** → **VIII**, el cual se ve beneficiado por la cantidad de oxígeno para su formación, se utilizará un flujo de oxígeno que puede ayudar a desplazar la reacción hacia productos; es decir, la lactamimida (ver síntesis de lactamimidaz, sección 5.6)



**Esquema 26.** Mecanismo de reacción propuesto a partir de los datos obtenidos por modelado molecular.



**Figura 13.** Diagrama de energías relativas en kcal/mol de las especies IV-Ar y V-Ar, en los distintos medios: Fase gas (—), t-butanol (---) y DMSO-MeOH (.....)

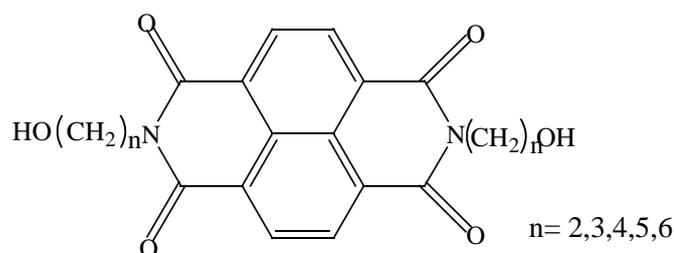
## 5.2 Comportamiento inusual de bisimidas de cadena alifática

Este estudio pretende encontrar las causas por las que no es posible obtener la lactamaimida cuando la cadena alifática tiene dos metilenos y porqué disminuye el rendimiento al disminuir la longitud de esta cadena (ver síntesis de lactamaimidas, sección 5.6).

Aunque el mecanismo de contracción de anillo en bisimidas naftalénicas para obtener lactamimididas fue estudiado en el capítulo 2, deben estudiarse las diferencias en la estructura y reactividad cuando se tiene una cadena alifática de 2 a 6 metilenos.

### 5.2.1 Formación de moléculas aniónicas

La reacción se lleva a cabo en presencia de un exceso de KOH y DMSO como disolvente. En este medio fuertemente básico, existe la posibilidad de que el anión  $\text{OH}^-$  puedan sustraer un protón de los grupos OH de la cadena alifática de las bisimidas (figura 14), para formar especies cargadas (esquema 27).



**Figura 14.** Estructura de la bisimida naftalénica

Este planteamiento proviene de considerar la acidez de los protones metilénicos adyacentes al grupo OH en la bisimida. En compuestos conocidos, como los alcoholes alifáticos, el pka del protón en el OH varía entre 15 y 18, pero disminuye a 9.5 en la etanolamina y los protones de un metileno unido a un grupo electroattractor como en el grupo nitro, pueden llegar a tener un pka de 4 o incluso de 1 (tabla 17).

En el caso particular de las bisimidias naftalénicas, conforme la cadena alifática va disminuyendo los protones de los metilenos están más cerca del grupo imida y son más ácidos. Asimismo el protón del alcohol debe ser más ácido (figura 14). La tabla siguiente muestra valores de pka característicos de algunas moléculas.

**Tabla 17.** Valores de pka <sup>[75,76]</sup>. En negrita esta indicado el protón que corresponde al valor del pka

COMPUESTO	pKa
H <sub>2</sub> O	6
CH <sub>3</sub> OH	15.5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	15.9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH	18
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH	10.53
<b>OH</b> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH	9.50
OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <b>OH</b>	14.18
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	10.21
<b>CH</b> <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4
<b>CH</b> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1

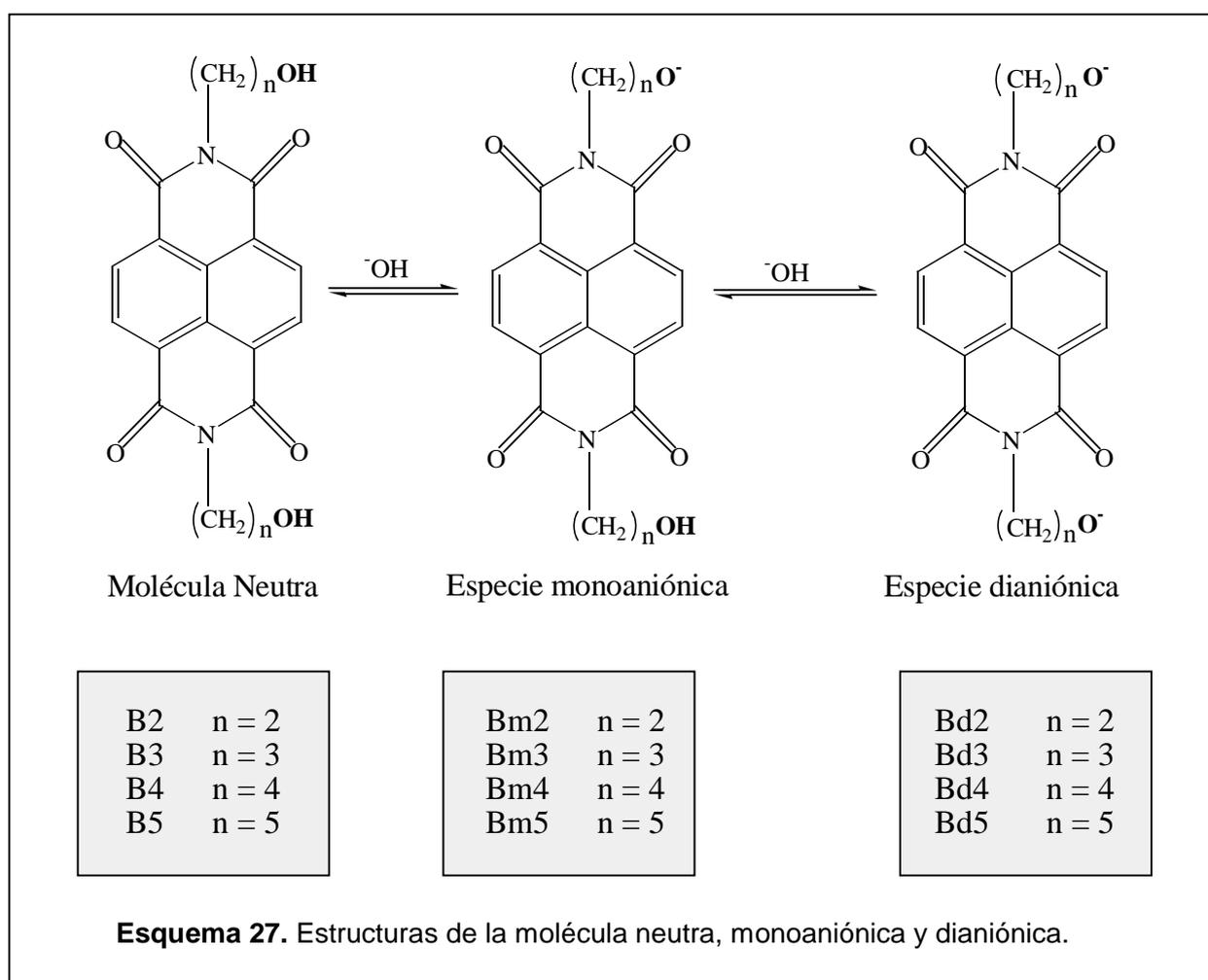
Con base en lo anterior, se propone la formación de un anión alcóxido (especie monoaniónica, del esquema 27). Esto es posible si consideramos el efecto inductivo electroattractor que genera el nitrógeno sobre la cadena cuando se conjuga en resonancia con los grupos carbonilo, pero como en la molécula hay presentes dos moléculas de alcohol, podría generarse también el dianión.

Debido a los largos tiempos de reacción, los procesos irreversibles (por la pérdida de CO<sub>2</sub>) y las condiciones fuertemente básicas (exceso de KOH en DMSO), la reacción de contracción de anillo es controlada termodinámicamente, por lo tanto, las energías de reacción pueden ser usadas para discutir el mecanismo de esta reacción.

Todos los cálculos se llevaron a cabo empleando métodos que están incluidos en el paquete Gaussian 98 <sup>[69]</sup>. En principio, todas las geometrías de las moléculas fueron optimizadas con la aproximación teórica HF/6-31+G en el vacío y algunos cálculos se

realizaron con el método HF/6-31+G usando el modelo continuo de Onsager para tomar en cuenta el efecto del disolvente. Para considerar la correlación electrónica se calculó la energía de punto único con el modelo B3LYP/6-31+G(d) empleando el modelo continuo de Onsager [71], con una constante dieléctrica de 40, que es usada para representar la mezcla de DMSO-MeOH. Los resultados se discuten a continuación.

La terminología utilizada es: **B** que representa bisimida, **m o d** para indicar que es monoaniónica o dianiónica y **n**, que es el número que indica el número de metilenos.



Se calcularon los  $\Delta E$  para la formación de las especies monoaniónicas y dianiónicas por la sustracción del protón y los resultados se muestran en la tabla 18.

**Tabla 18.**  $\Delta E$  de energías calculado para las especies monoaniónicas Bm<sub>n</sub> y dianiónicas Bdn.

REACCIÓN	$\Delta E$ (kcal/mol)
B2 + OH <sup>-</sup> ⇌ Bm2 + H <sub>2</sub> O	-86.7
B3 + OH <sup>-</sup> ⇌ Bm3 + H <sub>2</sub> O	-81.5
B4 + OH <sup>-</sup> ⇌ Bm4 + H <sub>2</sub> O	-116.3
B5 + OH <sup>-</sup> ⇌ Bm5 + H <sub>2</sub> O	-78.5
Bm2 + OH <sup>-</sup> ⇌ Bd2 + H <sub>2</sub> O	69.4
Bm3 + OH <sup>-</sup> ⇌ Bd3 + H <sub>2</sub> O	49.1
Bm4 + OH <sup>-</sup> ⇌ Bd4 + H <sub>2</sub> O	48.1
Bm5 + OH <sup>-</sup> ⇌ Bd5 + H <sub>2</sub> O	47.1

De los resultados obtenidos, se deduce que la estructura más estable es el monoanión (Bm<sub>n</sub>) en todos los casos, ya que presenta valores negativos de  $\Delta E$ , los valores positivos para la formación del dianión (Bdn) la hacen menos probable, por lo que, la principal especie en el medio será el monoanión y es la estructura inicial que tomamos para estudiar el mecanismo de reacción en la formación de la lactamaimida.

Es importante mencionar que sólo se realiza un estudio de estabilidad de los productos y reactivos como un medio de predecir si el producto será estable y con ello la probabilidad de que se forme.

Adicionalmente se calculó la energía de solvatación de las especies aniónicas (tabla 19). Los resultados muestran que las especies monoaniónicas y dianiónicas son más estables que la molécula neutra, tal como se esperaba considerando un medio de reacción con una constante dieléctrica de 40. Por ejemplo, los cálculos dan un valor de -0.6 hartree para B2 (molécula neutra) y -178.0 hartree para Bm2, especie monoaniónica.

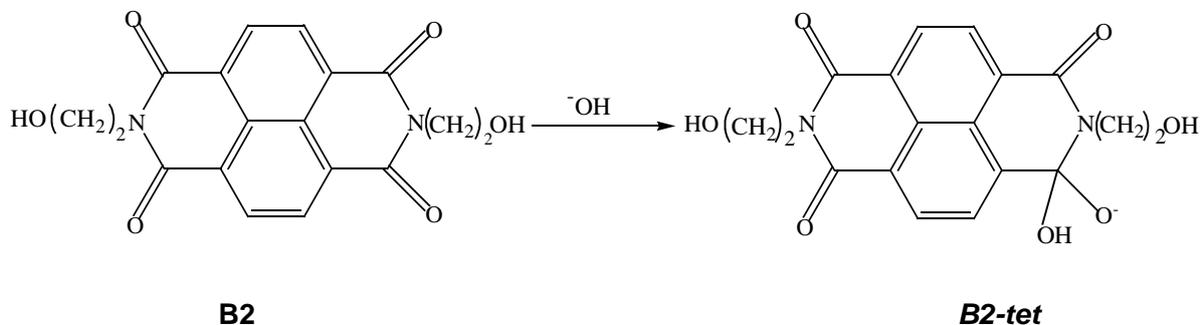
Cuando se compara la estabilidad de las moléculas en el medio de reacción, las especies monoaniónicas están más favorecidas que las dianiónicas, lo cual apoya la conclusión inferida de los valores de  $\Delta E$ . Como ejemplo, se obtuvo un valor de -123.0 hartree para Bm3 y -42.8 hartree para Bd3. El valor más negativo predice que será una molécula mejor solvatada por el medio.

Tabla 19. Energías totales (hartrees).y de solvatación.

MOLÉCULA	Energía Total (sin campo)	Energía Total (incluyendo la energía del disolvente).	Energía de Solvatación (kcal/mol)
B2	-1225.273509	-1255.274399	-0.6
Bm2	-1254.501749	-1254.786057	<b>-178</b>
Bd2	-1253.985122	-1254.048914	<b>-40.0</b>
B3	-1333.901986	-1333.902444	-0.3
Bm3	-1333.210279	-1333.405751	<b>-123</b>
Bd3	-1332.632646	-1332.700949	<b>-42.8</b>
B4	-1412.509473	-1412.509859	0.24
Bm4	-1411.815277	-1412.007704	<b>-120</b>
Bd4	-1410.764253	-1410.836002	<b>-45</b>
B5	-1491.152271	-1491.153078	-0.5
Bm5	-1490.457559	-1490.636182	<b>-112</b>
Bd5	-1489.858101	-1489.934595	<b>-48</b>

### 5.2.2 Formación del intermediario tetraédrico

De acuerdo al mecanismo propuesto en la literatura <sup>[2]</sup>, la contracción de anillo en bisimidias naftalénicas se inicia con el ataque del anión  $\text{OH}^-$  a un carbonilo de la imida, formando un intermediario tetraédrico similar a **B2-tet** (esquema 28). Para esta molécula con dos metilenos ( $n=2$ ) el valor de  $\Delta E$  calculado para su formación es de **-65.7 Kcal/mol**, a partir de la molécula neutra. Pero no pudo ser detectada la energía de activación para esta reacción. Reportes previos de estudios teóricos sobre la formación del intermediario tetraédrico, muestran que es un *proceso exotérmico* <sup>[77,78]</sup> y que se lleva a cabo con una energía de activación pequeña que no se encuentra o se detecta utilizando el modelo teórico de este estudio.

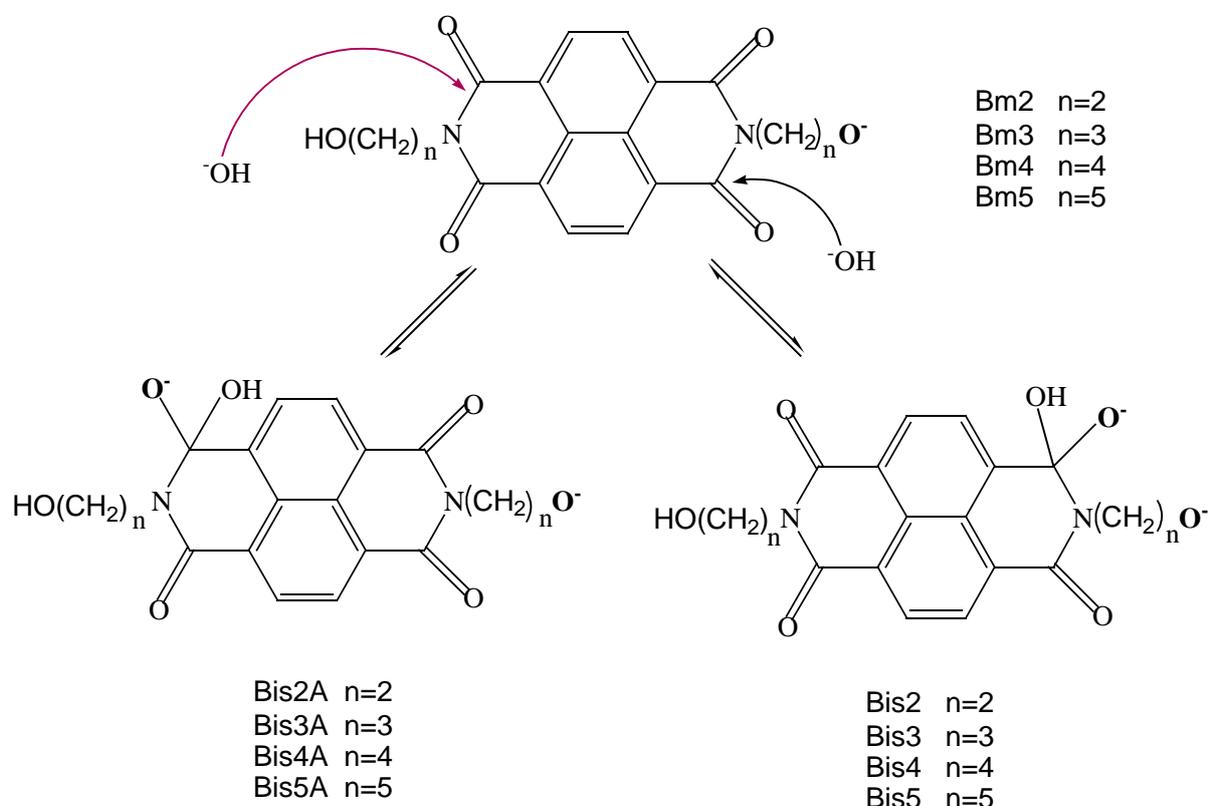


**Esquema 28.** Formación del intermediario tetraédrico.

Sin embargo, como la sustracción del protón debe ser una reacción más rápida que el ataque del  $\text{OH}^-$  al carbonilo, la especie que posiblemente predomine en el medio, será el monoanión (especies Bmn) para después formar el intermediario tetraédrico.

Por lo tanto, si el primer paso es la formación de un monoanión, entonces debe considerarse el ataque del grupo  $\text{OH}^-$  sobre la molécula aniónica, para formar un intermediario tetraédrico. En la molécula hay 2 tipos de grupo carbonilo (los dos grupos carbonilo del lado de la carga iónica y los dos grupos carbonilo del lado neutro), que nos dan 2 centros equivalentes, de forma que es posible proponer dos intermediarios tetraédricos denominados **Bisn** y **BisnA** (esquema 29), donde n varía de 2 a 5.

Se calculó el  $\Delta E$  para estas moléculas y los resultados predicen que la formación de los intermediarios **BisnA** son poco factibles ya que se obtienen valores positivos principalmente cuando  $n = 2, 3, 4$  (24.9, 6.5 y -3.4 Kcal/mol respectivamente, ver tabla 20). En el caso de los intermediarios **Bisn**, se observa que esta estructura es menos estable cuando  $n=2$  ( $\Delta E = 18.0$  kcal/mol), pero al aumentar el número de metilenos se ve favorecida su formación. Estas estructuras pueden seguir con el mecanismo de reacción para propiciar la contracción del anillo y producir la lactama.



**Esquema 29.** Formación del intermediario tetraédrico a partir de la molécula aniónica.

**Tabla 20.** El  $\Delta E$  para los intermediarios Bisn y BisnA.

REACCIÓN	$\Delta E$ (Kcal/mol) Fase gas
$\text{Bm2} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Bis2}$	18.0
$\text{Bm3} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Bis3}$	-18.7
$\text{Bm4} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Bis4}$	-44.8
$\text{Bm5} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Bis5}$	-42.0
$\text{Bm2} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Bis2A}$	24.9
$\text{Bm3} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Bis3A}$	6.5
$\text{Bm4} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Bis4A}$	-3.4
$\text{Bm5} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Bis5A}$	-22.7

Particularmente, los resultados para las moléculas con  $n=2$ , Bis2 y Bis2A ( $\Delta E$  positivos de 18 y 24.9 kcal/mol), nos indican que son moléculas poco probables de formarse, lo cual concuerda con el hecho de que no puede detectarse experimentalmente la formación de la lactama cuando  $n=2$ .

Para las moléculas Bis3 y Bis3A donde  $n=3$ , se muestran valores de  $-18.7$  y  $6.5$  kcal/mol, por lo que, hay una posibilidad de que se forme el intermediario. En el caso de B4, B5 y B6, la formación de ambos intermediarios se ve favorecida termodinámicamente, por lo tanto y de acuerdo al mecanismo, deben formarse las lactamaimidas correspondientes.

Lo anterior se corrobora con los resultados experimentales (ver síntesis de lactamaimidas, 5.6). Además, cabe mencionar que la repulsión electrostática entre las cargas negativas disminuye conforme aumenta la longitud de la cadena, apoyando la formación de Bis4 y Bis5.

### 5.2.3 Estabilidad de los intermediarios Bisn y BisnA

Es de notar que contrariamente a lo que se esperaría, los intermediarios tipo **BisnA** (especies dianiónicas), los cuales tiene las cargas negativas más alejadas, no son tan estables como las moléculas **Bisn**. Esta aparente contradicción puede ser comprendida si se examinan los resultados de la tabla siguiente.

**Tabla 21.** Energías totales (hartrees) y de solvatación (kcal/mol).

MOLÉCULA	Energía Total (sin campo)	Energía Total (incluyendo la energía del disolvente).	Energía de Solvatación
B2-tet	-1331.159573	-1331.175858	-10.2
Bis2	-1330.362447	-1330.554141	-120
Bis3	-1408.986806	-1409.232244	-154
Bis4	-1487.582473	-1487.800324	-136
Bis5	-1566.241216	-1566.424388	-115
Bis2A	-1330.469719	-1330.543108	<b>-46.1</b>
Bis3A	-1409.083913	-1409.192115	<b>-67.9</b>
Bis4A	-1487.640990	-1487.734344	<b>-58.6</b>
Bis5A	-1566.265748	-1566.393521	<b>-80.2</b>

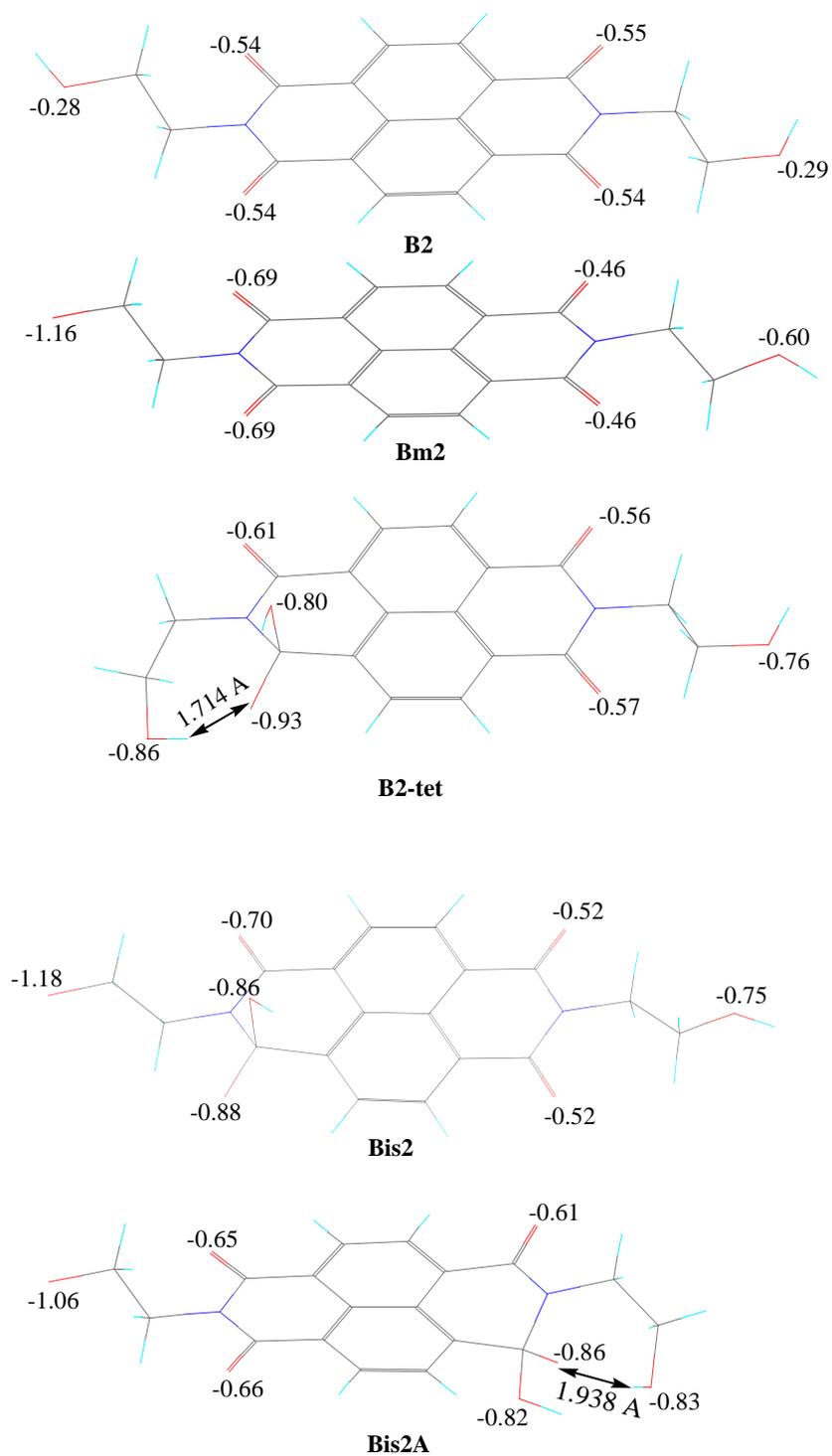
Las energías de solvatación para las moléculas BisnA son más bajas que las de Bisn dando como resultado intermediarios menos estables en solución. La explicación más obvia de este hecho es que los intermediarios tipo BisnA tienen un momento dipolar más pequeño (figura 15), lo cual, explica su *mala solvatación*, como puede inferirse del análisis de la distribución de densidad electrónica.

La figura 15 representa las geometrías optimizadas y las cargas de Mulliken en los átomos de oxígeno para las moléculas B2 (molécula neutra), B2-tet (intermediario tetraédrico), Bm2 (molécula monoaniónica), Bis2 y Bis2A (intermediario tetraédrico de moléculas monoaniónicas).

En la molécula B2, las cargas de Mulliken en los oxígenos del grupo oxhidrilo son de cerca de  $-0.3$  e. La sustracción del protón del alcohol en B2 conduce a la molécula Bm2. En esta molécula el oxígeno del alcóxido tiene una carga negativa de  $-1.16$ e y el oxígeno del otro grupo oxhidrilo incrementa su carga en  $-0.3$ e (de  $-0.29$ e a  $-0.60$ e), comparados con la molécula neutra B2.

De forma similar, la formación del intermediario B2-tet tiene cargas casi iguales en ambos oxígenos ( $-0.86$  y  $-0.76$  e). Parece que a pesar de los metilenos, la carga negativa está deslocalizada sobre la molécula entera. Como resultado de esta redistribución de la densidad electrónica, el ataque del  $\text{OH}^-$  a cualquiera de los grupos carbonilo en la molécula, puede desestabilizar al intermediario tetraédrico recién generado. Por lo tanto, la reacción de contracción de anillo es imposible que ocurra para la molécula B2 debido también a un  $\Delta E$  positivo para la formación de cualquier intermediario tetraédrico, Bis2 y Bis2A. Esto concuerda con los resultados experimentales, donde se recuperó el material de partida.

En el caso de B3, los  $\Delta E$  son de  $-18.7$  y  $6.5$  kcal/mol (las dos estructuras dianiónicas), más altos que los de la molécula B2. No obstante, sólo una de las posibles estructuras puede dar origen al producto y debido a la fuerte protección de los grupos carbonilo por las cargas negativas, la estabilidad del intermediario tetraédrico es baja. Esto puede explicar el bajo rendimiento obtenido para la lactamaimida NL3.

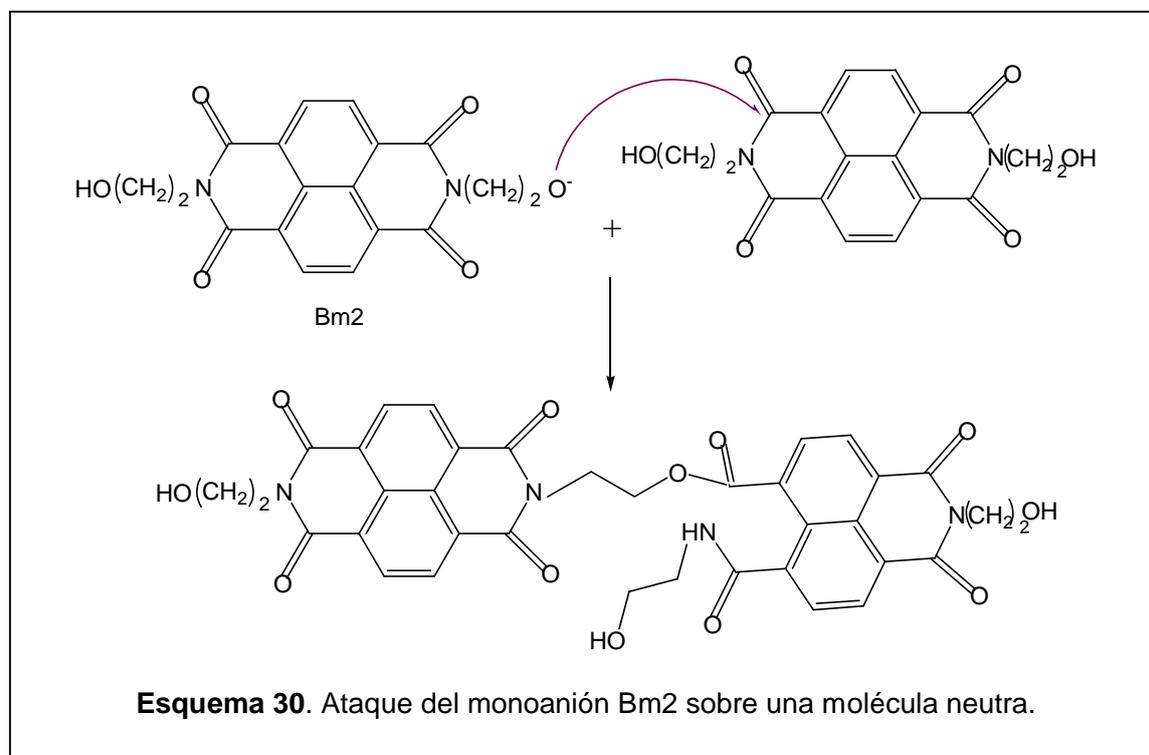


**Figura 15.** Geometrías optimizadas con la aproximación teórica B3LYP/6-31G(d) // HF/6-31+G, usando el modelo continuo de Onsager.

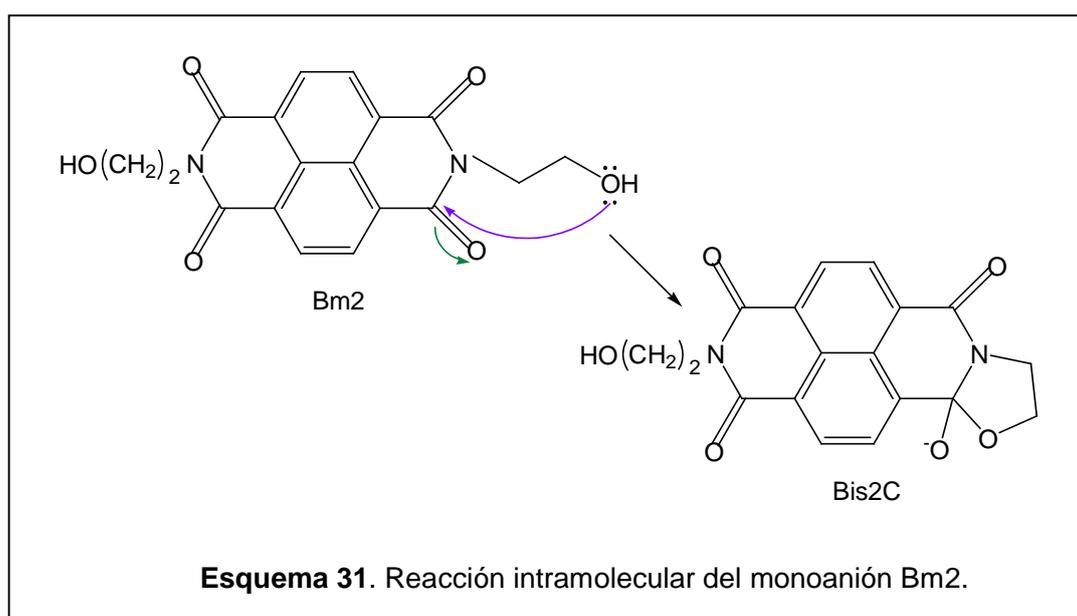
En el caso de B4, B5 y B6 los valores de  $\Delta E$  son negativos para ambas estructuras posibles (intermediarios tetraédricos), lo cual se vincula directamente con los buenos rendimientos que se obtienen para las lactamaimidas correspondientes. Asimismo, se observa que estos intermediarios son más estables conforme la distancia entre las cargas negativas aumenta (incremento en la longitud de la cadena de  $n=2$  a 6), lo que disminuye la interacción entre las mismas. Esto se observa al analizar los valores de los intermediarios.

### 5.2.4 Formación de intermediarios cíclicos

Otra posibilidad que se consideró, es parte de la siguiente premisa: si la especie en el medio es el monoanión, éste podría atacar al carbonilo de otra molécula, lo cual daría origen a una molécula abierta que no sufrirá la contracción del anillo, ya que se parece a una molécula que sufre hidrólisis (esquema 30). La reacción procede por el ataque al grupo carbonilo y la apertura del anillo de imida.



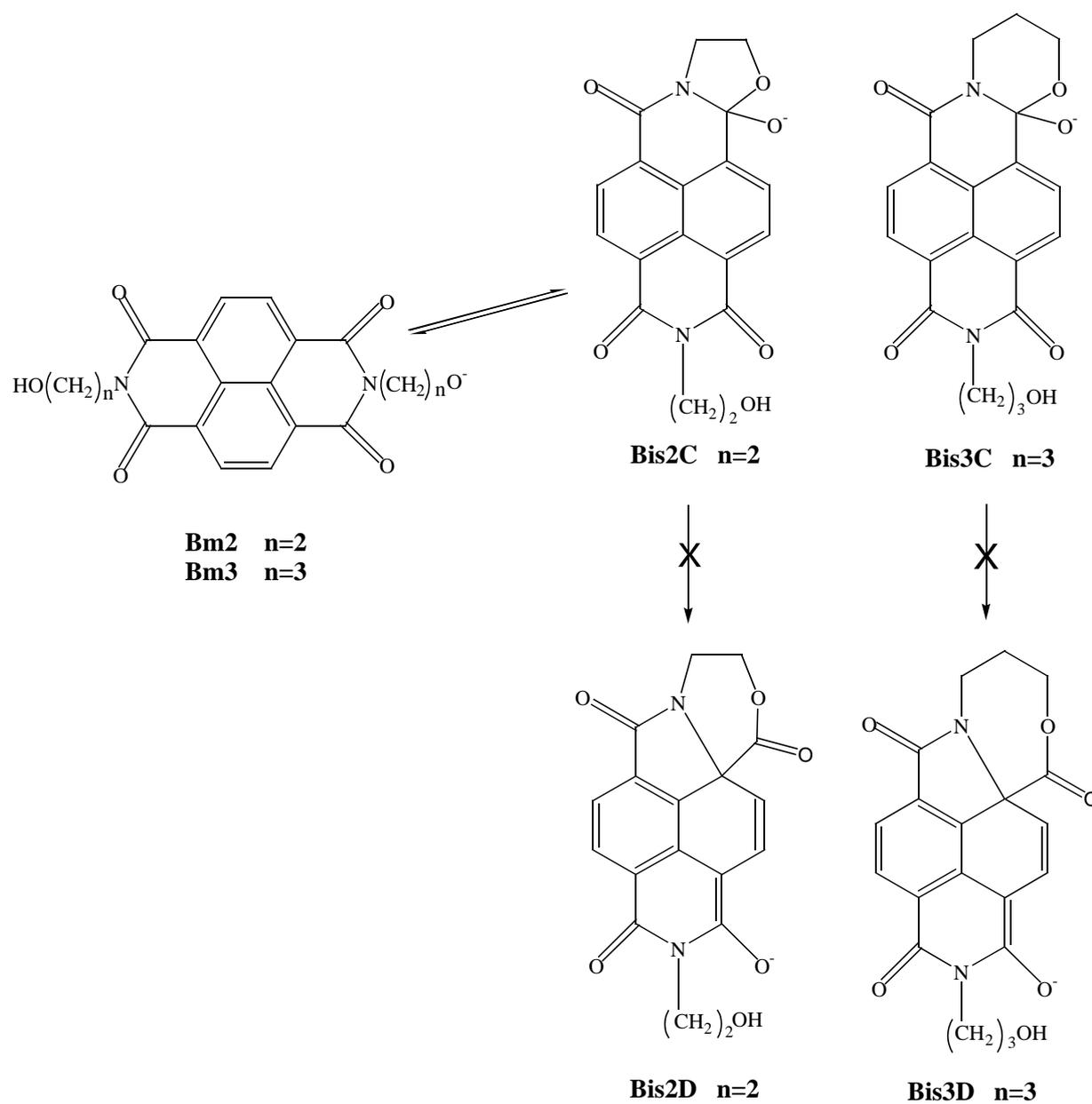
Otra posibilidad es una reacción intramolecular (esquema 31) donde se formarían intermediarios cíclicos de 5 (Bis2C) y 6 miembros (Bis3C) para  $n=2$  y  $n=3$  respectivamente (esquema 32). Si termodinámicamente existe la probabilidad de que se formen estos ciclos podría ocurrir la reacción de contracción del anillo para formar la lactama.



No obstante, los resultados de simulación molecular, muestran que los ciclos no serán estables (valores de  $\Delta E$  positivos y mayores a 30 Kcal/mol) y por lo tanto su formación es poco viable (tabla 22), razón por la cual, descartamos tal camino de reacción.

**Tabla 22.**  $\Delta E$  para la formación de los ciclos de 5 y 6 miembros.

REACCIÓN	$\Delta E$ (kcal/mol)
Bm2 $\Leftrightarrow$ <b>Bis2C</b>	40.3
Bm3 $\Leftrightarrow$ <b>Bis3C</b>	31.7



**Esquema 32.** Posible formación de un intermediario cíclico.

Las energías de solvatación de la tabla 23, muestran que las moléculas monoaniónicas Bm2 y Bm3 son más estables en el medio de reacción que Bis2C y Bis3C, moléculas con ciclos de 5 o 6 miembros.

**Tabla 23.** Energías totales (hartrees) y de solvatación (kcal/mol).

MOLÉCULA	Energía Total (sin campo)	Energía Total (incluyendo la energía del disolvente).	Energía de Solvatación
Bm2	-1254.501749	-1254.786057	-178
Bm3	-1333.210279	-1333.405751	-123
Bis2C	-1254.713968	-1254.721825	<b>-5.0</b>
Bis3C	-1333.342730	-1333.355243	<b>-7.8</b>

La formación de estos intermediarios cíclicos produciría moléculas extremadamente tensas y los cálculos explican la baja reactividad que presentan las moléculas con  $n=2$  y  $n=3$  hacia la contracción de anillo.

### 5.3 Estudio teórico de los macrociclos

El estudio de simulación molecular nos permitió predecir cuáles son los macrociclos más susceptibles de polimerizarse y probar la utilidad de emplear métodos teóricos para apoyar la síntesis de compuestos.

Todos los cálculos son llevados a cabo usando estructuras optimizadas que fueron encontradas por análisis conformacional con el método Montecarlo, implementado en el programa Titán con un campo de fuerza MMFF <sup>[67]</sup>.

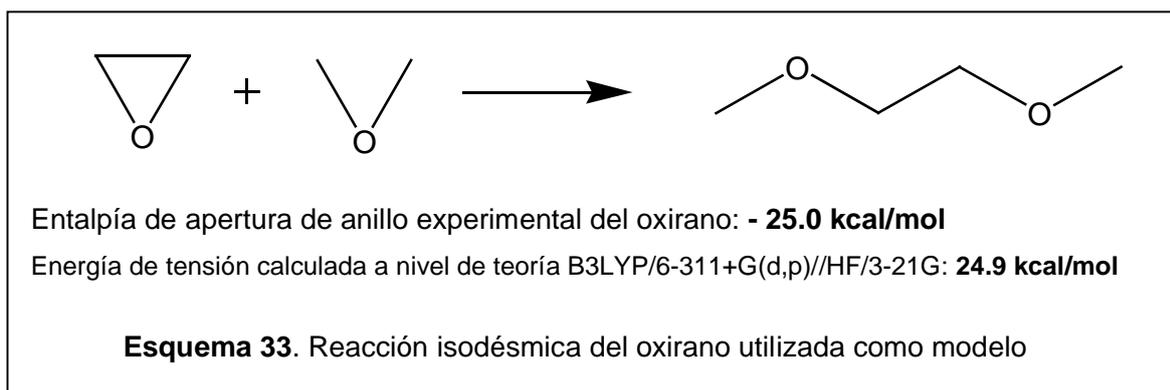
Para estimar la energía de tensión en los macrociclos, se usó la técnica de la reacción isodésmica <sup>[66]</sup> (ver sección 3.5). Todas las optimizaciones de geometrías para se corrieron con el programa Jaguar 4.1 <sup>[79]</sup> con el modelo teórico HF/3-21G.

Las energías de punto único para las geometrías optimizadas con HF/3-21G fueron calculadas con el método B3LYP/6-311+G(d,p). Este modelo designado "B3LYP/6-311+G(d,p) // HF/3-21G" muestra una desviación de 3 kcal/mol para el conjunto de moléculas G2 <sup>[66]</sup>.

Se tiene la ventaja de tener estructuras cíclicas bien definidas de un tamaño único y no una mezcla de oligómeros cíclicos, con lo que es posible correlacionar directamente la tensión de los macrociclos con su polimerización.

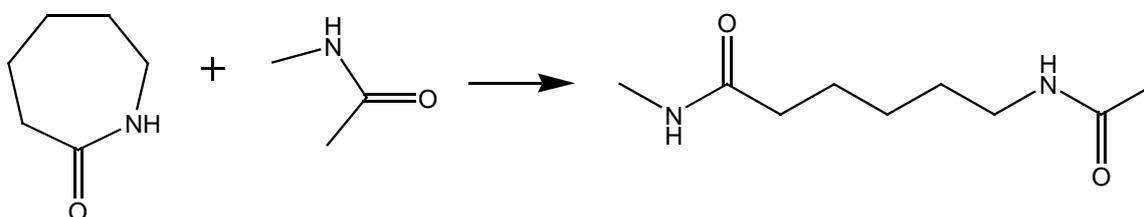
### 5.3.1 Reacción isodésmica modelo

Las reacciones isodésmicas usadas para el cálculo de la tensión del anillo se muestran en el esquema 33 y 34, donde el número de enlaces y tipos de átomos no cambian durante la reacción (ver sección 3.5) y, por lo tanto, el cambio energético de esta transformación representa la tensión del anillo pero con el signo opuesto (reacción inversa).



Esta reacción modelo de la apertura del anillo de oxirano, fue evaluada comparando la entalpía determinada experimentalmente <sup>[80]</sup> y la energía de tensión de anillo que fue calculada con el modelo teórico B3LYP/6-311+G(d,p) // HF/3-21G. Los valores son muy similares: - 25.0 kcal/mol y 24.9 kcal/mol, por lo que, este método provee valores confiables que permiten estimar las energías de tensión dentro del intervalo  $\pm 2$  kcal/mol.

Otra reacción isodésmica que se utilizó como modelo, fue la del ciclo de caprolactama (7 miembros) que se muestra en el esquema 34. En este caso, la entalpía de la apertura del anillo obtenida experimentalmente (5.1 kcal/mol) es cercana a la calculada por el método B3LYP/6-311+G(d,p) // HF/3-21G (-4.0 kcal/mol) y está dentro del intervalo planteado.



Entalpía de apertura de anillo experimental de la caprolactama: - **5.1 kcal/mol**

Energía de tensión calculada a nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d,p)//HF/3-21G: **4.0 kcal/mol**

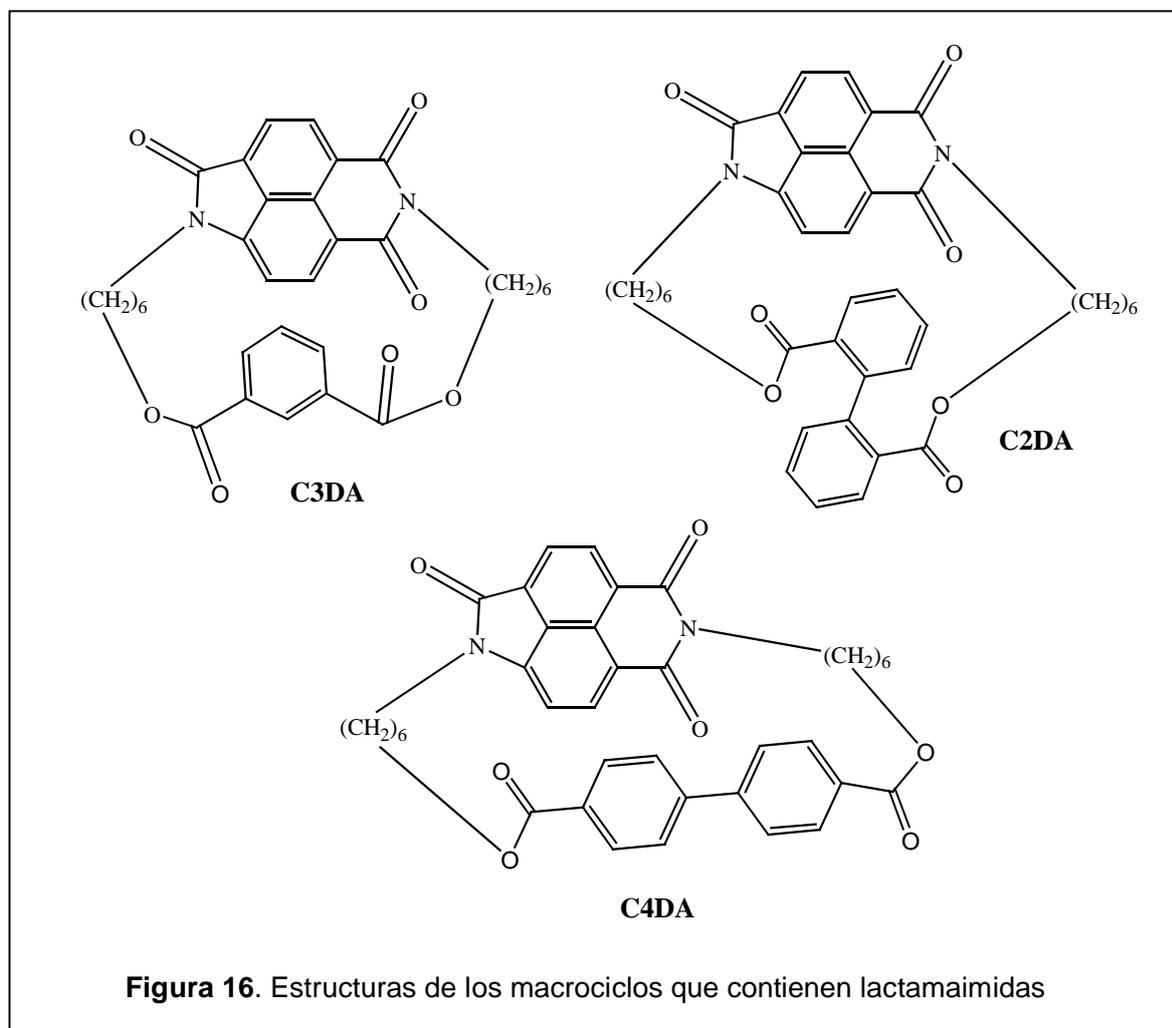
**Esquema 34.** Reacción isodésmica de la caprolactama, utilizada como modelo.

### 5.3.2 Cálculo de las energías de tensión

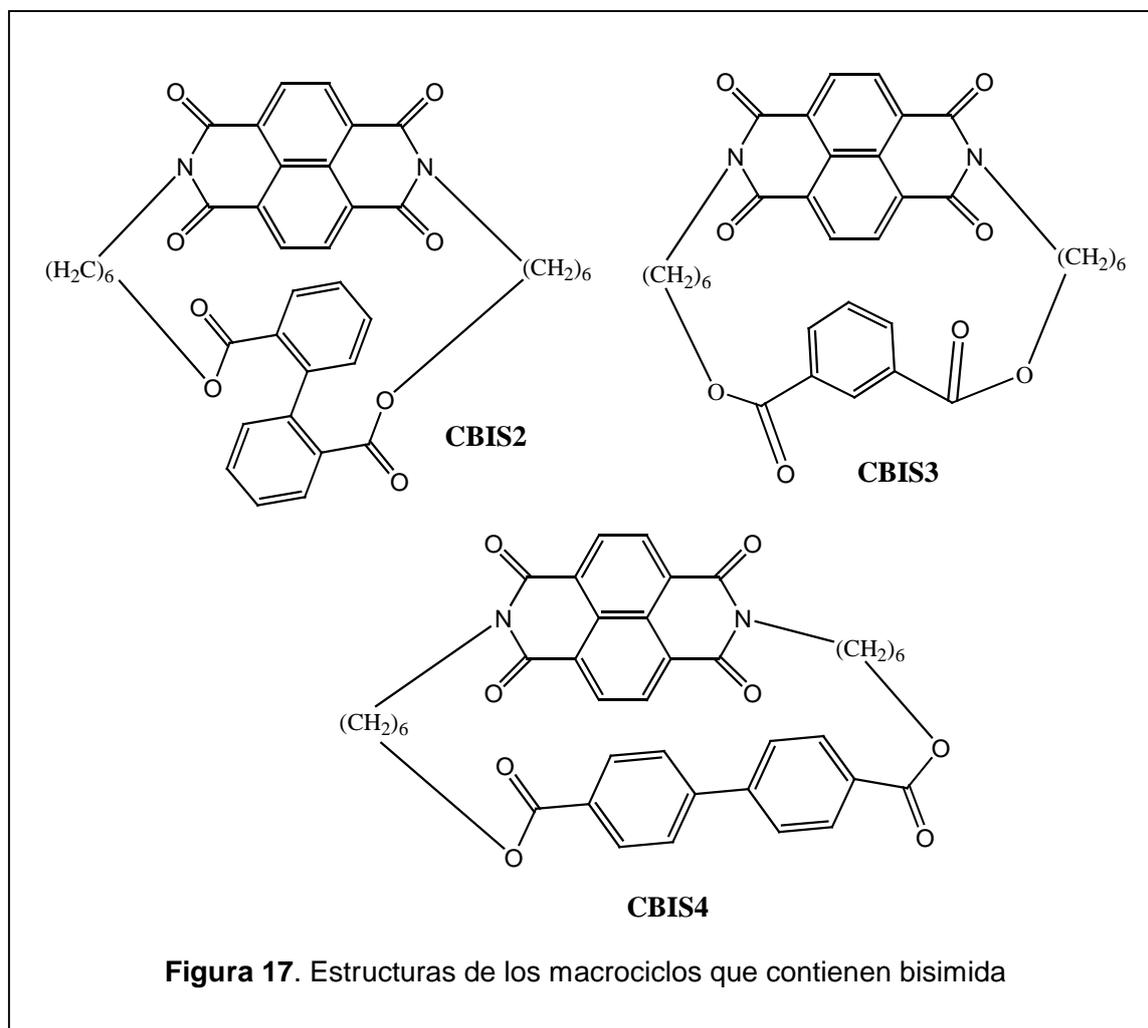
Con este modelo teórico se calcularon las energías de tensión de los macrociclos que se sintetizaron posteriormente y cuyas estructuras se muestran a continuación en la figura 16. Se sintetizan a partir de la lactamaimida o bisimida y dicloruros de ácidos ftálicos.

Se modelaron ciclos derivados de la **lactamaimida** NL6 y se nombran de la siguiente forma: se utiliza la letra **C** para indicar que es un ciclo, seguido de un número que indica la posición de los grupos éster en el anillo bencénico y finalmente las letras **DA** de dicloruro de ácido. Por ejemplo, **C3DA** indica que es un ciclo con una unidad lactamaimida y cuyos grupos éster están en sustitución meta en el anillo bencénico.

Pero cuando es **C2DA** significa que los grupos éster están en posición 2,2' en el diéster de dicarboxifenilo y **C4DA** que los grupos éster están en posición 4,4' en el diéster de dicarboxifenilo (figura 16).



Para ciclos con **unidades bisimida** se usa la letra **C** para indicar que es un ciclo, seguido de la palabra **BIS** para indicar la bisimida seguido del número que se relaciona con los grupos éster en posición meta en el fenilo (figura 17).



Los resultados del estudio teórico se muestran en la tabla 24. Los únicos ciclos que muestran una energía de tensión significativa son **C2DA** y **C4DA** que contienen una unidad lactamaimida y tienen valores alrededor de 10 kcal/mol. Es interesante notar que los correspondientes macrociclos que tienen unidades de bisimida muestran la energía de tensión más baja de 3.4 y  $-1.3$  kcal/mol.

**Tabla 24.** Resultados del estudio teórico para la energía de tensión en los macrociclos.

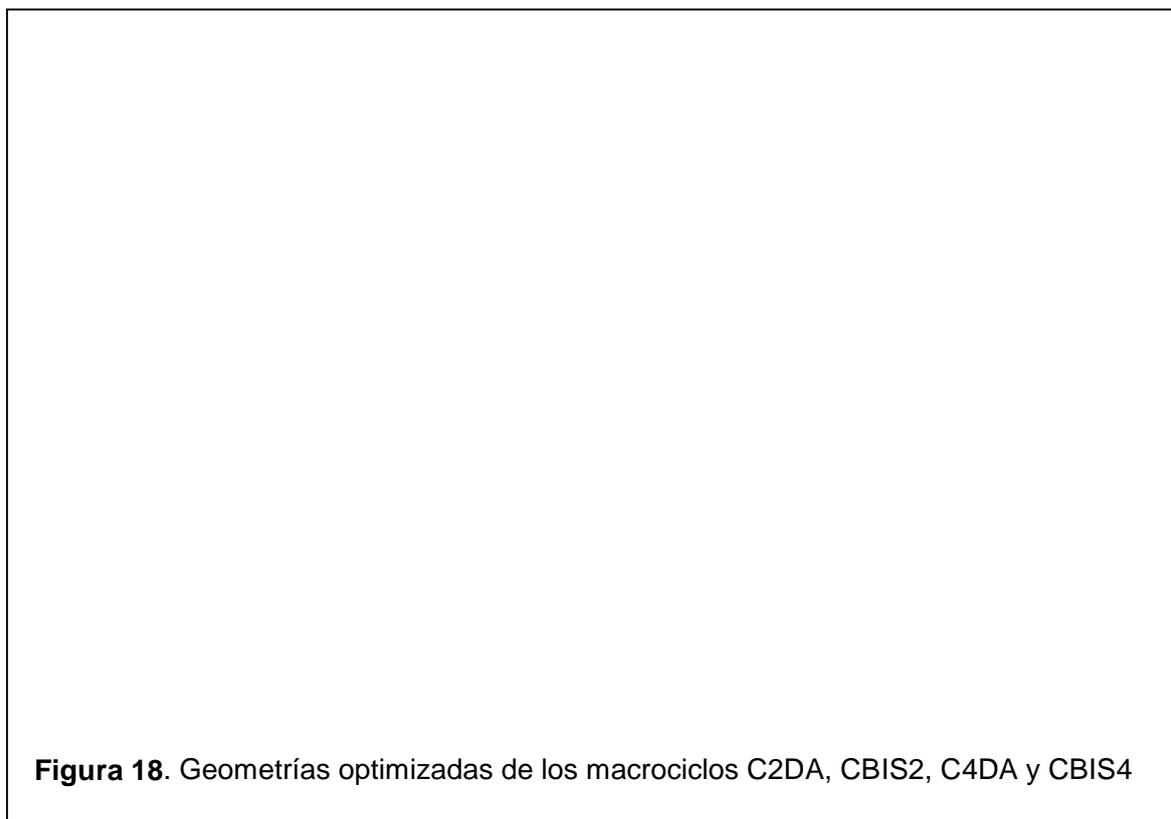
MACROCICLO	Energía de tensión Kcal/mol
C3DA	- 2.9
CBIS3	- 2.9
<b>C2DA</b>	<b>9.9</b>
CBIS2	3.4
<b>C4DA</b>	<b>10.1</b>
CBIS4	- 1.3

Podemos inferir que la ausencia de un grupo carbonilo en la lactamaimida causa una fuerte diferencia en las energías de tensión de los correspondientes macrociclos.

### 5.3.3 Geometrías de los confórmers

Las geometrías de los macrociclos fueron optimizadas a nivel de teoría HF/3-21G. Los anillos bencénicos de la unidades bifenilo están antiperiplanares en estos ciclos. Esta desviación de C2DA y C4DA es de 7-9°, mientras que en los correspondientes macrociclos con bisimidias las desviaciones del plano para los anillos bencénicos son 5° (CBIS2) y 1° (CBIS4), respectivamente.

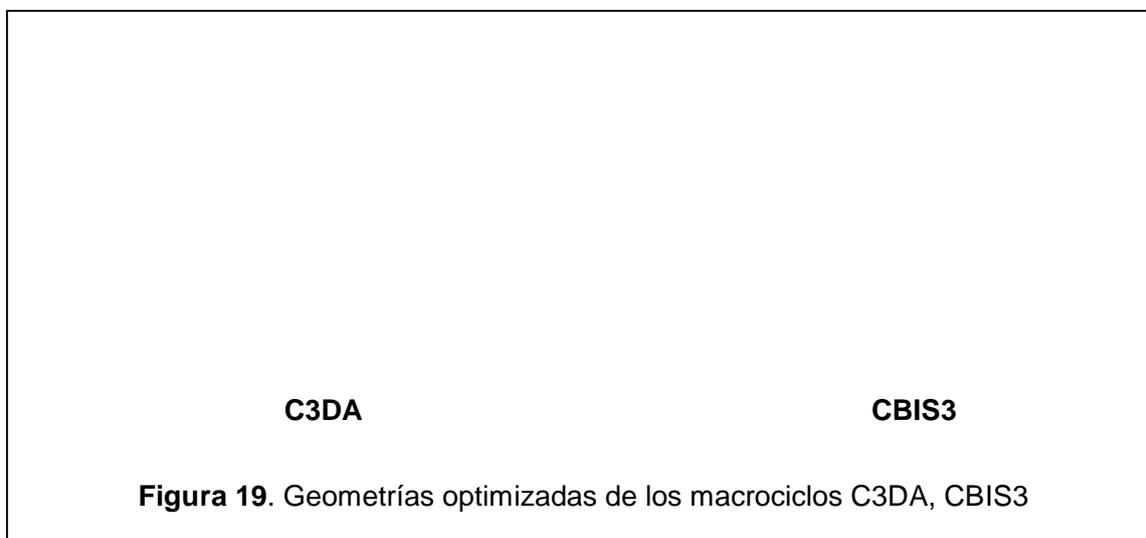
Cuando analizamos las geometrías de más baja energía (figura 18), de los macrociclos estudiados, se puede proponer el origen de la tensión en los ciclos **C2DA** y **C4DA**.



La correlación directa entre las energías de tensión calculadas y los correspondientes cambios en la geometría en los macrociclos indican que la contribución más importante a la energía de tensión proviene de la tensión angular.

A diferencia de los macrociclos que contienen bifenilo, los macrociclos **CBIS3** y **C3DA** no presenta tensión de acuerdo a los resultados del cálculo teórico (valores de  $-2.9$  kcal/mol). Aparentemente, la unidad isoftaloilo no es lo suficientemente grande para causar una importante tensión en estas moléculas (figura 19).

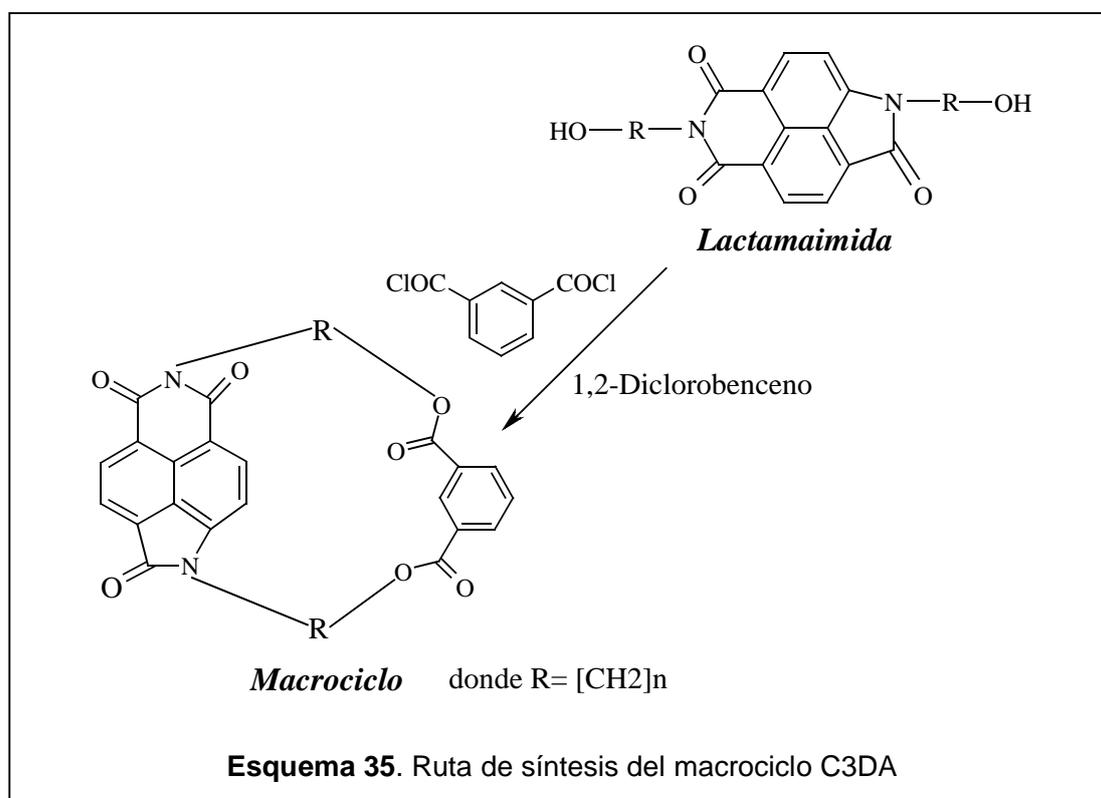
Podemos concluir de los resultados teóricos, que los macrociclos más probables de llevar a cabo la reacción de ROP son C2DA y C4DA mientras que CBIS3 y C3DA serán menos reactivos.



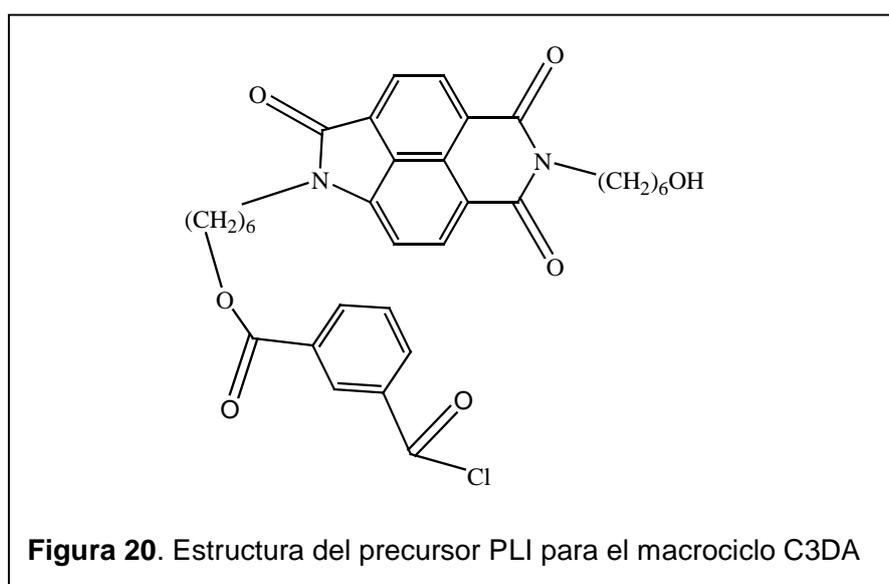
#### 5.3.4 Análisis conformacional de los precursores

Apoyados en los resultados del estudio teórico, se procedió a la síntesis de los macrociclos para verificar la información obtenida por estos cálculos. Sin embargo, no fue posible aislar los ciclos CBIS2 y CBIS4 del sólido obtenido en la reacción de ciclización. Los análisis de RMN y GPC sugieren que se precipitaban junto con los oligómeros lineales, pero no se obtuvo una prueba concluyente. Para explicar este hecho, se realizó un análisis conformacional descrito a continuación.

Para iniciar el estudio tenemos que examinar a las moléculas precursoras del macrociclo. La síntesis es a partir de la lactamimida naftalénica con grupos OH y el dicloruro de isoftaloilo o alguno de los dicloruros de dicarbonil-bifenilo. Como ejemplo, el esquema 35, muestra la ruta de síntesis para el ciclo C3DA.



La reacción se inicia por el ataque del oxígeno del alcohol (lactamaimida) sobre el carbonilo del cloruro de ácido, originando la molécula que se muestra en la siguiente figura.



La siguiente reacción es el ataque del grupo OH sobre el carbonilo del dicloruro de ácido y generar la molécula cíclica. Es importante porque de ella dependerá que se forme el ciclo o se forme una estructura lineal por ataque a otra molécula (intermolecular). Así que tenemos que analizar cuál es la conformación favorecida para cada molécula y su factibilidad para formar ciclos.

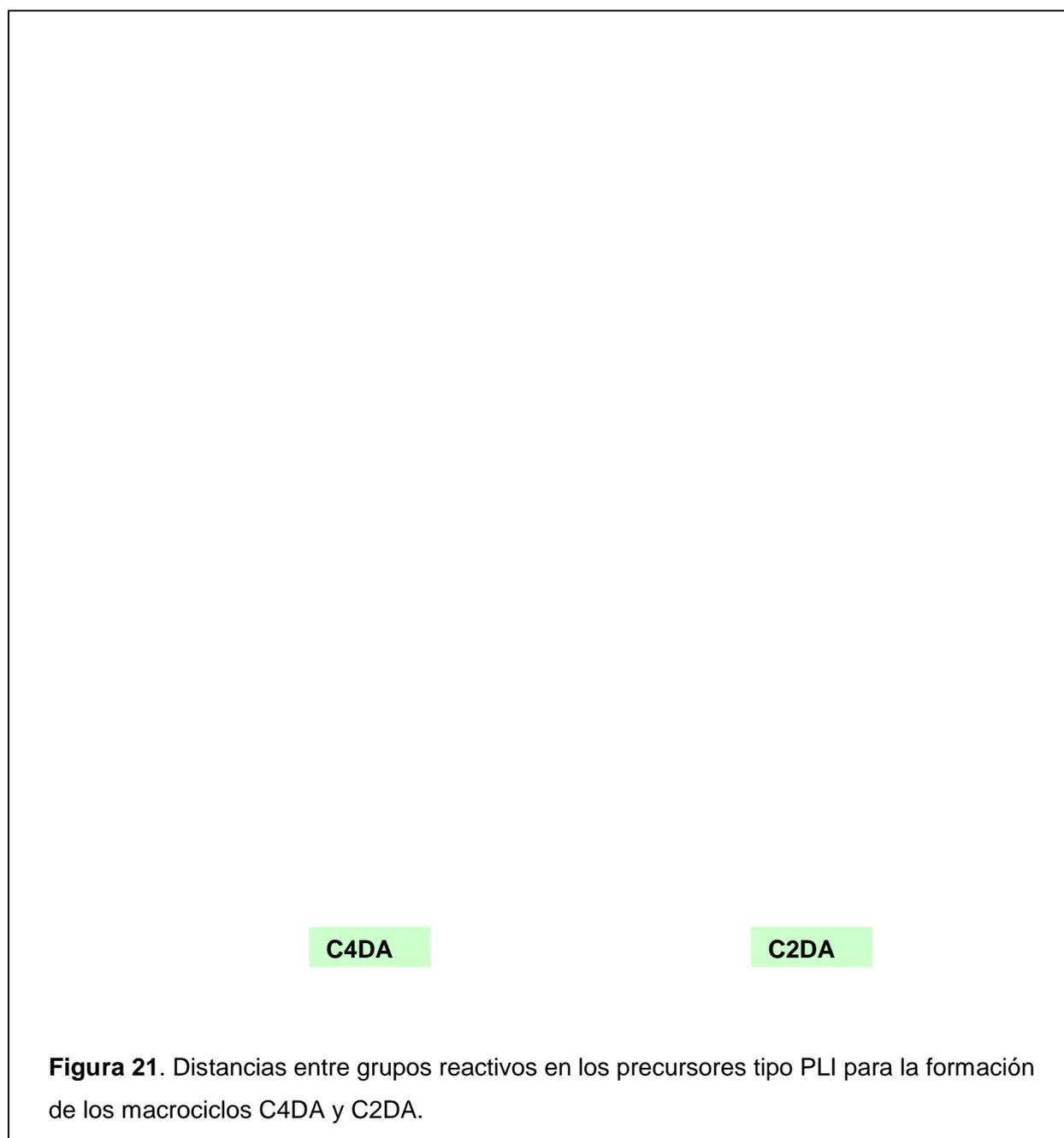
Las estructuras de los precursores y sus energías relativas (kcal/mol) fueron localizadas utilizando el algoritmo MonteCarlo de búsqueda conformacional usando un campo de fuerza MMFF <sup>[67]</sup>.

En estos precursores es fundamental la distancia entre los dos grupos reactivos, ya que entre más corta sea esta distancia más baja es la energía de activación, lo cual favorecerá la formación de los ciclos. Se realizan los cálculos para las moléculas PLI precursoras de los ciclos C4DA y C2DA.

Como antecedente, se tienen los resultados experimentales cuyos rendimientos fueron del 30-60% de los macrociclos C3DA, C2DA, C4DA y CBIS3. Parece que este fenómeno puede deberse a una conformación favorable, que es adoptada por los precursores del tipo **PLI** (figura 21).

La rigidez que imparten las unidades aromáticas a la molécula también son importantes para disminuir la entropía de ciclización. La figura 21 muestra los conformeros de más baja energía de los monómero precursores para los ciclos C2DA y C4DA, los cuales son los más poblados a la temperatura de reacción de 170 °C.

Como puede observarse, las distancias C-O son significativamente más cortas para el precursor del ciclo C2DA que para C4DA (11.3 Å y 29.2 Å respectivamente), en particular en el conformero de más baja energía (E= 0.0). Estos resultados explican el alto rendimiento alcanzado en C2DA, donde la conformación del conformero de mas baja energía favorece la formación del ciclo.



**Figura 21.** Distancias entre grupos reactivos en los precursores tipo PLI para la formación de los macrociclos C4DA y C2DA.

El análisis conformacional en los precursores con bisimida, muestra que los confórmeros de más baja energía son mas favorables que los similares para cuando se tiene una unidad lactamamida. Esto supondría que se favorecería la formación de los ciclos con bisimidias, pero en los resultados experimentales no se obtuvo evidencia concluyente de su formación. La síntesis de los macrociclos con bisimidias se llevo a cabo

con fines comparativos. Sorpresivamente, sólo un macrociclo con unidad bisimida fue aislado y caracterizado (CBIS3).

Lo anterior puede ser debido a la baja solubilidad de los ciclos que contienen bisimidas, lo que impide el aislamiento de los macrociclos. Así, el único macrociclo aislado y caracterizado es aquel sintetizado a partir del dicloruro de isoftaloilo, el cual siempre da productos más solubles comparados con aquellos dicloruros que contienen bifenilos.

## 5.4 Polimerización por apertura de anillo, ROP

En este capítulo se presenta el estudio de modelado molecular para la reacción de polimerización de macrociclos, que contienen una unidad de lactamaimida y una cadena alifática ( $n=2$  y  $6$ ), la cual puede proceder vía un mecanismo catiónico o aniónico (ver sección 2.11). Se toma como referencia el mecanismo que procede en lactonas, ya que el sistema bajo estudio es un éster cíclico.

El modelado de la ROP (polimerización por la apertura de anillo) de tales monómeros es de gran importancia, para entender su comportamiento y analizar la influencia de las posibles reacciones secundarias bajo las condiciones de polimerización, ya que ésta determinará el peso molecular y las propiedades de los polímeros.

Las geometrías moleculares se calcularon con PM3 y, en algunos casos, con HF/3-21G. Para tomar en cuenta las condiciones de polimerización (altas temperaturas) algunos parámetros termodinámicos fueron calculados a 550K.

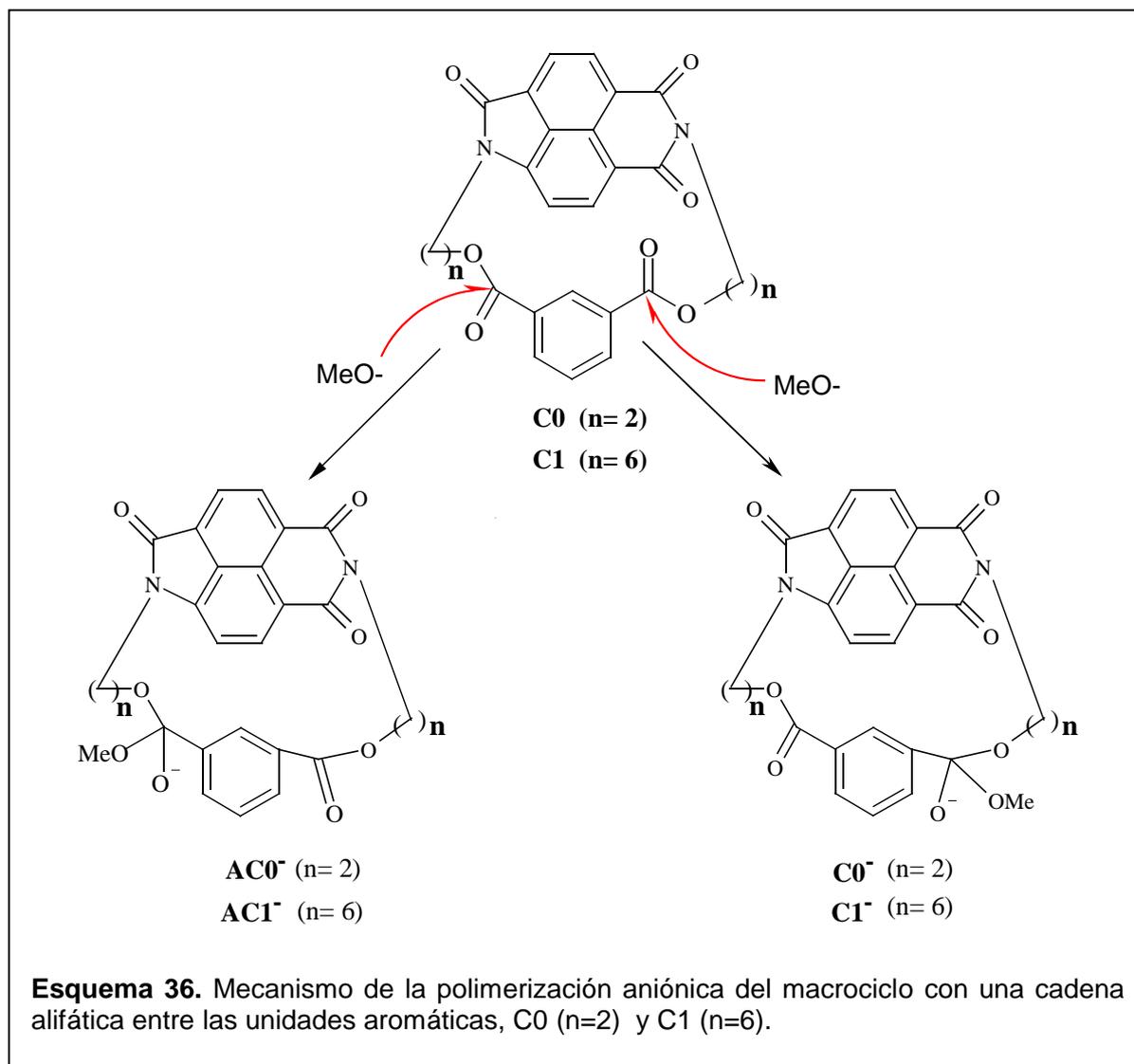
Las energías se calcularon con B3LYP/6-31G. Las energías de activación son calculadas con PM3 o HF/3-21G, ya que se sabe que el método B3LYP subestima significativamente la energía de activación <sup>[81]</sup>.

Se presenta primero el estudio del mecanismo aniónico. Este sistema naftalén-lactamaimida es complicado debido a que en la molécula cíclica hay varios grupos susceptibles de ser atacados por el iniciador.

El iniciador puede atacar a los grupos carbonilo de la molécula, entre ellos, los del grupo éster y los de la lactama e imida. De acuerdo al mecanismo clásico, la reacción inicia con el ataque al carbonilo del grupo éster.

### 5.4.1 Mecanismo vía iniciador aniónico

El esquema 36 muestran el mecanismo probable de la polimerización por apertura de anillo con iniciador aniónico. Este procede por el ataque del ión metóxido  $\text{MeO}^-$  al grupo carbonilo del éster, de la molécula C0 y C1, formando los intermediarios tetraédricos  $\text{AC0}^-$  y  $\text{C0}^-$  para C0 y  $\text{AC1}^-$  y  $\text{C1}^-$  para C1.



El ciclo C0 tiene 2 unidades metilénicas y C1 tiene 6. Elegimos hacer estudios con los dos límites de la cadena alifática que tienen las lactamaimidas sintetizadas, para que sea representativo.

A continuación, se muestran los resultados, en la tabla 25, de los cálculos para la formación de estos intermediarios. Como hay dos grupos éster en la molécula, existe la posibilidad de tener dos posibles intermediarios denominados **C0<sup>-</sup>** y **AC0<sup>-</sup>** para C0, del lado de la imida y **C1<sup>-</sup>** y **AC1<sup>-</sup>** para C1 el carbonilo del lado de la lactama.

**Tabla 25.** Resultados del estudio teórico de la formación de los intermediarios tetraédricos.

REACCIÓN	$\Delta E$ B3LYP/PM3 kcal/mol	$\Delta G$ PM3/PM3 kcal/mol		$\Delta E$ B3LYP/HF kcal/mol	$\Delta G$ HF/HF kcal/mol
		298,15 K	500 K		
$C0 + MeO^- \rightarrow C0^-$	-42,9	<b>-21,8</b>	<b>-12,6</b>	<b>-46,2</b>	<b>-43,5</b>
$C0 + MeO^- \rightarrow AC0^-$	-60,1	<b>-26,5</b>	<b>-16,8</b>		
$C1 + MeO^- \rightarrow C1^-$	-30,2	-15,1			
$C1 + MeO^- \rightarrow AC1^-$	-52,3	-20,7			

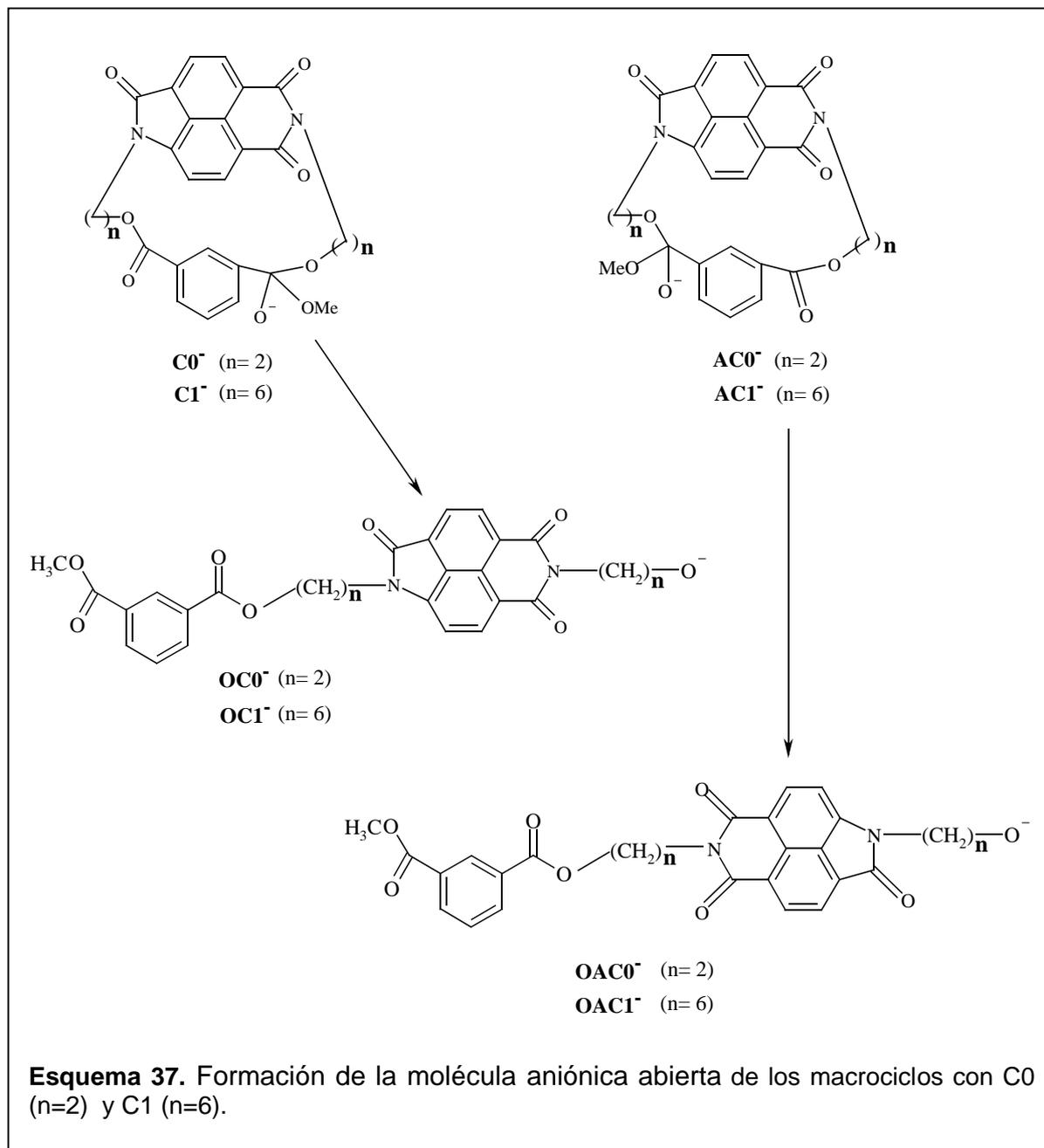
El método B3LYP se refiere a un cálculo con el modelo B3LYP/6-31G.

El método HF se refiere a un cálculo con el modelo HF/3-21G.

Para  $n=2$ , molécula  $C0^-$ , se realizaron cálculos con la aproximación teórica B3LYP/PM3 y B3LYP/HF como estudio comparativo, los cuales dieron resultados similares para  $\Delta E$  (-42.9 y -46.2 kcal/mol respectivamente, tabla 25) y podemos utilizar el método B3LYP/PM3 para el estudio de la polimerización. Las temperaturas elegidas son 298.15 K (25°C) y 500K ( $\cong$  226 °C), para tomar en cuenta la comparación de los resultados calculados a temperatura ambiente y la temperatura de la polimerización en fusión. El resultado muestra que hay una disminución de casi el doble del valor de  $\Delta G$  calculado con el método PM3 (-21.8 kcal/mol a 298 K y -12.6 kcal/mol para 500 K) pero el valor es casi el mismo calculado con el modelo HF/3-21G.

Como puede analizarse de los resultados generales, la formación de los intermediarios tetraédricos es exotérmica y procede sin energía de activación detectable lo cual también ha sido confirmado por otros autores en la literatura, para la formación de este tipo de intermediario tetraédrico [77], donde el valor de  $E_a$  es pequeño. Esto indica que se lleva a cabo la formación de estos intermediarios, siendo ligeramente favorecidos cuando la cadena alifática es más corta; valores menores para los intermediarios derivados de  $C0$ .

El siguiente paso en este mecanismo es la regeneración del carbonilo y la ruptura del anillo, generando una nueva molécula aniónica de estructura abierta, nombrándolas con una O antes del nombre del intermediario del que provienen, por ejemplo  $OC0^-$  a partir del intermediario  $C0^-$  y  $OAC0^-$  a partir de  $AC0^-$ . Las estructuras se muestran en el siguiente esquema.



Los valores calculados de  $\Delta G$  se calcularon con el método PM3/PM3 y temperaturas de 298.15 K y 550 K (tabla 26). La energía de activación se calculó con la aproximación teórica PM3/PM3 y el valor en negro a la derecha se calculó con el modelo HF/3-21G//HF/3-21G.

**Tabla 26.** Resultados del cálculo de los parámetros termodinámicos de la estructura abierta.

REACCIÓN	$\Delta E$ B3LYP/PM3 kcal/mol	$\Delta G$ PM3/PM3 kcal/mol		$\Delta E$ B3LYP/HF kcal/mol	$\Delta G$ HF/HF kcal/mol	Ea PM3/PM3 kcal/mol
		298.15 K	500 K			
C0- $\rightarrow$ OC0-	-4	-0,3	-0,4	-4,2	0,1	13.7; 11.5
AC0- $\rightarrow$ OAC0-	-7,6	-4	-5,7			12.5
C1 $\rightarrow$ OC1-	0,23	-2,5				15.9
AC1 $\rightarrow$ OAC1-	17,2	-0,35				15.2

El método B3LYP se refiere al cálculo con el modelo B3LYP/6-31G.

El método HF se refiere al cálculo con el modelo HF/3-21G. El valor de Ea=11.5 kcal/mol fue calculado con el método HF/HF.

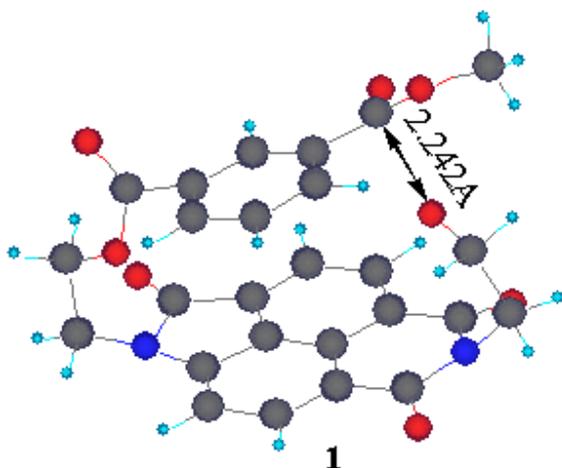
La apertura del macrociclo se ve favorecida para la molécula C0 en comparación con la C1 como resultado de examinar los valores de  $\Delta E$  y  $\Delta G$ , que son menores para OC0<sup>-</sup> y OAC0<sup>-</sup> con respecto a los valores de OC1<sup>-</sup> y OAC1<sup>-</sup>. Asimismo se observa que la apertura del anillo se favorece cuando aumenta la temperatura, lo cual es debido probablemente a la ganancia en entropía.

La diferencia de resultados entre los ciclos C0 y C1 se explican en términos de la estructura molecular. En este caso la principal diferencia es el número de grupos metileno que poseen; entre menor sea éste, la estructura será más rígida y también más tensa, por lo tanto, se favorecerá la apertura del anillo en la estructura con más tensión.

En este caso particular, en el estado de transición para la reacción C0<sup>-</sup>  $\rightarrow$  OC0<sup>-</sup> se tiene una distancia de separación C-O de 2.197 y 2.243 Å (tabla 27, figura 21) calculadas con diferentes modelos, dando una Ea de 11.5 y de 13.7 Kcal/mol calculada con el modelo teórico HF/3-21G y PM3 respectivamente, lo cual concuerda razonablemente si se compara con los parámetros de activación experimentales de la polimerización iniciada por un alcóxido de la  $\epsilon$ -caprolactona (9.4 kcal/mol).

**Tabla 27.** Distancia calculada para el enlace C-O en angstroms a 2 niveles de teoría.

Modelo teórico	Distancia C-O (Å)	Ea (kcal/mol)
HF/3-21G	2.197	11.5
PM3	2.243	13.7

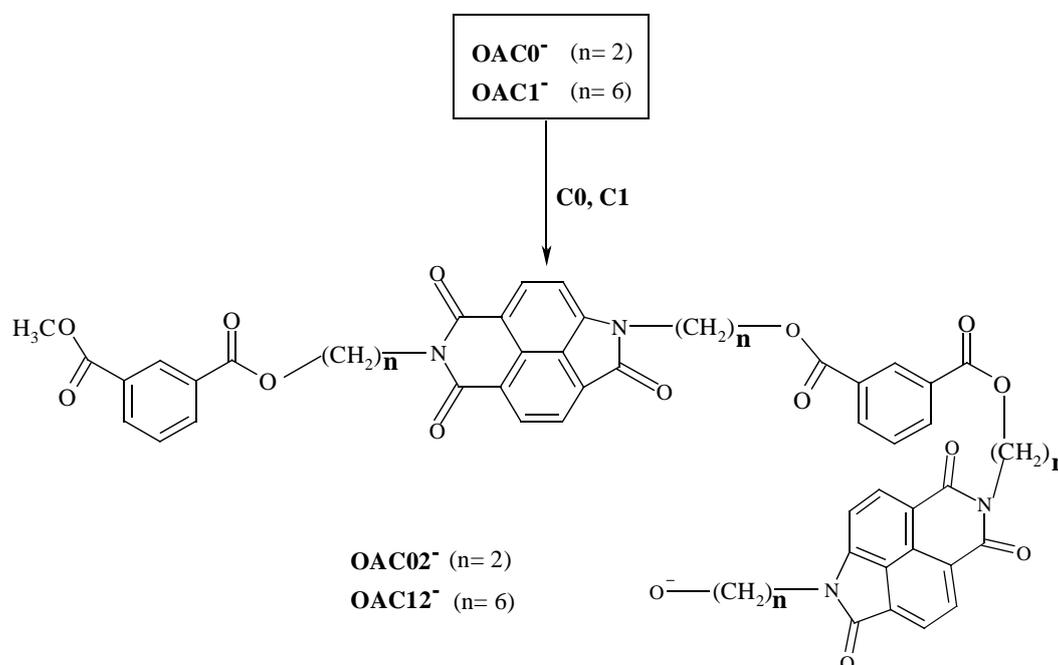


**Figura 22.** Geometrías del estado de transición para  $\text{C0}^- \rightarrow \text{OC0}^-$  (1:PM3, 2:HF/3-21G)

El siguiente paso en la polimerización es la reacción de propagación de la cadena, mediante el ataque nucleofílico de un alcóxido a un carbonilo de éster de la molécula macrocíclica generando un macroiniciador el cual es nombrado como su precursor y adicionando el número 2, por ejemplo  $\text{OC02}^-$  que proviene de la molécula  $\text{OC0}^-$ . El alcóxido es una molécula abierta como  $\text{OC0}^-$ , lo que da como resultado las estructuras ilustradas en el esquema 38. Los parámetros termodinámicos se reportan en la siguiente tabla.

**Tabla 28.** Resultados del estudio teórico para la reacción de propagación de la cadena.

REACCIÓN	$\Delta E$ B3LYP/PM3 kcal/mol	$\Delta G$ PM3/PM3 kcal/mol	
		298,15 K	500 K
$C0 + OC0^- \rightarrow OC02^-$	-0,7	-8	2
$C0 + OAC0^- \rightarrow OAC02^-$	-11,1	-4,6	4,5
$C1 + OC1^- \rightarrow OC12^-$	24,3	6,5	
$C1 + OAC1^- \rightarrow OAC12^-$	17,5	2,6	

**Esquema 38.** Propagación de la cadena; ataque del alcóxido sobre una molécula neutra.

Los resultados del estudio teórico muestran que la reacción es más favorable cuando la cadena de metilenos es más pequeña ( $\Delta E = -0.7$  y  $11.1$  kcal/mol), para las estructuras **OC02<sup>-</sup>** y **OAC02<sup>-</sup>**. Esta es la reacción que puede dar origen a polímeros, aunque la reacción de propagación se vuelve menos probable a altas temperaturas de reacción.

De acuerdo a los resultados de simulación molecular, la polimerización aniónica con metóxido de potasio forma intermediarios tetraédricos seguido de una ruptura acil-oxígeno, generando como nuevos centros activos las especies  $\text{OC0}^-$ ,  $\text{OC1}^-$ ,  $\text{OAC0}^-$  y  $\text{OAC1}^-$  que actúan como nucleófilos y continuarán la propagación de la cadena.

No obstante, hay que considerar a los otros grupos carbonilo en la molécula, que son también susceptibles de ser atacados por el grupo  $\text{MeO}^-$ .

#### 5.4.2 Ataque sobre el carbonilo de lactama e imida

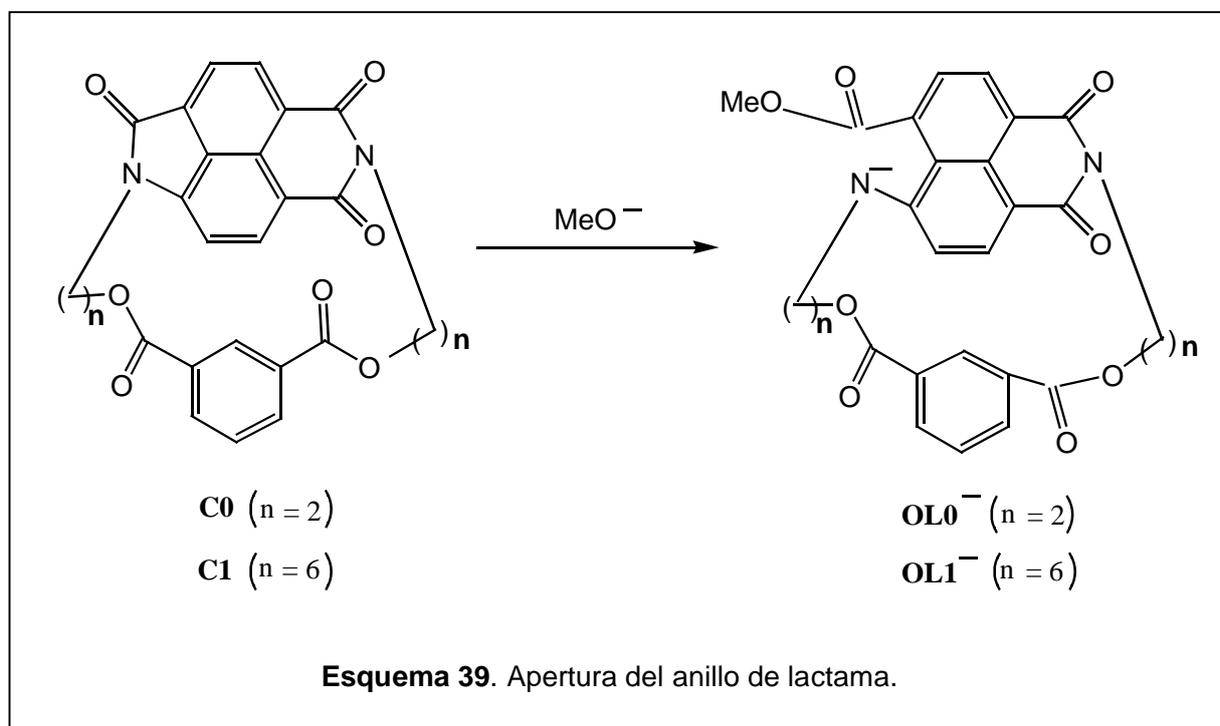
El ataque al carbonilo del anillo de lactama o imida por el nucleófilo  $\text{MeO}^-$  da lugar a la apertura de cualesquiera de los anillos, formando un nuevo centro nucleofílico. La reacción se muestra en el esquema 39.

El ataque del metóxido sobre los grupos carbonilo de la lactama produce como único producto factible la molécula  $\text{OL0}^-$  calculada con el método PM3, con distancias de enlace de alrededor de 2.7 Å, lo cual indica que hay tensión en la estructura.

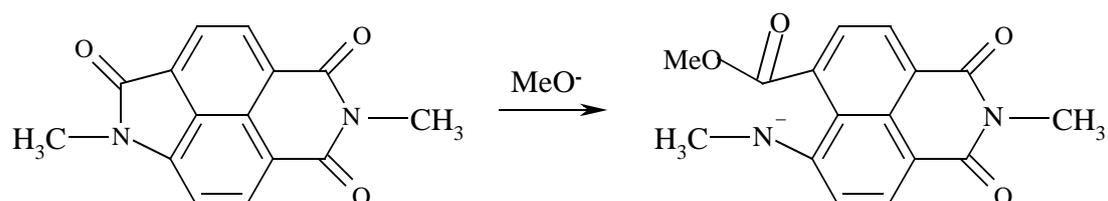
Los resultados de  $\Delta E$  y  $\Delta G$  para la formación de este centro nucleofílico se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 29.** Parámetros termodinámicos calculados para la estructura abierta.

REACCIÓN	$\Delta E$ B3LYP/PM3 Kcal/mol	$\Delta G$ PM3 (Kcal/mol)		Distancia C-N (Å)
		298,15 K	550 K	
$\text{C0} + \text{MeO}^- \rightarrow \text{OL0}^-$	-78,5	-53,1	-45,7	2,807
$\text{C1} + \text{MeO}^- \rightarrow \text{OL1}^-$	-69,2	-50,6	---	2,61



Para validar los valores obtenidos, se analiza una reacción modelo para estudiar la reacción sobre el anillo de lactama con el modelo teórico HF/3-21G y B3LYP/3-21G (tabla 30). La reacción es la siguiente:



**Tabla 30.** Longitud de enlace C-N en el intermediario tetraédrico.

Modelo teórico	Distancia C-N (Å)
HF/3-21G	1.608
B3LYP/3-21G	1.79

Esta reacción modelo procede con la formación inicial de un intermediario tetraédrico seguida por la apertura del anillo de lactama. Los valores calculados para la distancia de enlace en el intermediario tetraédrico son alrededor de 1.7 Å (tabla 30). No obstante, la transformación del intermediario tetraédrico en una estructura abierta se lleva a cabo con una energía de activación de 2.1 kcal/mol con el modelo HF/3-21G (tabla 31), por lo que, los resultados con el método PM3 son aceptables y ayudan a concluir que es probable la formación de la estructura abierta en esta reacción, aunque la distancia de enlace C-N es menor.

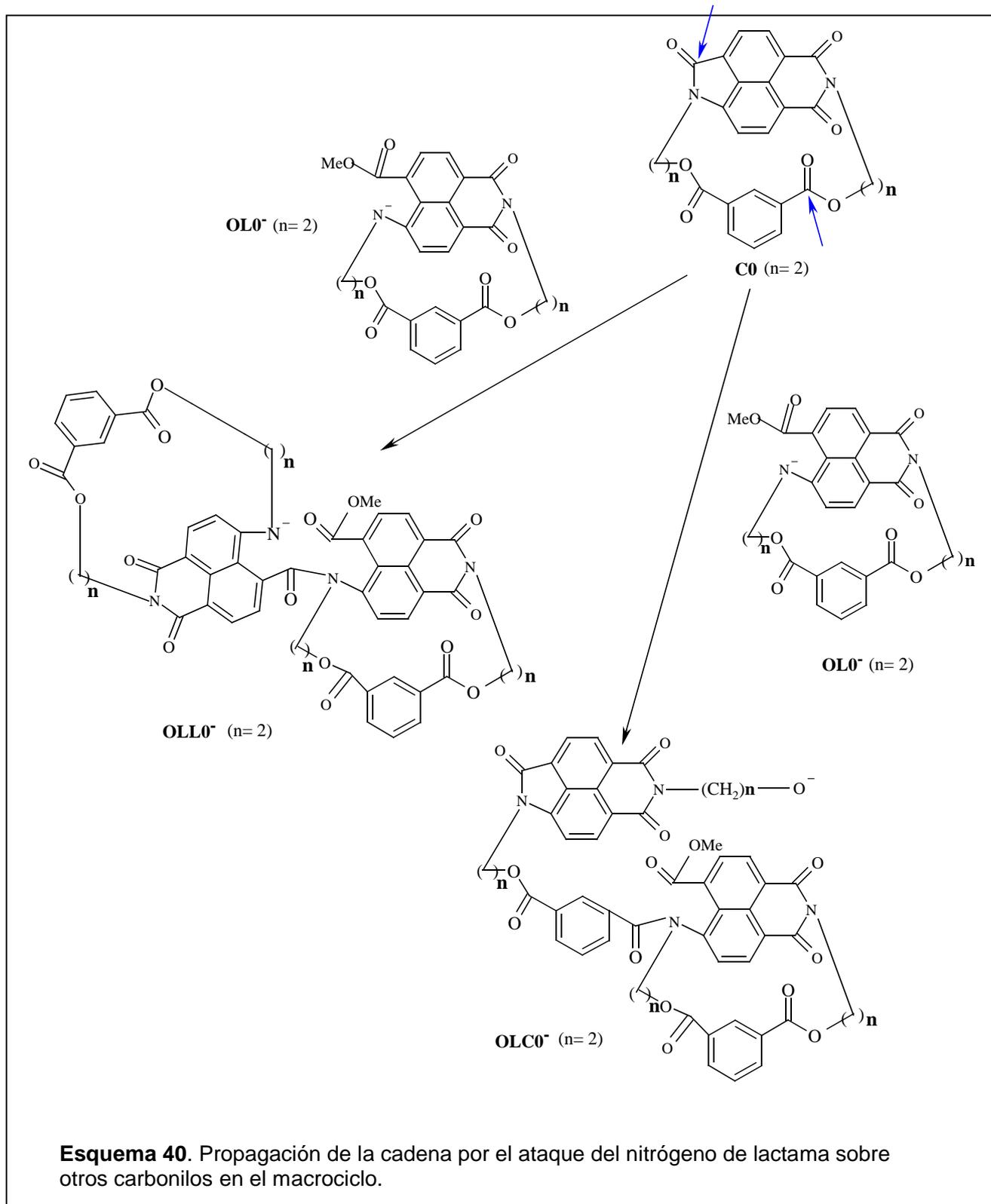
**Tabla 31.** Energía de activación y longitud de enlace C-N para la estructura abierta, calculada con el modelo teórico HF/3-21G.

Ea Kcal/mol	C-N (Å)
2.1	1.899

Continuando con el mecanismo, las reacciones posteriores para estos aniones (moléculas abiertas, **OL0<sup>-</sup>** y **OL1<sup>-</sup>**) envuelven el ataque de éstos sobre moléculas cíclicas neutras para generar un nuevo centro nucleofílico. Las moléculas generadas de esta reacción se ilustran en el esquema 40.

Existen dos posibilidades de reacción: el ataque de la molécula **OL0<sup>-</sup>** sobre el grupo carbonilo de lactama formando la especie **OLL0<sup>-</sup>** ó, el ataque sobre el carbonilo del grupo éster generando la especie **OLC0<sup>-</sup>**. Lo mismo ocurre para la molécula **OL1<sup>-</sup>**.

Los valores calculados con el modelo PM3 ( $\Delta G = 43.1$  y  $49.6$  kcal/mol, tabla 32) predicen que son poco factibles de llevarse a cabo estas reacciones, debido principalmente al impedimento estérico generado por la estructura rígida de la molécula. La inspección de geometría optimizada del producto de reacción, muestra que el enlace C-N en **OLL0<sup>-</sup>** es de 1.52 Å, el cual es más grande que el correspondiente enlace en el anillo de lactama, que es de 1.48 Å, reflejando el impedimento estérico.



**Esquema 40.** Propagación de la cadena por el ataque del nitrógeno de lactama sobre otros carbonilos en el macrociclo.

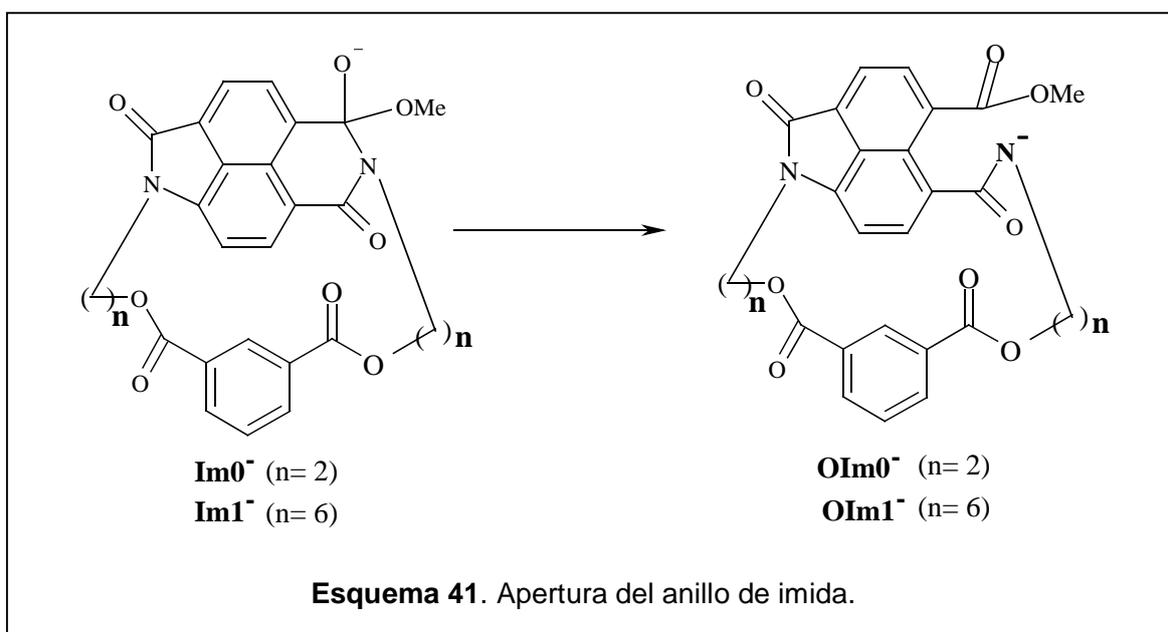
**Tabla 32.** Resultados del estudio teórico de la reacción de propagación de la cadena.

REACCIÓN	$\Delta E$ B3LYP/PM3 kcal/mol	$\Delta G$ PM3/PM3 kcal/mol	
		298,15 K	500 K
$OL0^- + C0 \rightarrow OLL0^-$	18.3	<b>32.1</b>	<b>43.1</b>
$OL0^- + C0 \rightarrow OLC0^-$	35	<b>36.4</b>	<b>49.6</b>

El método B3LYP se refiere a un cálculo con el modelo teórico B3LYP/6-31G // PM3

La evaluación de reacciones posteriores de propagación de la cadena muestran que no se generan especies activas estables. Estas reacciones no pueden dar origen a cadenas poliméricas, debido a que no es posible formar intermediarios estables que continúen la reacción y al fuerte impedimento estérico en las moléculas.

Una segunda posibilidad de reacción secundaria es el ataque del ión metóxido sobre los grupos carbonilo de la imida. La formación de los intermediarios tetraédricos (especies  $Im0^-$  e  $Im1^-$ , la estructura se muestra en el esquema 41) se lleva a cabo factiblemente ( $\Delta G = -25.3$  y  $-23.8$  kcal/mol respectivamente, tabla 33).



**Tabla 33.** Resultados del estudio teórico de la formación del intermediario tetraédrico.

REACCIÓN	$\Delta E$ B3LYP/PM3 kcal/mol	$\Delta G$ PM3/PM3 kcal/mol	
		298,15 K	500 K
$\text{MeO}^- + \text{C0} \rightarrow \text{Im0}^-$	-53.5	<b>-25.3</b>	<b>-16.0</b>
$\text{MeO}^- + \text{C1} \rightarrow \text{Im1}^-$	-45.9	<b>-23.8</b>	

El método B3LYP se refiere a un cálculo con el modelo teórico B3LYP/6-31G // PM3

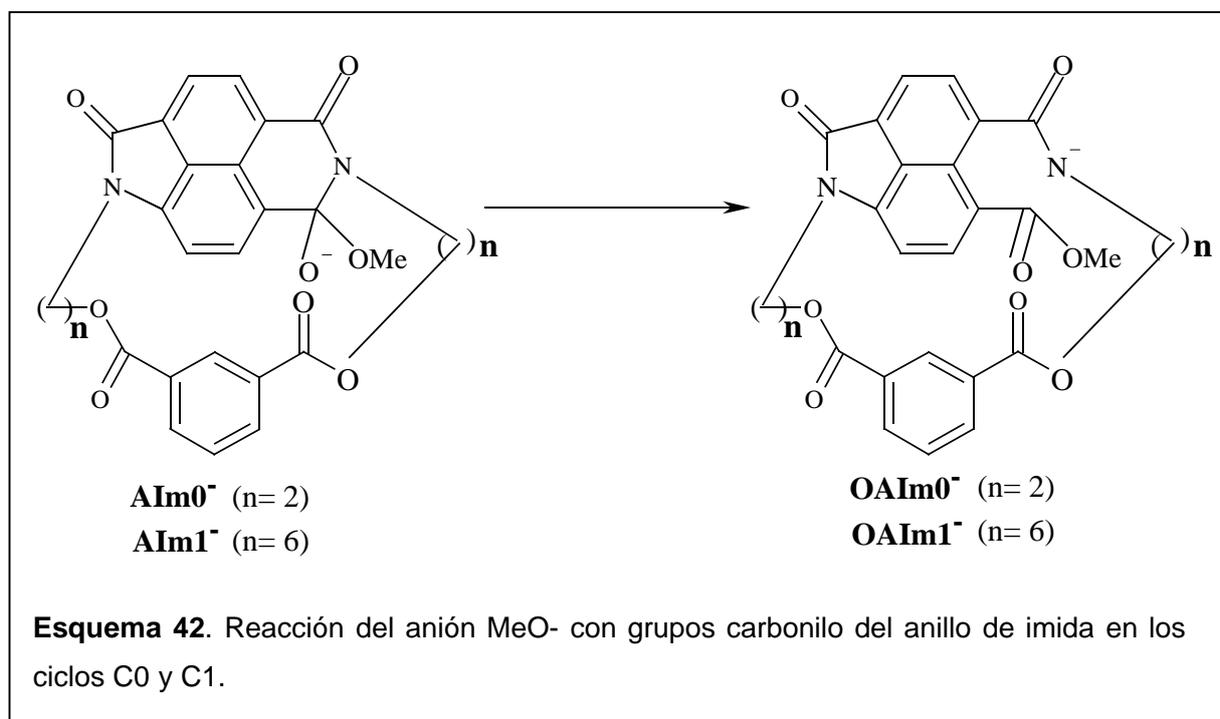
Sin embargo el paso siguiente que implica la formación de las estructuras abiertas **Ol<sub>m0</sub><sup>-</sup>** y **Ol<sub>m1</sub><sup>-</sup>** (esquema 41) esta pobremente favorecida a altas temperaturas ( $\Delta G = -2.7$  kcal/mol a 550 K, tabla 34). Esto se debe a la ganancia en entropía por la apertura del anillo.

**Tabla 34.** Parámetros termodinámicos calculados para la apertura del anillo de imida.

REACCIÓN	$\Delta E$ B3LYP/PM3 kcal/mol	$\Delta G$ PM3 (kcal/mol)		$E_a$ PM3 kcal/mol
		298,15 K	550 K	
$\text{Im0}^- \rightarrow \text{Ol}_{\text{m0}}^-$	11,4	0,6	<b>-2,7</b>	---
$\text{Im1}^- \rightarrow \text{Ol}_{\text{m1}}^-$	16,4	5,4	---	<b>8,3</b>
$\text{Alm0}^- \rightarrow \text{OAl}_{\text{m0}}^-$	7,2	-0,8	<b>-37,6</b>	---
$\text{Alm1}^- \rightarrow \text{OAl}_{\text{m1}}^-$	13,4	0,2	---	<b>7,3</b>

El método B3LYP se refiere a un cálculo con el modelo teórico B3LYP/6-31G // PM3

Dada la estructura del macrociclo, hay dos grupos carbonilo de la imida y se realizaron los cálculos para tomar en cuenta ambos grupos. En el esquema 42 se muestra el ataque sobre el otro carbonilo de imida en el macrociclo. Los resultados muestran valores similares, pero se observa que la formación de la molécula **OAl<sub>m0</sub><sup>-</sup>** esta muy favorecida ( $\Delta G = -37,6$  kcal/mol a 550K) y presumiblemente debe formarse, siendo una reacción secundaria importante. Sin embargo, un análisis de las reacciones posteriores de propagación por ataque sobre otras moléculas cíclicas, dan valores positivos, lo que indica que no formarán polímeros.

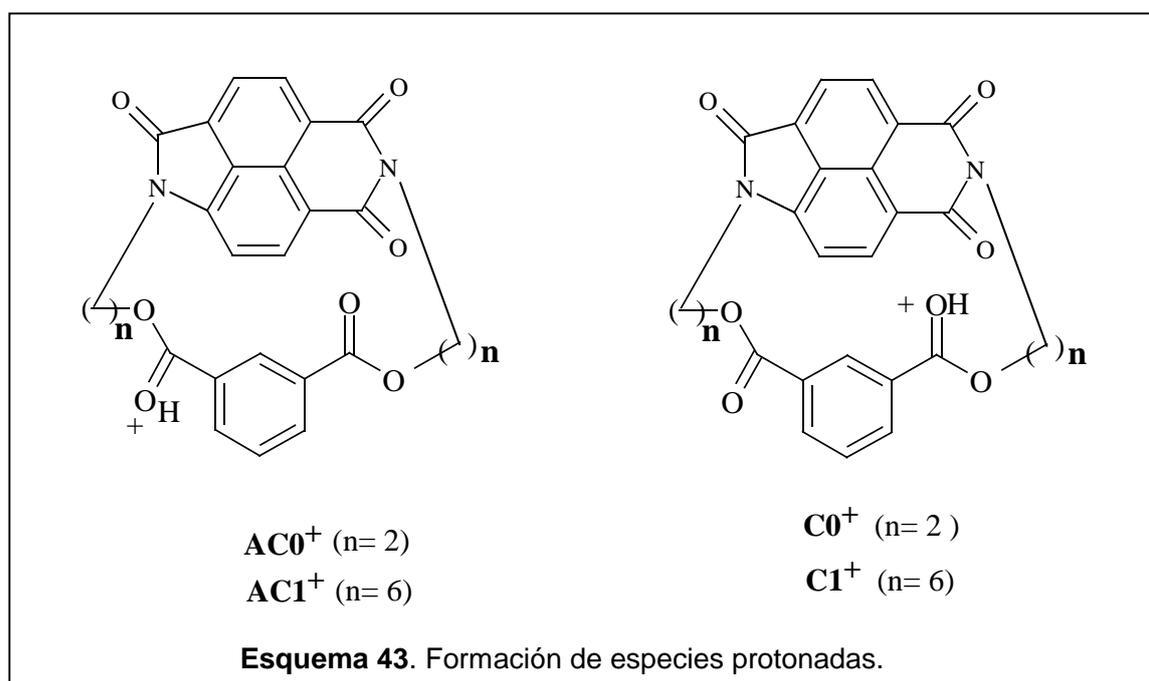


En general, la apertura del anillo de imida es importante sólo a 550 K, tomando en cuenta la baja energía de activación de 7-8 kcal/mol para esta reacción. Esto demostraría que en la lactamaimida el ciclo de imida es más estable a la hidrólisis alcalina que el anillo de lactama, lo cual concuerda con los datos experimentales.

Los cálculos muestran que la apertura del anillo de imida o lactama, son reacciones secundarias que interfieren con la reacción de polimerización, pero no pueden propiciar la propagación de la cadena, por lo cual, no se obtendrán polímeros de alto peso molecular vía este camino de reacción.

### 5.4.3 Mecanismo vía iniciador catiónico

La polimerización por apertura de anillo puede realizarse empleando un iniciador catiónico. En este caso, el primer paso del mecanismo es la protonación del carbonilo exocíclico para producir especies protonadas, AC0<sup>+</sup>, AC1<sup>+</sup>, C0<sup>+</sup> y C1<sup>+</sup> (esquema 43). El iniciador usado para el estudio es el protón H<sup>+</sup>.



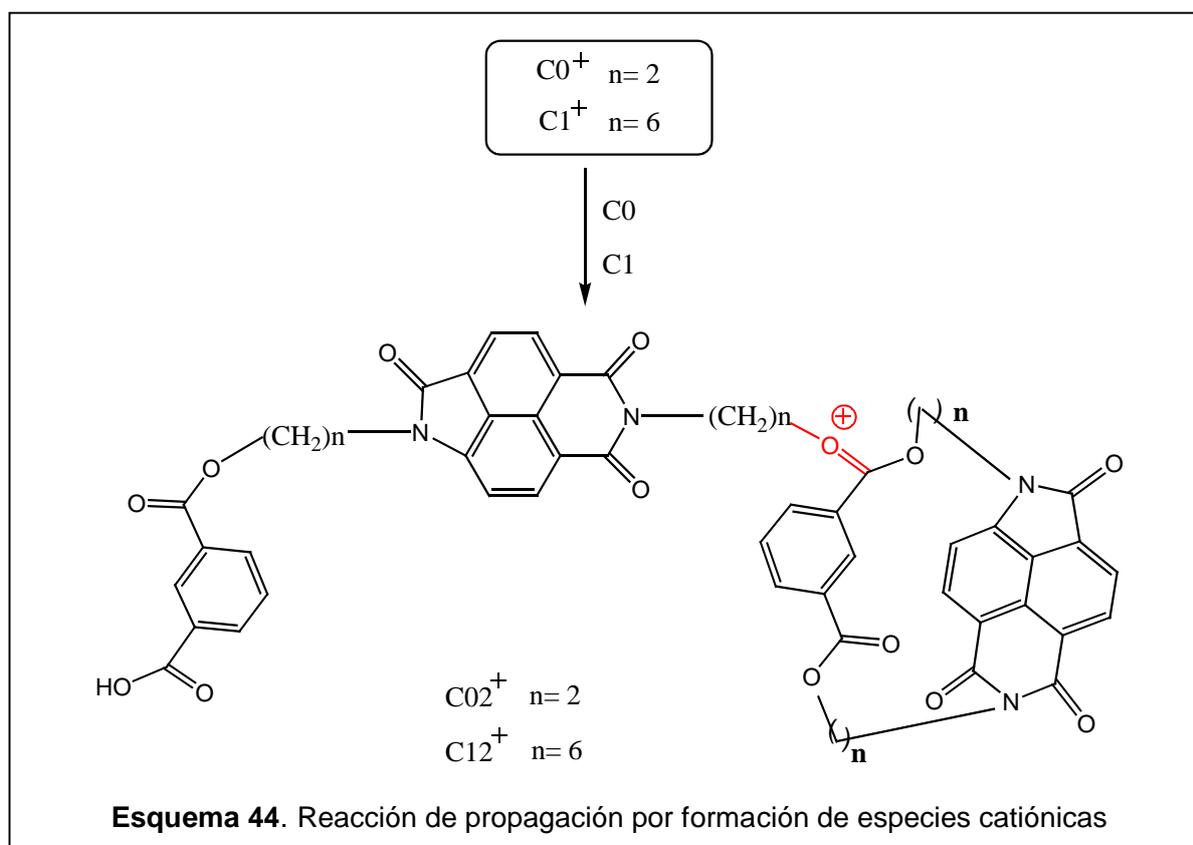
Los resultados del estudio teórico de la tabla 35, muestran que la formación de las especies protonadas son reacciones exotérmicas y proceden con bajas energías de activación, por lo que, son viables.

**Tabla 35.** Parámetros termodinámicos calculados para la protonación del grupo carbonilo.

REACCIÓN	$\Delta E$ B3LYP/PM3 kcal/mol	$\Delta G$ PM3 (kcal/mol)	
		298,15 K	550 K
$C0 + H^+ \rightarrow C0^+$	-215.4	-162.8	<b>155.1</b>
$C0 + H^+ \rightarrow AC0^+$	-211.3	-162.0	-155.0
$C1 + H^+ \rightarrow C1^+$	-217.7	-167.5	---
$C1 + H^+ \rightarrow AC1^+$	-212.7	-168.5	---

El método B3LYP se refiere a un cálculo con el modelo teórico B3LYP/6-31G // PM3

Estas especies protonadas son susceptibles de sufrir el ataque de un oxígeno de otra molécula neutra (esquema 44), propiciando el rompimiento del enlace alquil-oxígeno, para originar una nueva especie catiónica **C02<sup>+</sup>** y **C12<sup>+</sup>**.



De forma similar a la ROP aniónica, la reacción de apertura de anillo es más favorable para C0 que tiene una cadena alifática corta, con respecto a C1 que tiene 6 metilenos. Esto se deduce de los resultados del estudio teórico en la fase gas (tabla 36), donde la formación de la estructura **C02<sup>+</sup>** ( $\Delta E = -28.7$  kcal/mol) y **AC02<sup>+</sup>** ( $\Delta E = -16.7$  kcal/mol) son valores más negativos que los correspondientes a **C02<sup>+</sup>** ( $\Delta E = -7.1$  kcal/mol) y **AC02<sup>+</sup>** ( $\Delta E = -13.0$  kcal/mol). Sin embargo, la situación cambia al considerar el  $\Delta G$  y el incremento de la temperatura.

**Tabla 36.** Datos termodinámicos calculados para la reacción de propagación

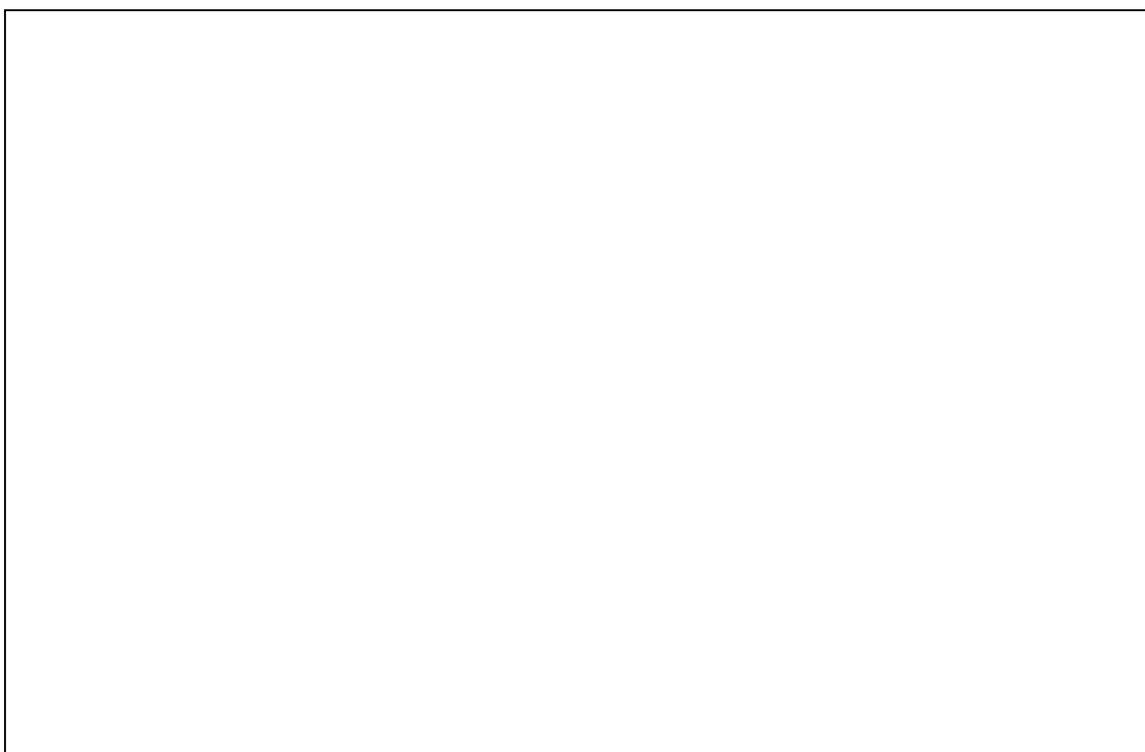
REACCIÓN	$\Delta E$ B3LYP/PM3 Kcal/mol	$\Delta G$ PM3 (Kcal/mol)		Ea PM3 Kcal/mol
		298,15 K	500 K	
$C0^+ + C0 \rightarrow C02^+$	-28,7	-5,2	1,9	23,9
$AC0^+ + C0 \rightarrow AC02^+$	-16,7	3,7	12,9	
$C1^+ + C1 \rightarrow C12^+$	-7,1	3,6		
$AC1^+ + C1 \rightarrow AC12^+$	-13	-1,5		

El método B3LYP se refiere a un cálculo con el modelo teórico B3LYP/6-31G // PM3

Cabe mencionar que las especies  $\mathbf{C1}^+$  y  $\mathbf{AC1}^+$  son precursoras de las especies  $\mathbf{C12}^+$  y  $\mathbf{AC12}^+$  que son estructuras similares a las del esquema 44 pero con el anillo de lactama del lado de la carga positiva de la nueva especie reactiva. Estas especies son susceptibles de continuar reaccionando con otras moléculas cíclicas neutras y crecer la cadena polimérica.

De acuerdo a los resultados, los valores de  $\Delta G$  y de  $\Delta E$  se incrementan con la temperatura demostrando que la fuerza motriz de la reacción no es la entropía sino la liberación de la tensión en el anillo. La energía de activación es de 23.9 kcal/mol y corresponde al estado de transición que se ilustra en la figura 23.

Concluimos que estas reacciones son factibles de llevarse a cabo en la fase gas, aunque no presentan grandes valores de  $\Delta G$  y de  $\Delta E$ , favoreciendo la formación de estructuras con la carga próxima al anillo de lactama a partir de  $\mathbf{C0}^+$  y  $\mathbf{C1}^+$ .



**Figura 23.** Geometría del estado de transición para la reacción  $\mathbf{AC0}^+ + \mathbf{C0} \rightarrow \mathbf{AC02}^+$  con el modelo PM3.

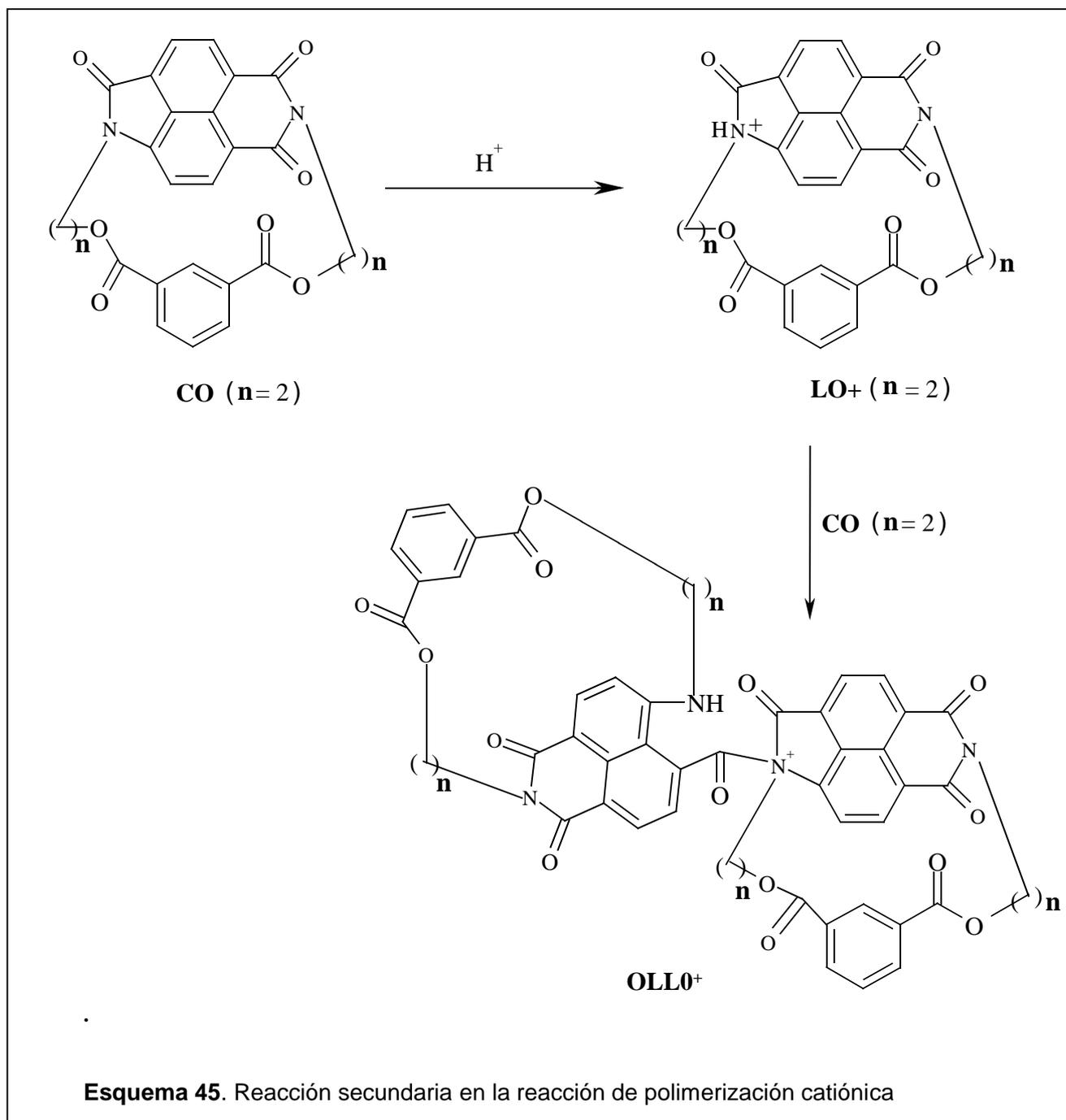
No hay muchas alternativas al proceso de reacción descrito para polimerización con ácidos debido a que la unidad lactamaimida es muy estable en medios ácidos. Pero se puede considerar la posibilidad de reacciones secundarias que son posibles por la protonación de los nitrógenos de la lactamaimida.

#### **5.4.4 Protonación de los nitrógenos de la lactamaimida**

El primer paso implica la protonación del nitrógeno de la lactama o imida. Siendo más favorable que se lleve a cabo en la lactama, debido a que el nitrógeno de ésta es más básico, formando la especie protonada,  $L0^+$ , esquema 45.

El siguiente paso implica el ataque sobre el grupo carbonilo de la molécula catiónica  $L0^+$  por el nitrógeno de una molécula neutra, generando una nueva molécula catiónica susceptible de continuar con reacciones para la polimerización de la cadena. Las reacciones se muestran en el esquema 45.

La reacción de apertura del anillo de lactama esta favorecida por la menor estabilidad de los anillos de 5 miembros comparados con los anillos de 6 de la imida, lo cual se ve apoyado por los resultados teóricos con valores de  $\Delta G = -169.8$  kcal/mol.



Para las reacciones de propagación de la cadena, por el ataque del oxígeno sobre el nitrógeno con carga positiva, los resultados del estudio de simulación molecular muestran que la reacción es poco favorable con valores superiores a los 24 kcal/mol (tabla 37). Podemos concluir que es poco probable que se dé la apertura de cualquiera de los anillos, ya sea, de imida o lactama.

**Tabla 37.** Datos termodinámicos calculados para la posible reacción secundaria

REACCIÓN	$\Delta E$ B3LYP/PM3 kcal/mol	$\Delta G$ PM3 (kcal/mol)	
		298,15 K	500 K
$C0 + H^+ \rightarrow L0^+$	-222.0	-169.8	-162.3
$L0^+ + C0 \rightarrow OLL0^+$	24.9	25.8	36.4

El método B3LYP se refiere a un cálculo con el modelo teórico B3LYP/6-31G // PM3

Por consiguiente, podemos deducir que la polimerización aniónica no conducirá a la obtención de polímeros debido a las reacciones secundarias que involucran a los carbonilos de la unidad lactamaimida, mientras que la polimerización catiónica, aunque menos favorable, procede en forma continua y sin reacciones secundarias. Los resultados de las reacciones de polimerización se presentan en el capítulo 5.10.

## SÍNTESIS DE BISIMIDAS Y LACTAMAIMIDAS

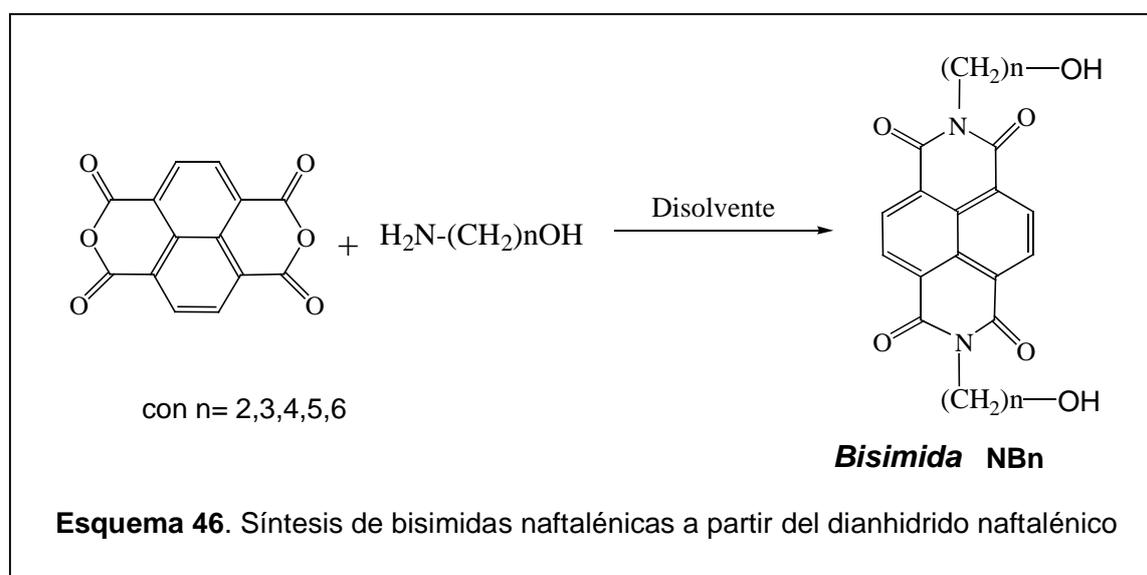
En este capítulo se describe la síntesis de bisimidas y lactamaimidas con sustituyentes alifáticos, así como sus propiedades y caracterización por métodos espectroscópicos.

### 5.5 Bisimidas con sustituyentes alifáticos

Las imidas cíclicas aromáticas se preparan comúnmente a partir del anhídrido precursor, utilizando trietilamina como catalizador y tolueno como disolvente, calentando a reflujo durante 2 horas, con rendimientos del 80-90% [82]. Aunque dependiendo del sustrato se pueden emplear otros métodos menos generales [62].

En particular, las bisimidas naftalénicas se han preparado usando quinolina como disolvente y acetato de zinc como catalizador, elevando la temperatura alrededor de 200 °C durante 4-6 horas, con rendimientos del 30% [83]. Adicionalmente, se ha demostrado que esta reacción procede fácilmente con anhídridos cíclicos, aunque se requieren altas temperaturas para generar la imida [73].

En este trabajo se sintetizaron bisimidas naftalénicas empleando un anhídrido naftalénico y un amino-alcohol, calentamiento a ebullición (esquema 46) utilizando dos tipos de disolvente; 1,4-dioxano y 1,2-diclorobenceno. Los productos se recrystalizaron en butanol. Los rendimientos para las diferentes bisimidas se resumen en la tabla 38.



La terminología utilizada es: NB para designar a la bisimida y n, el número que indica los metilenos en la cadena alifática. Ejemplo: NB5 es una bisimida con una cadena de 5 metilenos (CH<sub>2</sub>).

**Tabla 38.** Rendimientos obtenidos en la síntesis de bisimidias naftalénicas.

Bisimida	Disolvente	Rendimiento (%)	Disolvente	Rendimiento (%)
NB2	1,4-dioxano	54	1,2-diclorobenceno	descompone
NB3	1,4-dioxano	34	1,2-diclorobenceno	31
NB4	1,4-dioxano	50	1,2-diclorobenceno	60
NB5	1,4-dioxano	40	1,2-diclorobenceno	87
NB6	1,4-dioxano	78	1,2-diclorobenceno	91

Los mejores rendimientos para las bisimidias NB4, NB5 y NB6 se obtuvieron cuando se empleó 1,2-diclorobenceno como disolvente, no obstante, debido a que la reacción se lleva a cabo a la temperatura de ebullición del disolvente (aproximadamente 180 °C), en la reacción de NB3 y NB2 se obtiene principalmente el producto de descomposición de la amina. Por lo anterior, NB2 y NB3 se sintetizaron utilizando el 1,4-dioxano como disolvente.

### 5.5.1 Caracterización estructural de las bisimidias

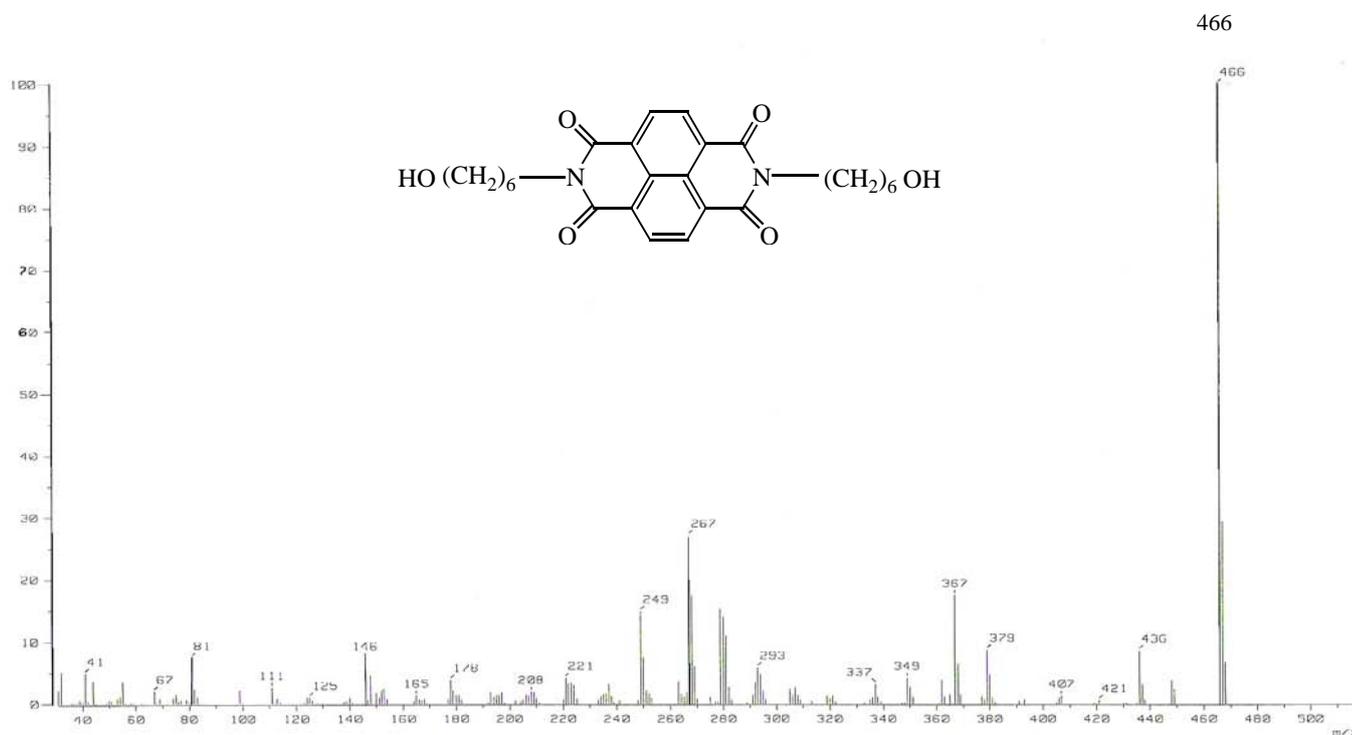
La caracterización de las bisimidias se apoyo en las técnicas de espectrometría de masas EM, resonancia magnética nuclear RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, espectroscopia UV-vis e infrarrojo IR. Los resultados se muestran a continuación.

La siguiente tabla resume los puntos de fusión, la longitud de onda máxima y el peso molecular obtenido por espectrometría de masas (EM) para las diferentes bisimidias. Cabe mencionar que el P.M. determinado coincide con el calculado para la fórmula molecular.

**Tabla 39.** Puntos de fusión, longitud de onda máxima y peso molecular de las bisimidas sintetizadas.

Bisimida	Punto de fusión (°C)	Peso molecular ( $M^+$ )	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)
NB2	316	354	382
NB3	276	382	382
NB4	221	410	382
NB5	204	438	382
NB6	209	466	382

Para todos los compuestos, el pico base en EM corresponde directamente al ión molecular (figura 24) y también se presentan pérdidas de  $[M^+ - 18]$  de  $H_2O$  y  $[M^+ - 31]$  de  $CH_2OH$ , características de alcoholes alifáticos.



**Figura 24.** Espectro de masas para la bisimida NB6. El peso molecular corresponde con el ión molecular.

En todos los casos, las bisimidas muestran la misma longitud máxima de absorción alrededor de 382 nm, lo que se explica por el hecho de que son moléculas muy simétricas que sólo varían en la extensión de la cadena alifática y no hay incremento de la conjugación.

En la figura 25 se muestra el espectro UV-vis para la bisimida NB3, se señalan los picos 3 que se presenta a una longitud de onda de 362 nm y el pico 4 que corresponde a la absorción máxima a 382 nm. Para las demás bisimidas se obtuvieron espectros similares. Los puntos de fusión varían entre 200-300 °C, debido a la unidad naftalénica que le confiere estabilidad térmica.

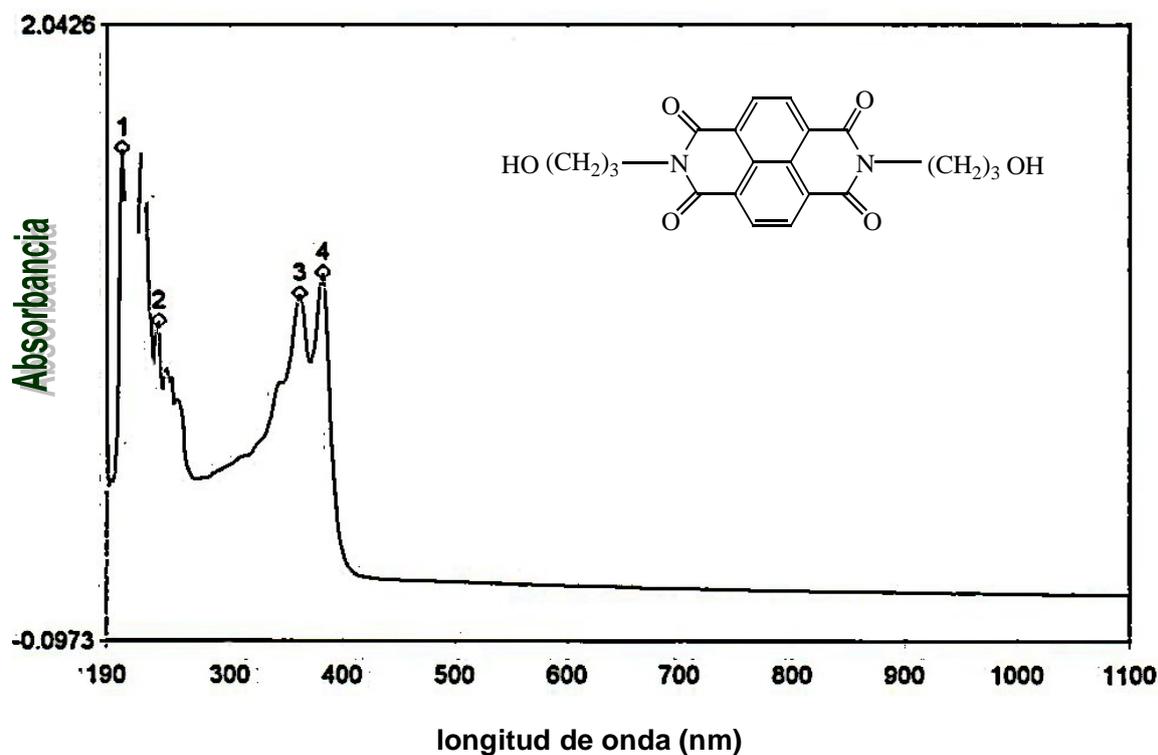


Figura 25. Espectro de UV-vis para la bisimida NB3.

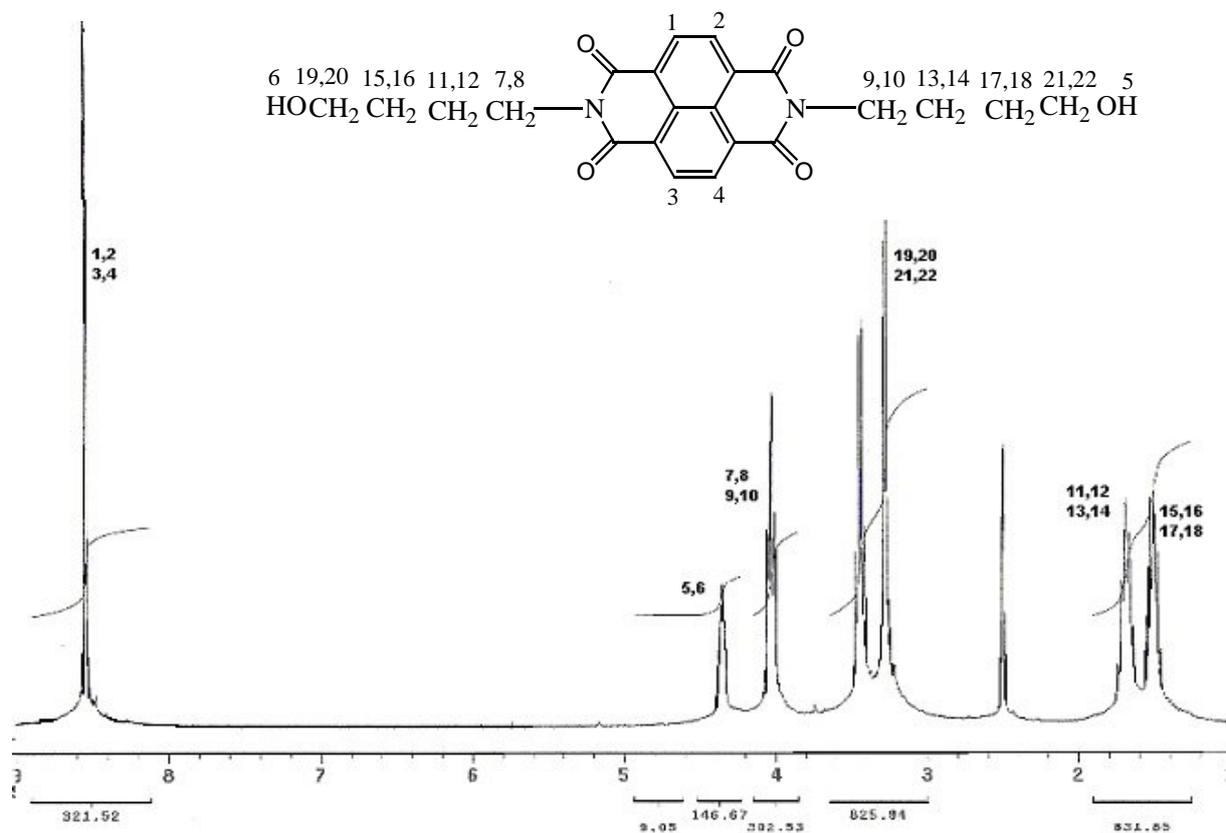
Se obtuvieron los espectros de IR en estado sólido y se compararon las principales señales de las bisimidas con respecto al dianhidrido de partida. En las bisimidas la señal característica de C=O de anhídrido en  $1782\text{ cm}^{-1}$  desaparece y aparecen 2 señales entre  $1650$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al C=O de imida, además de señales entre  $2850$  y  $2960\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a C-H alifático. La tabla 40 muestra las señales para NB6 (bisimida con 6 unidades metilénicas) y el dianhidrido naftalénico.

**Tabla 40.** Comparación de señales características del dianhidrido y la bisimida NB6.

Dianhídrido		Bisimida (NB6)	
Señales	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Señales	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-H arom.	3085	C-H arom.	3080
C=O anh.	1782	C=O imida	1657 y 1699
		C-H al.	2853 y 2930
		O-H (aguda)	3347

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

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  característicos de estos compuestos, muestran un singlete para los protones del anillo naftalénico a 8.6 ppm; un triplete para los protones de los grupos hidroxilo (OH) que aparecen entre 4.2 y 4.9 ppm; un triplete para los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) unidos a nitrógeno que aparecen entre 4 y 4.1 ppm. La siguiente figura muestra el espectro de RMN- $^1\text{H}$  para NB4.

**Figura 25.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de la bisimida NB4, con 4 unidades metilénicas.

Los espectros de RMN-<sup>13</sup>C de estos compuestos se caracterizan por su señal para el grupo carbonilo que aparece a 162.58 ppm (C=O), además de las señales a 130.27 ppm (CH aromático), 126.18 y 126.96 ppm (C cuat. arom.), 57.642 ppm (CH<sub>2</sub> unido a O) y 42.28 ppm (CH<sub>2</sub> unido a N).

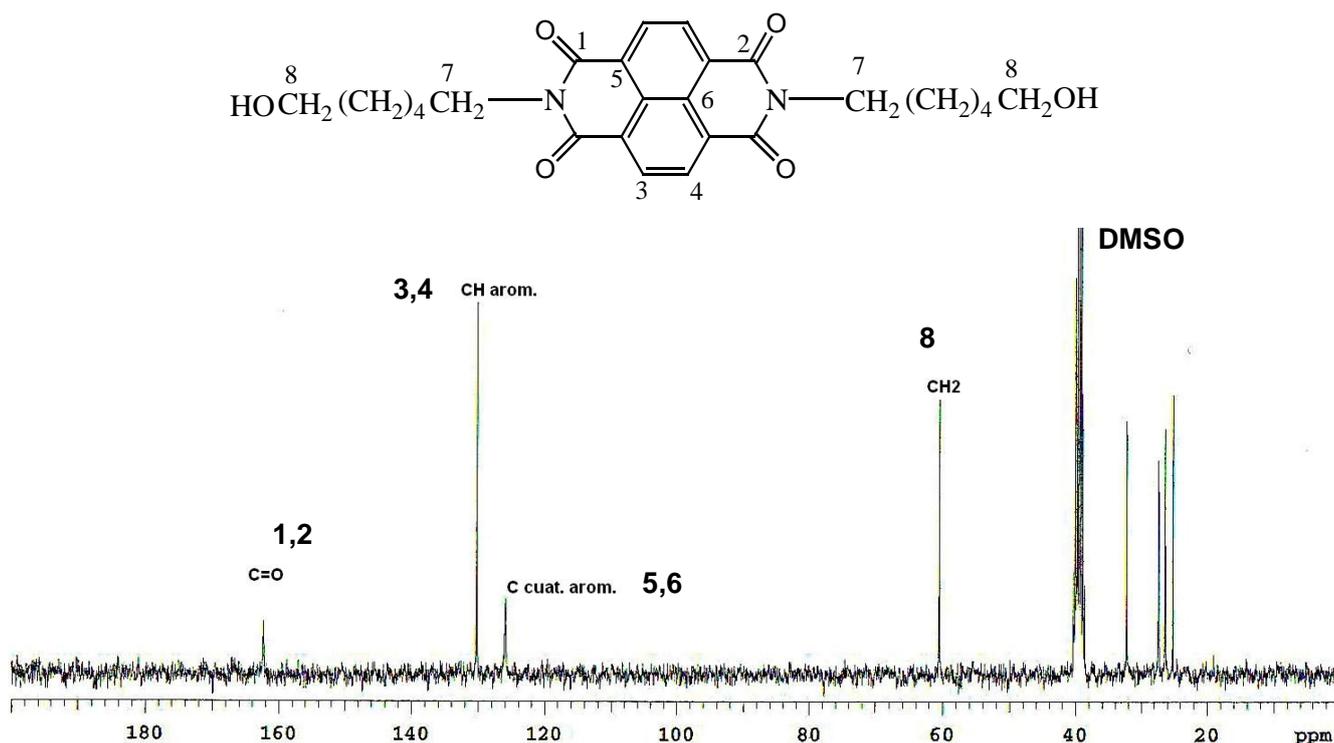


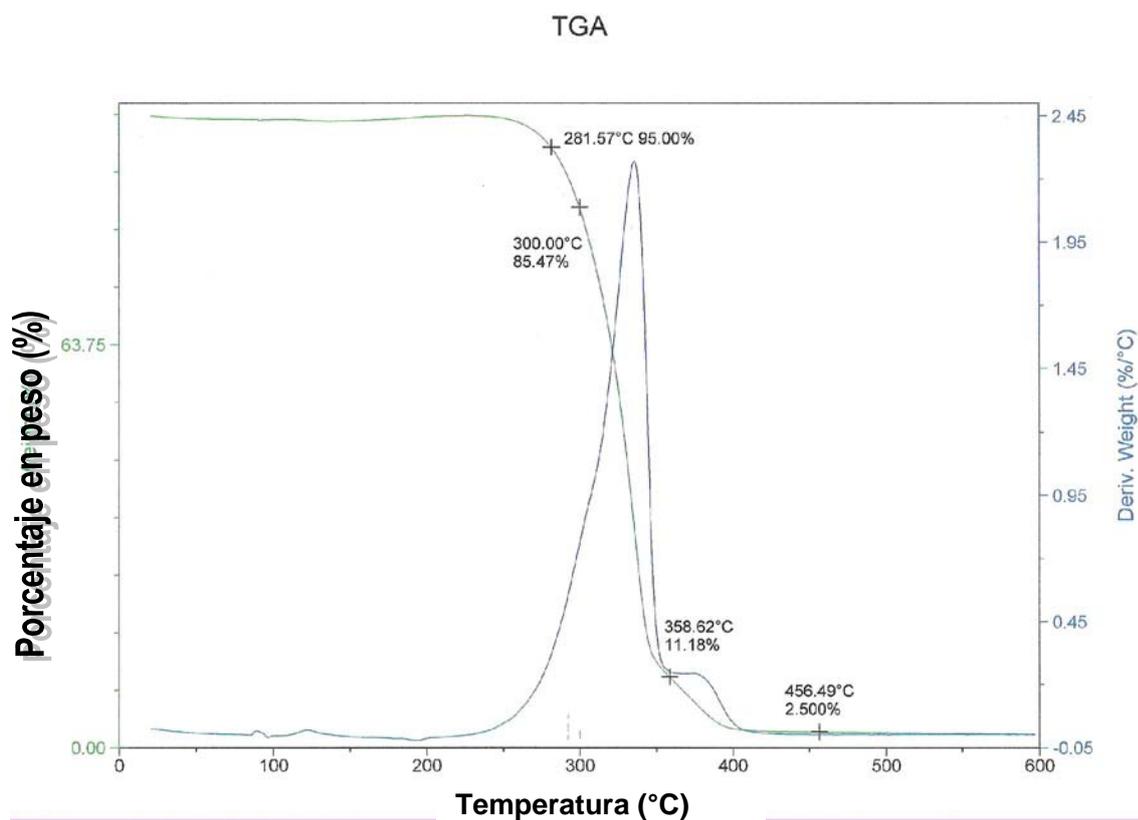
Figura 27. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de la bisimida NB6.

### 5.5.2 Propiedades térmicas de las bisimidas

Katz y colaboradores<sup>[83]</sup> han sintetizado estas bisimidas naftalénicas como posibles candidatos de semiconductores de canal n y una de las propiedades que buscan, es la estabilidad térmica y ambiental.

Al determinar las propiedades térmicas de las bisimidas sintetizadas, se encontró que presentan buena estabilidad térmica, ya que el T<sub>10</sub> determinado por TGA, muestra temperaturas entre los 280 y 300 °C. Los resultados se resumen en la tabla 41.

Estos valores de  $T_{10}$  indican la temperatura a la cual se pierde el 10% de la muestra en peso, ya sea por reacciones de combinación o de descomposición, por lo cual, es la temperatura a la cual se considera que el material ya no es estable y pierde sus propiedades características. En la figura 27, se muestra la curva obtenida por TGA para la bisimida **NB4**.



**Figura 28.** Curva de TGA de la bisimida NB4 con 4 unidades metilénicas.

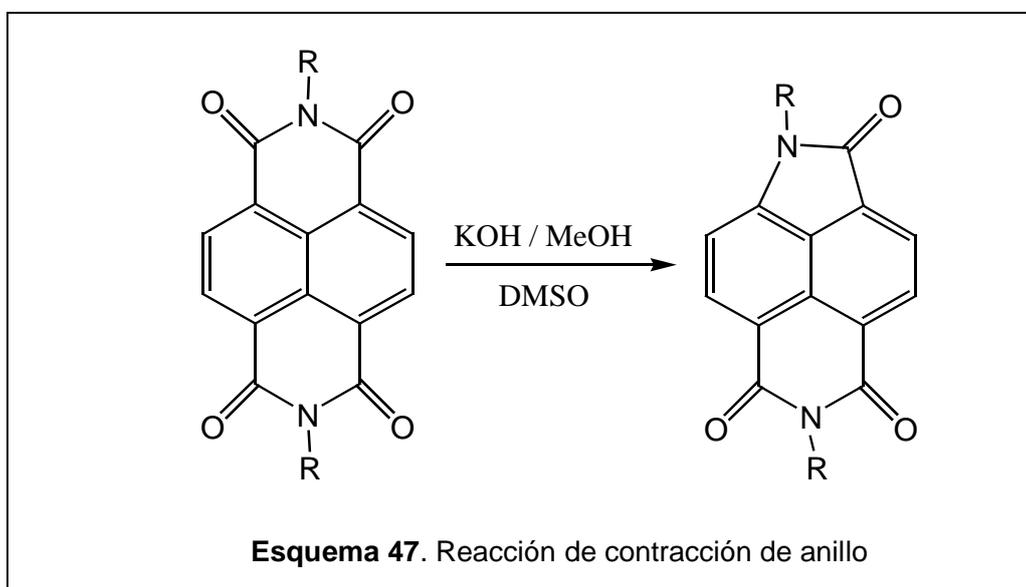
**Tabla 41.** Resultados del análisis termogravimétrico de las bisimidas sintetizadas.

Compuesto	$T_{10}$ (°C)
NB2	281.03
NB3	302.07
NB4	295.0
NB5	312.05
NB6	306.03

## 5.6 Síntesis de lactamaimidas

Las lactamaimidas naftalénicas son compuestos sintetizados a partir de sus bisimidas correspondientes (esquema 47), por la reacción de contracción de anillo [9,10].

Las lactamaimidas se sintetizaron de acuerdo al método descrito por Langhals<sup>[2]</sup> y se compararon los rendimientos con los obtenidos al realizar la modificación experimental derivada del estudio teórico (ver sección 5.1). Los compuestos se caracterizaron por espectroscopía de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C e IR.



Utilizando el método de referencia las bisimidas se disolvieron en dimetilsulfóxido y se les agregó una disolución de hidróxido de potasio en metanol. La mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas, se dejó enfriar y se precipitó en una disolución acuosa de HCl (relación 1:2 con respecto al ácido), después de lo cual se separó una sal de color rojo intenso. Este sólido se calentó a reflujo en una solución de etanol:HCl (relación 1:6) durante 2 horas. Se filtró el sólido obtenido y se purificó por cromatografía en columna con cloroformo como eluyente.

De las conclusiones derivadas del estudio teórico sobre el mecanismo de reacción (capítulo 5.1), se llevo a cabo una variación utilizando un flujo constante de oxígeno, observándose un incremento considerable en el rendimiento del producto. Una cualidad de esta modificación es la obtención de un producto puro, sin necesidad de purificación posterior, es decir, se evita la separación del producto por cromatografía en columna. En la tabla 42, se muestran los rendimientos obtenidos para la síntesis de las lactamaimidas bajo las condiciones de reacción, usando el método de referencia y la modificación propuesta.

De acuerdo al mecanismo propuesto, el oxígeno favorece la oxidación efectiva del carbanión generado (capítulo 5.1.8), reduciendo la posibilidad de reacciones secundarias e incrementando la cantidad de producto.

La terminología utilizada para designarlos es: NL para señalar que es una lactamaimida y n, el número que indica la longitud de la cadena alifática. Ejemplo: NL5 es una lactamaimida con una cadena de 5 metilenos ( $\text{CH}_2$ ).

**Tabla 42.** Rendimientos obtenidos para la síntesis de lactamaimidas naftalénicas bajo diferentes condiciones de reacción.

Lactamaimida	Condiciones de reacción (Referencia)	Rendimiento (%)	Condiciones de reacción (Modificación)	Rendimiento (%)
NL2	KOH, $\text{CH}_3\text{OH}$ , DMSO	—	KOH, $\text{CH}_3\text{OH}$ , DMSO, $\text{O}_2$	—
NL3	KOH, $\text{CH}_3\text{OH}$ , DMSO	9	KOH, $\text{CH}_3\text{OH}$ , DMSO, $\text{O}_2$	16
NL4	KOH, $\text{CH}_3\text{OH}$ , DMSO	20	KOH, $\text{CH}_3\text{OH}$ , DMSO, $\text{O}_2$	60
NL5	KOH, $\text{CH}_3\text{OH}$ , DMSO	31	KOH, $\text{CH}_3\text{OH}$ , DMSO, $\text{O}_2$	90
NL6	KOH, $\text{CH}_3\text{OH}$ , DMSO	33	KOH, $\text{CH}_3\text{OH}$ , DMSO, $\text{O}_2$	97

Estos resultados experimentales apoyan las conclusiones generadas del estudio teórico para esta reacción (favorecida en presencia de oxígeno). Se obtuvieron los rendimientos más altos para la síntesis de lactamaimidas reportados hasta el momento.

Al disminuir el número de metilenos de la cadena alifática unida al nitrógeno, el rendimiento de la reacción disminuye. Y aunque los resultados muestran un notable incremento en los rendimientos de los productos, pese a ello, la lactamaimida NL2 no pudo ser obtenida o detectada por IR y RMN protónica.

A continuación se describe la caracterización de las lactamaimidas y posteriormente el análisis de resonancia magnética protónica en relación con la longitud de la cadena alifática.

### 5.6.1 Caracterización estructural de las lactamaimidas

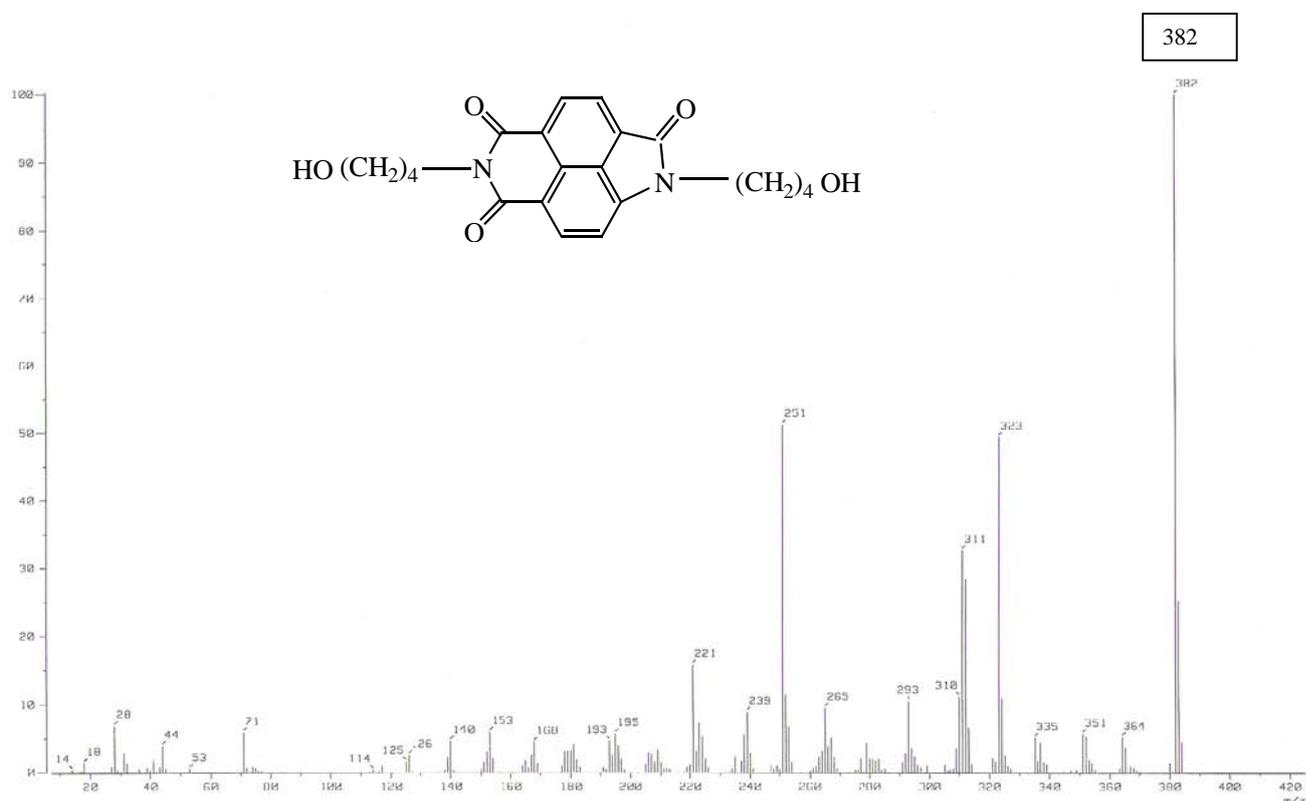
En la tabla 43 se presentan los puntos de fusión y el peso molecular obtenido de los correspondientes espectros de masas. En el caso de la lactamaimida NL2, no fue posible obtener evidencia de su formación y todos los experimentos (modificaciones en el disolvente, temperatura y tiempo de reacción) dieron como resultado la recuperación de la bisimida original.

**Tabla 43.** Puntos de fusión y pesos moleculares de las lactamaimidas sintetizadas.

Lactamaimida	Punto de fusión (°C)	Peso Molecular (M <sup>+</sup> )
NL2	—	—
NL3	145	354
NL4	145	382
NL5	148	410
NL6	135	438

Para determinar si el problema era la purificación y la pequeña cantidad de producto formado de NL2, se realizaron pruebas a diferentes condiciones de reacción y con diferentes disolventes. Sin embargo, nunca se pudo aislar un producto que fuera identificado por IR. Posteriormente se realizó un estudio teórico (ver capítulo 5.2) para determinar las causas probables de la no reactividad de la bisimida NB2 ( $n=2$ ) y un análisis por RMN  $^1\text{H}$  que será comentado más adelante (pág. 149).

En el espectro de masas, el ión molecular corresponde con el peso molecular de cada lactamaimida. La figura 29, se muestra el espectro de masas de la lactamaimida NL4.



**Figura 29.** Espectro de Masas para la lactamaimida NL4. El peso molecular corresponde con el ión molecular.

La caracterización de los productos se realizó por espectroscopia IR. Para la lactamaimida **NL5** derivada de la bisimida **NB5**, se observa el cambio en la estructura de imida a lactama, formación de un enlace éster y la desaparición del grupo OH (tabla 44).

**Tabla 44.** Comparación de las señales de IR características para la lactamaimida (NL5) obtenida después de la reacción de contracción de anillo en la bisimida (NB5)

Bisimida ( NB5 )		Lactamaimida ( NL5 )	
Señales	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Señales	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
C-H arom.	3076	C-H arom.	3080
OH	3426	C-H al.	2910
		C=O éster	1767
C=O imida	1713 y 1658	C=O imida	1713, 1684
		C=O lactama	1660

**arom.**= aromático ; **al.** = alifático

De los valores de la tabla 44, se encuentra que la señal de OH efectivamente desapareció y aparece una señal a 2910 cm<sup>-1</sup> de C-H alifático que corresponde a la presencia del CH<sub>3</sub> del éster, además de dos señales a 17167 y 1660 cm<sup>-1</sup> debidas a C=O del éster y el C=O de la lactama de NL5 respectivamente.

En la figura 30 se muestra el espectro UV-vis para la lactamaimida NL5. La banda de absorción máxima se encuentra señalada con el número 6 y corresponde a 438 nm. Para las demás lactamaimidas se obtuvieron espectros similares y con el mismo valor de absorción máxima, ya que la única diferencia es la longitud de la cadena alifática y no hay efecto sobre la conjugación del sistema donador-aceptor, lactama-imida.

Absorbancia

Longitud de onda (nm)

**Figura 30.** Espectro de UV-vis para NL5.

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H característicos de estos compuestos, muestran dobletes para cada uno de los protones del anillo naftalénico a 8.3 ppm (d, 1H, H<sup>4</sup>), 8.2 ppm (d, 1H, H<sup>2</sup>), 8.1 ppm (d, 1H, H<sup>3</sup>) y 7.3 ppm (d, 1H, H<sup>1</sup>); un triplete para los protones de los grupos hidroxilo (OH) que aparecen en 3.4 ppm; dos triplete para los metilenos (CH<sub>2</sub>) unidos a nitrógeno que aparecen en: 4 ppm unido a lactama y 3.8 ppm unido a imida y quintupletes para los metilenos de la cadena. La siguiente figura muestra el espectro de RMN-<sup>1</sup>H para NL4.

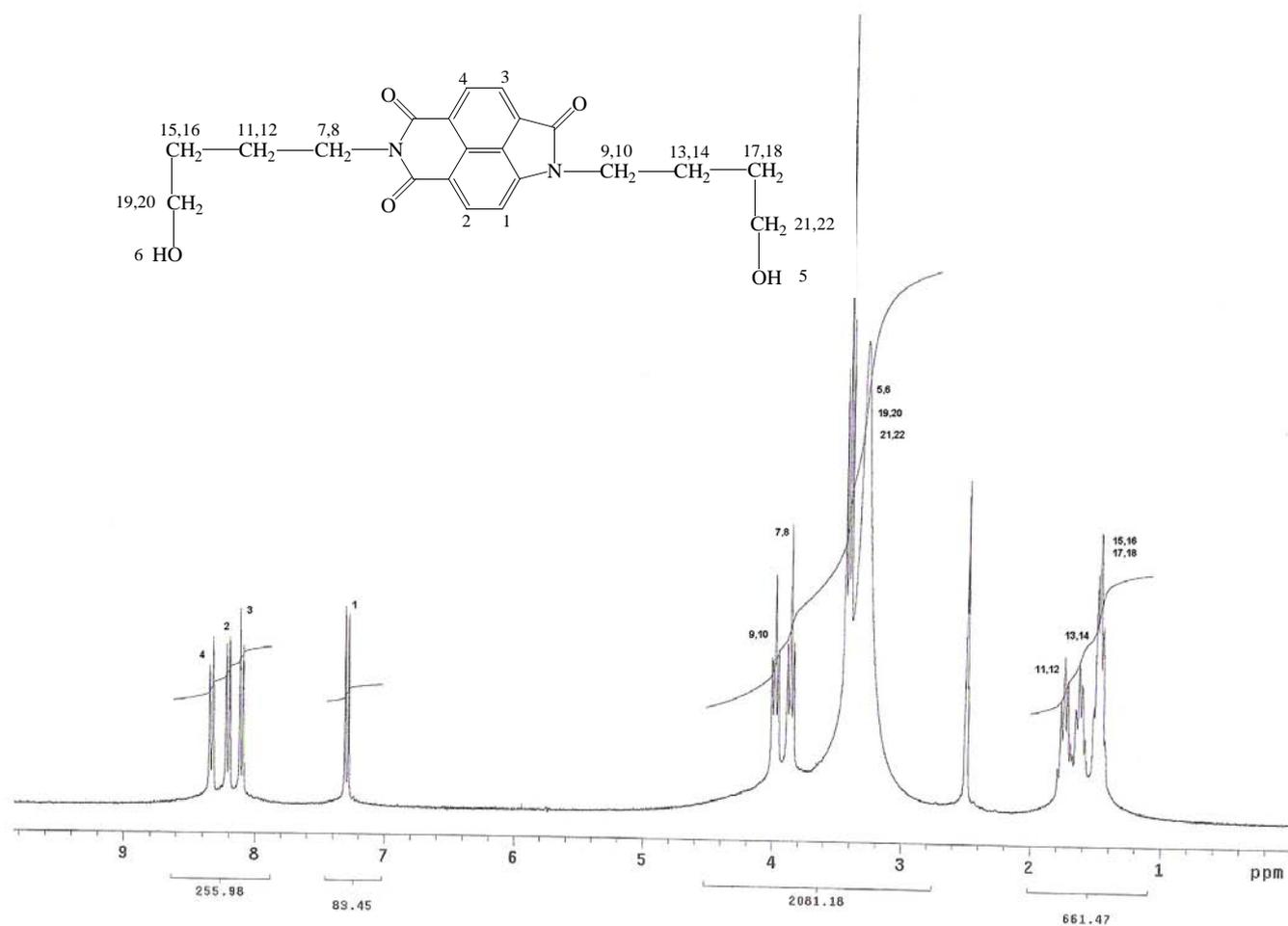


Figura 31. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la lactamaimida NL4, con 4 unidades metilénicas.

### 5.6.2 Propiedades térmicas de las lactamaimidas

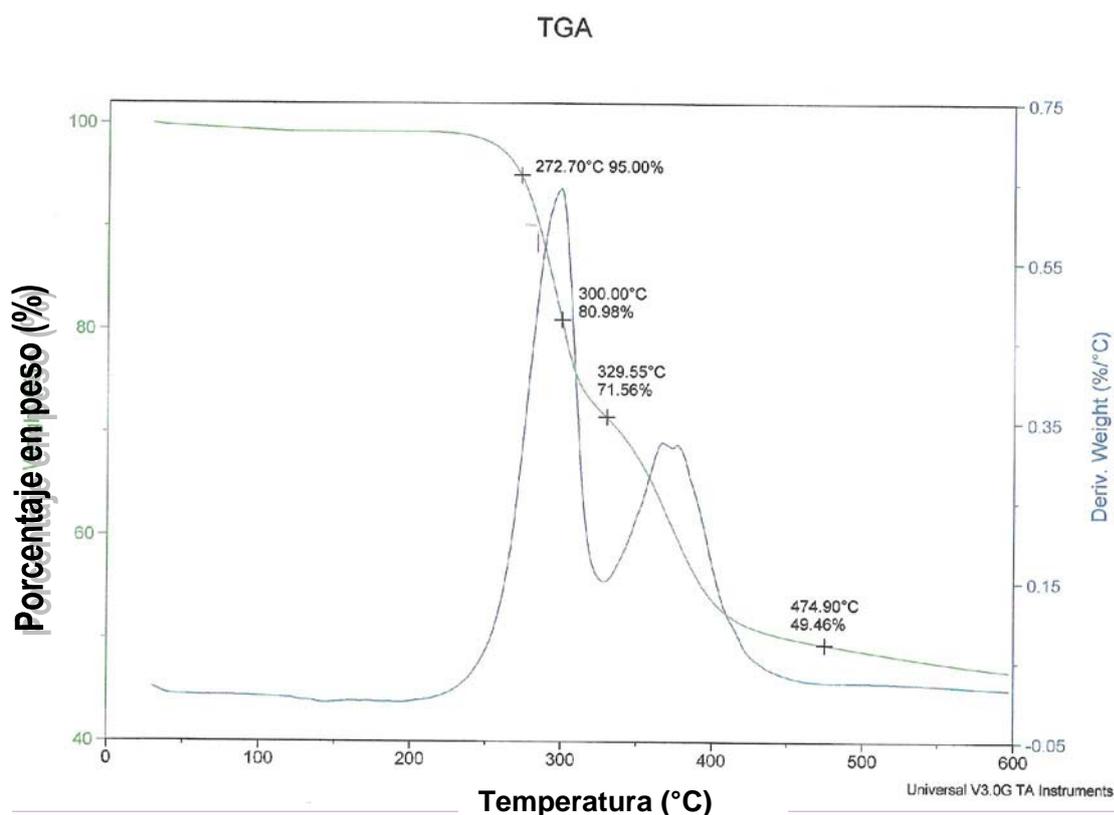
Las propiedades térmicas de las lactamaimidas sintetizadas se determinaron mediante el valor de  $T_{10}$  obtenido del espectro de TGA. Los resultados se resumen en la tabla 45.

Estos valores de  $T_{10}$  indican la temperatura a la cual se pierde el 10% de la muestra en peso, ya sea por reacciones de combinación o de descomposición <sup>[84,85]</sup>, por lo cual, es la temperatura a la cual se considera que el material ya no es estable y pierde

sus propiedades características. En la figura 32, se muestra la curva obtenida por TGA para la lactamaimida NL4. Los valores de  $T_{10}$ , muestran la alta estabilidad térmica que presentan estos compuestos naftalénicos, con valores de temperatura superiores a los 290 °C.

**Tabla 45.** Resultados del análisis termogravimétrico de las lactamaimidas sintetizadas

Compuesto	$T_{10}$ (°C)
NL2	-
NL3	289.50
NL4	292.43
NL5	305.38
NL6	363



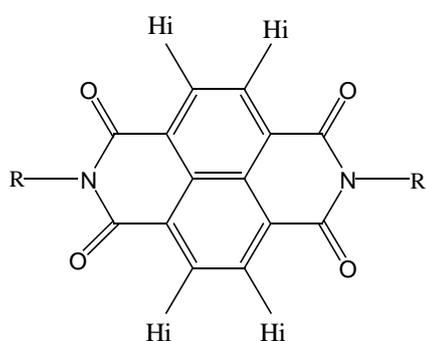
**Figura 32.** Curva de TGA de la lactamaimida NL4

Una vez obtenidas las lactamaimidas que son la materia prima para la síntesis de los macrociclos, el siguiente paso es diseñar las moléculas cíclicas. No obstante, primero debemos realizar un estudio para explicar porque no es posible sintetizar una lactamaimida, como las descritas en este trabajo, con dos unidades metilénicas.

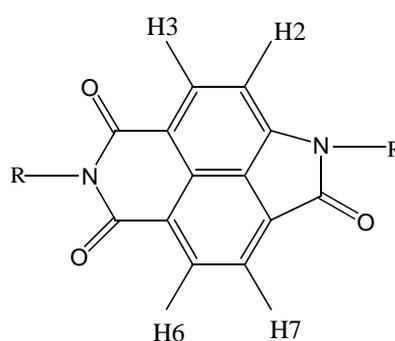
### 5.6.3 Análisis de lactamaimidas por RMN-1H

Durante los experimentos realizados bajo minucioso trabajo, no fue posible obtener trazas de la lactamaimida NL2 y se recuperó la bisimida NB2 casi en un 95%. Para obtener una evidencia experimental que nos permitiera concluir sobre la formación casi inapreciable de la lactamaimida, se llevo a cabo la reacción de contracción de anillo, pero no se hizo separación o proceso de purificación. La mezcla de reacción sin tratar se envió a espectroscopía de RMN-<sup>1</sup>H.

La cantidad relativa de bisimida en la mezcla de reacción se puede determinar fácilmente de la relación directa de los protones naftalénicos de la bisimida. Las estructuras siguientes indican los protones característicos que sirven para determinar la cantidad relativa de bisimida y lactamaimida presente en la muestra. Hi son los protones de la bisimida que son equivalentes y dan una sola señal a 8.6 ppm (singulete). Para la lactamaimida la asignación de los cuatro protones (dobletes aprox. 8.4, 8.3, 8.0, y 7.0 ppm) esta señalada en el espectro de la figura 33.



**Bisimida**

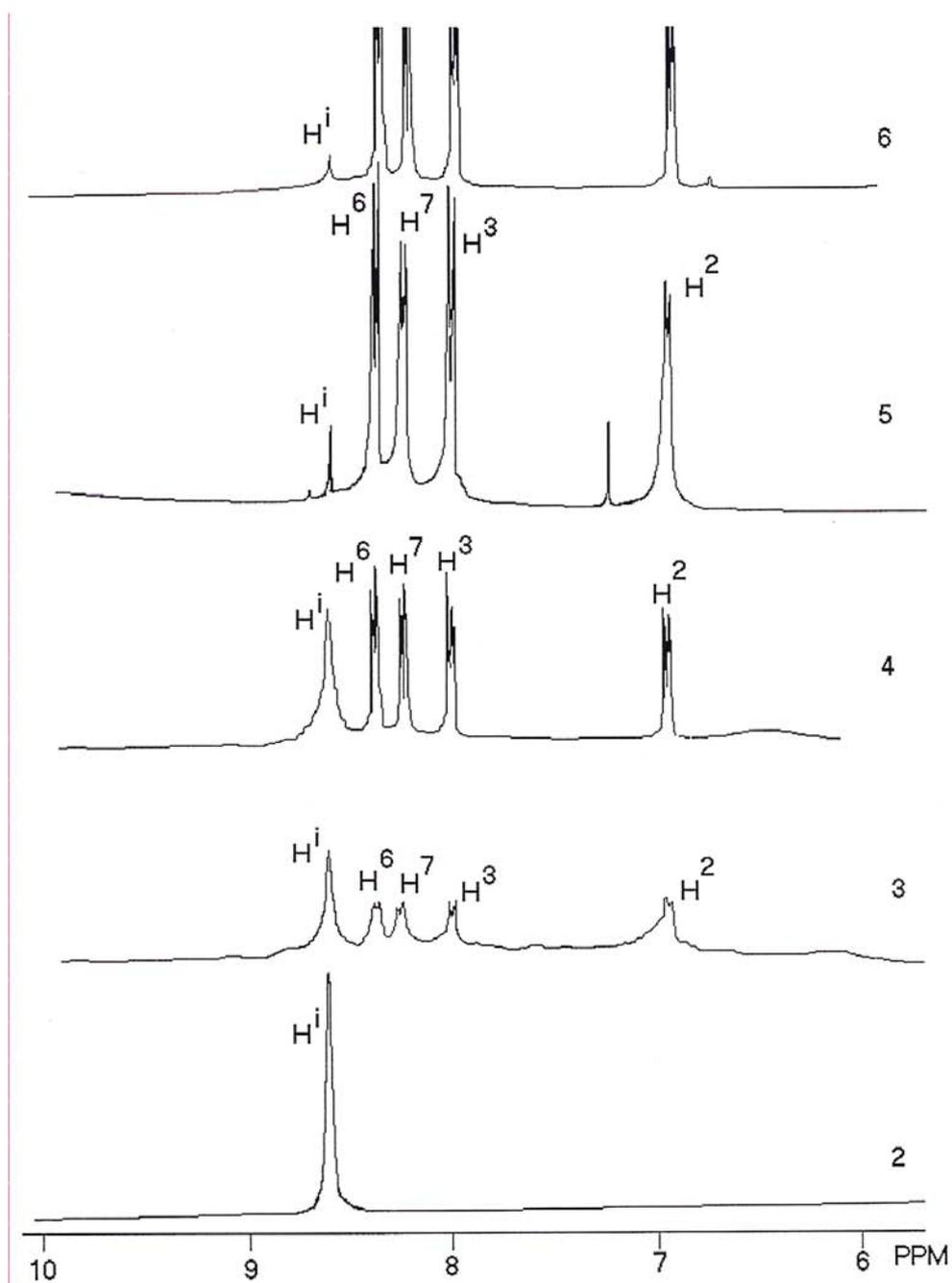


**Lactamaimida**

El número a la derecha de cada espectro indica el número de metilenos en la cadena alifática del sustituyente R. Como puede observarse, al incrementarse el número de metilenos aumenta significativamente la conversión a lactamaimida. Así, en el caso de  $n=5$  y  $n=6$  la lactamaimida se forma casi al 100% disminuyendo progresivamente hasta  $n=2$ , donde no se obtiene señal que indique la formación mínima de lactamaimida. Este último espectro corresponde con la bisimida de partida.

Para encontrar la posible causa de este comportamiento inusual de las bisimidas NB2 y NB3 hacia la reacción de contracción de anillo, se llevó a cabo un estudio teórico (ver capítulo 5.2).

Se realizó inicialmente un estudio sobre el mecanismo general de la reacción, pero para explicar este comportamiento fue necesario enfocarse en las características particulares del sustrato, es decir, encontrar la relación entre la estructura, el tamaño de la cadena alifática y los rendimientos obtenidos de las lactamaimidas. Los resultados se presentaron en el capítulo 5.2.



**Figura 33.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  para los productos de la reacción de contracción de anillo en bisimidas. Los números a la derecha indican la bisimida de partida correspondiente (NB2, NB3, NB4, NB5 y NB6).

## SÍNTESIS DE MACROCICLOS

Los macrociclos que se sintetizaron en esta tesis contienen unidades lactamaimida o bisimida y se preparan por el método de pseudo alta dilución por una reacción de acilación de los dioles correspondientes con diversos dicloruros de ácido.

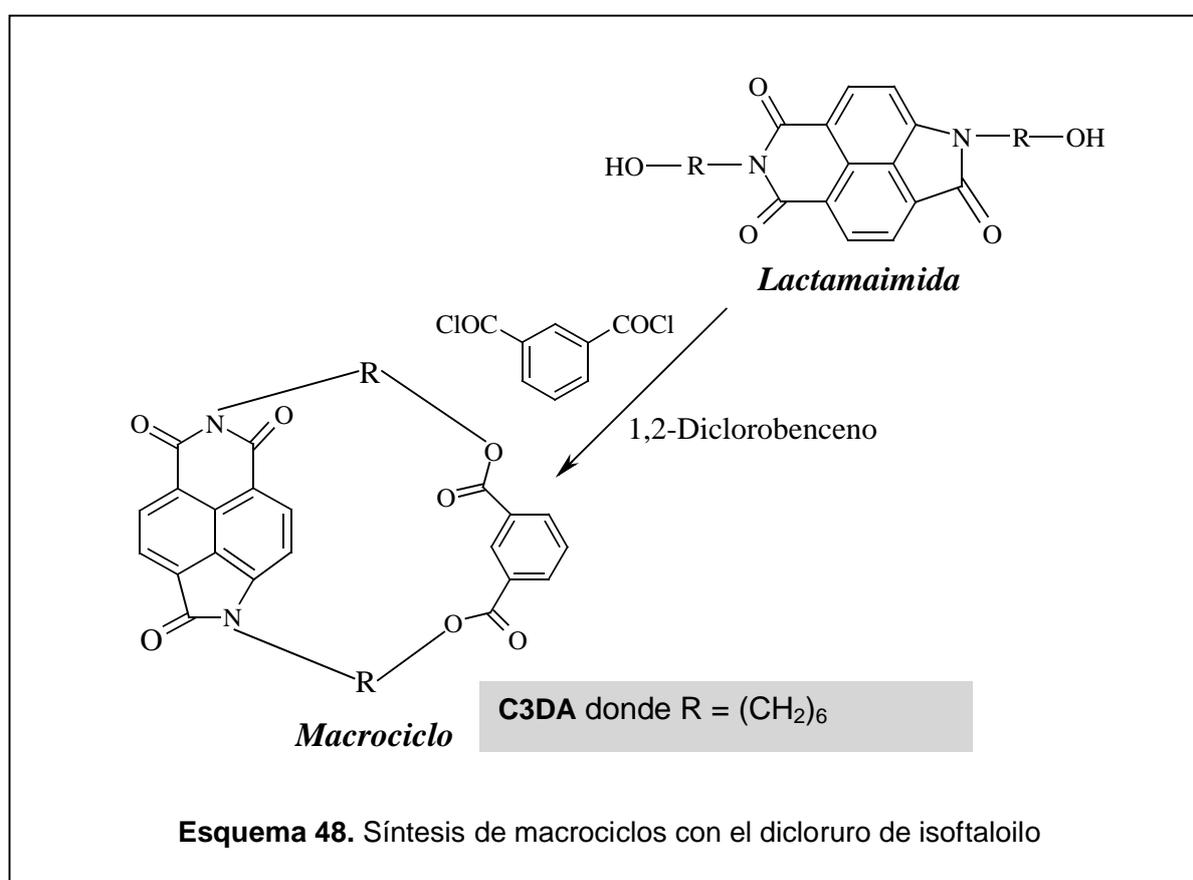
### 5.7 Condiciones de reacción

Los procedimientos clásicos para la síntesis de macrociclos requieren tiempos de reacción de 8-72 horas, con concentraciones del producto final de aproximadamente 0.01M. Además, las reacciones no selectivas usualmente dan oligómeros lineales junto con los cíclicos, requiriendo la purificación del producto por cromatografía o cristalización. La técnica de pseudo-alta dilución permite manejar tiempos de alrededor de 18 horas de reacción y el rendimiento del producto, como una mezcla de ciclos, depende de los sustratos y el tipo de ciclo, pero fluctúan entre los 40-70%.

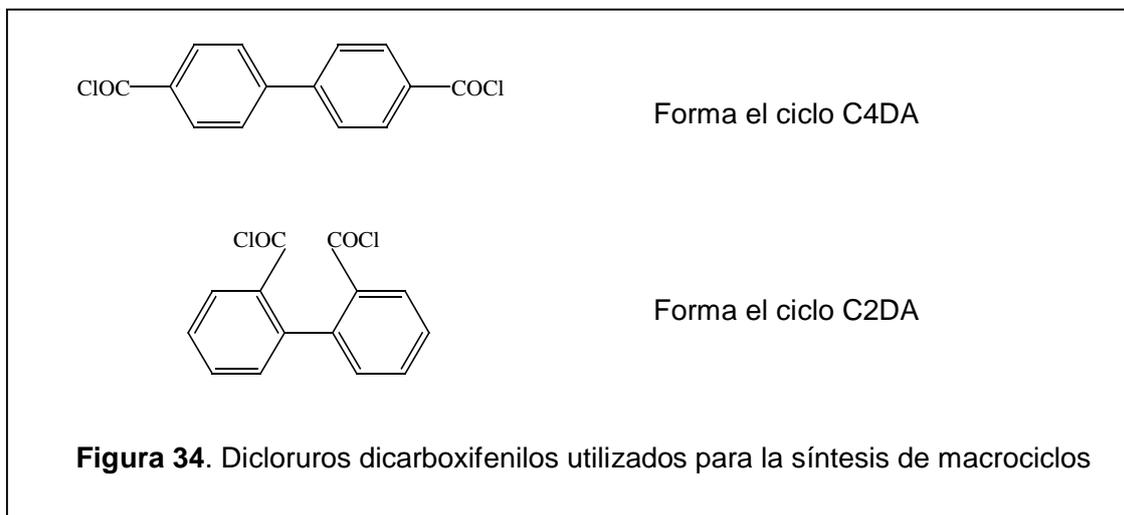
Un elemento importante de este proyecto, es entender la relación que existe entre las condiciones de macrociclización y la distribución de los ciclos. En este caso, es posible que cambios en la velocidad de adición de los reactivos pueda alterar la partición entre las reacciones intra- e intermoleculares; la primera favorece la formación de ciclos y la segunda, la formación de cadenas lineales.

Se evita trabajar con mezclas de ciclos, debido a que contienen especies lineales que podrían tener influencia sobre los resultados y confiabilidad de los estudios, ya que podrían guiar a dificultades en el control de la polimerización<sup>[86]</sup>. El primer reto fue producir cantidades apreciables de los oligómeros cíclicos y probar su viabilidad como precursores en la preparación de polímeros.

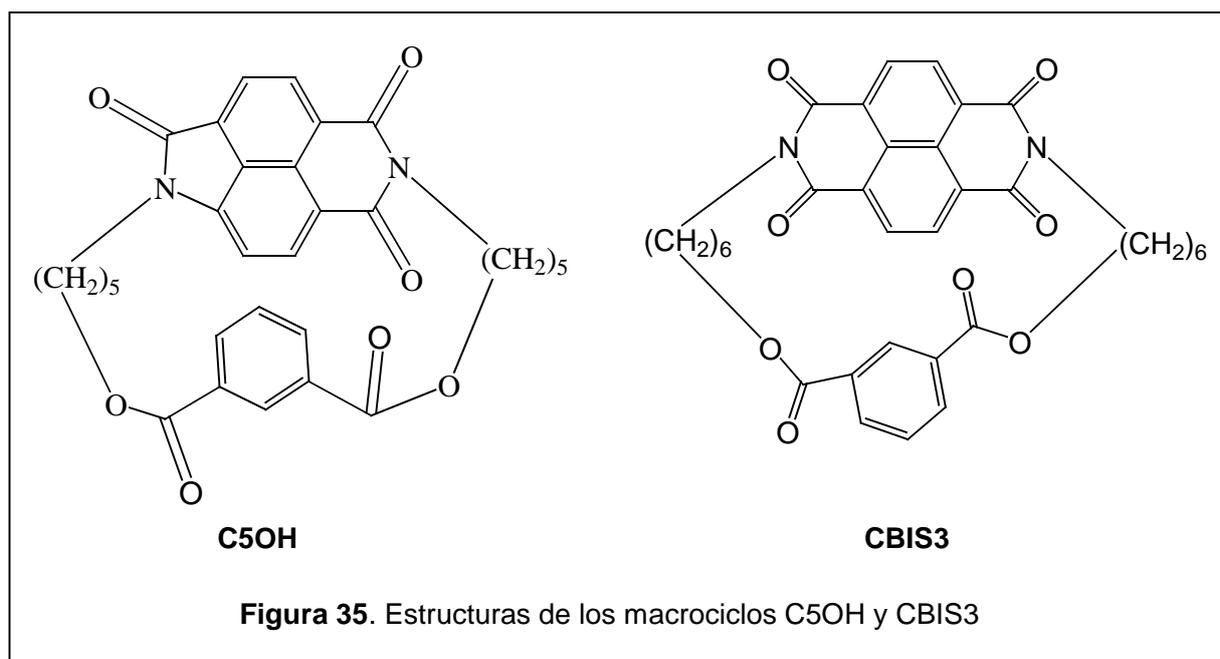
La ruta sintética a partir de las lactamaimidas se presenta a continuación en el esquema 48. Se nombran con la letra **C** para indicar que es un ciclo, seguido de un número que indica la posición de los grupos éster en el anillo aromático y finalmente las letras **DA**. Por ejemplo, **C3DA** indica que es un ciclo cuyos grupos éster están en posición meta en el diéster de fenilo, por lo que, **C2DA** señala que los grupos éster están en posición 2,2' en el diéster de dicarboxi-difenilo (figura 34).



Los otros macrociclos se forman por la reacción de la lactamaimida del esquema 48 y los diclorodicarbonil-bifenilos en lugar del dicloruro de isoftaloilo. Las estructuras se muestran a continuación:



Además se sintetizó un macrociclo con la bisimida, **CBIS3**, con el fin de comparar propiedades y analizar la influencia de la conformación en los rendimientos, por lo que, también se sintetizó un macrociclo (**C5OH**), con la lactamaimida NL5 que tiene una cadena alifática de 5 metilenos y el dicloruro de isoftaloilo que se muestra en la figura 35.



Buscando las mejores condiciones de reacción se experimentaron con los siguientes medios de reacción:

- Esterificación en piridina
- Cloruro de metileno en la presencia de trietilamina a temperatura ambiente
- Dioxano y trietilamina
- THF y trietilamina (en condiciones inertes)
- 1,2-diclorobenceno

Las mejores condiciones de reacción para la reacción de macroacilación fueron: la acilación a alta temperatura sin catalizador, llevada a cabo en o-diclorobenceno a ebullición, con cantidades equimolares del diol y del correspondiente dicloruro de ácido. La adición es lenta y el diol y el dicloruro de ácido son adicionados simultáneamente al diclorobenceno durante 16 horas, bajo un flujo de nitrógeno.

Como puede verse de la tabla 46 esta técnica permite obtener macrociclos individuales de tamaño definido con rendimientos de hasta el 60%.

**Tabla 46.** Puntos de fusión y pesos moleculares de los macrociclos sintetizados

Macrociclo	Rendimiento (%)	P.M. ( $M^+$ )	p.f. ( $^{\circ}C$ )
C3DA	26	568	169
C2DA	60	644	242
C4DA	21	644	235
CBIS3	30	596	100
C5OH	37	616	161

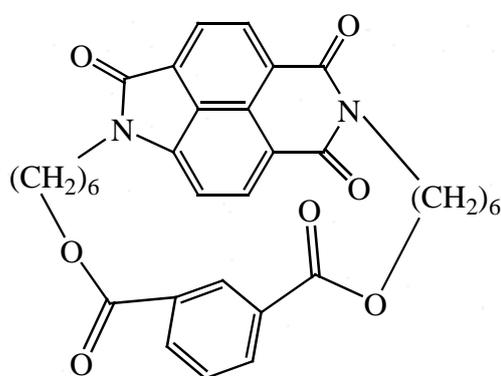
## 5.8 Caracterización de la estructura

Para confirmar la naturaleza cíclica de los productos sintetizados, fueron caracterizados por espectroscopia de masas EM y RMN-1H.

En el espectro obtenido por EM, el pico más intenso corresponde al ión molecular como puede verse en sus espectros correspondientes, en las siguientes figuras.

### 5.8.1 Ciclo C3DA

El siguiente espectro de masas corresponde al ciclo C3DA, que se obtuvo con un rendimiento del 26% como ciclo puro, la mezcla de ciclos se separó con un rendimiento del 58%.



568

**Figura 36.** Espectro de masas para el compuesto C3DA. El ión molecular corresponde con el peso molecular del compuesto

La muestra se analizó por GPC para detectar la presencia de otros ciclos o de materia prima. El gráfico se muestra en la siguiente figura. Sólo se observó un pico alrededor de los 13 minutos de elución, que de acuerdo a los pesos moleculares del poliestireno de referencia, tiene un peso molecular menor a 1000 g/mol.

## C3DA

Minutos

**Figura 37.** Gráfico del GPC de la muestra C3DA

Para una confirmación adicional se obtuvo su espectro de RMN protónica y se muestra en la figura 38. La correlación con el número de protones alifáticos y aromáticos corresponde a la estructura del anillo de tamaño único. Es un ciclo porque no se observan señales para el grupo OH del alcohol y ácido carboxílico de la estructura abierta.

El espectros de RMN-<sup>1</sup>H característico muestra dobletes para cada uno de los protones del anillo naftalénico a 6.9 ppm (d, 1H, H<sup>2</sup>), 8.5 ppm (d, 1H, H<sup>6</sup>), 8.4 ppm (d, 1H, H<sup>2'</sup>), 8.1 ppm (m, 4H, H<sup>3</sup>, H<sup>7</sup>, 2H<sup>4'</sup>) y 7.4 ppm (m, 1H, H<sup>5</sup>); dos triplete para los metilenos (CH<sub>2</sub>) unidos a nitrógeno que aparecen en: 4.2 ppm unido a lactama y 3.9 ppm unido a imida y quintupletes (1.2 ppm y 1.6 ppm) para los metilenos de la cadena alifática.

**C3DA****Figura 38.** Espectro de RMN-1H del ciclo C3DA

El análisis térmico nos proporciona los resultados mostrados en la siguiente tabla. El punto de fusión es similar al determinado con el Fisher-Johns. El  $T_{10}$  refleja la estabilidad de las unidades aromáticas en el macrociclo.

**Tabla 47.** Puntos de fusión y  $T_{10}$  del compuesto C3DA

Compuesto	$T_m$ (°C)	$T_{10}$ (°C)
C3DA	175	377

### 5.8.2 Ciclo CBIS3

El siguiente espectro de masas corresponde al ciclo CBIS3, que se obtuvo con un rendimiento del 30% como ciclo puro, la mezcla de ciclos se separó con un rendimiento del 66%. Este macrociclo tiene la misma estructura que el ciclo C3DA pero contiene la bisimida naftalénica en lugar de la lactamaimida.

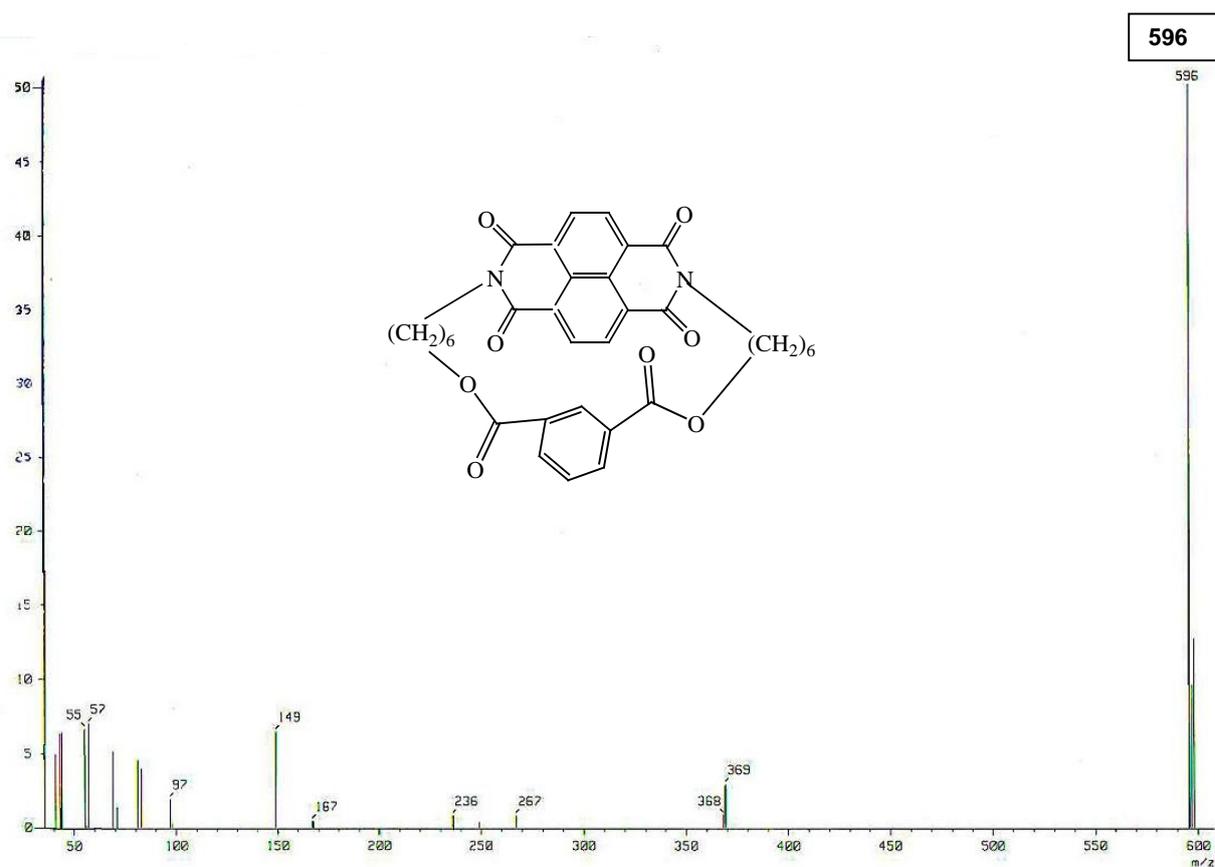
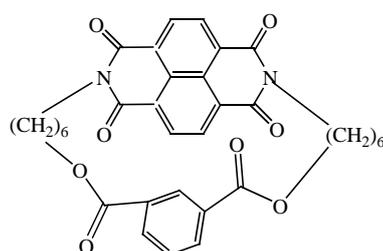


Figura 39. Espectro de masas para el compuesto CBIS3.

El ión molecular corresponde con el peso molecular del macrociclo. El rendimiento es ligeramente superior (4% más, en relación con el ciclo C3DA) y aunque fue replicado 3 veces no se observó un incremento significativo, por lo que, la modificación en la estructura naftalénica tiene poca influencia en los rendimientos.

La muestra se analizó por GPC para detectar la presencia de otros ciclos o de materia prima. El gráfico se muestra en la siguiente figura. Sólo se observó un pico alrededor de los 12.5 minutos de elución, que de acuerdo a los pesos moleculares del poliestireno de referencia, tiene un peso molecular menor a 1000 g/mol, lo cual ayuda a concluir que se trata de un solo tipo de molécula cíclica.



CBIS3

Minutos

**Figura 40.** Gráfico del GPC de la muestra CBIS3

Para una confirmación adicional se obtuvo su espectro de RMN protónica y se muestra en la figura 41. La correlación con el número de protones alifáticos y aromáticos corresponde a la estructura del anillo de tamaño único. Es un ciclo porque no se observan señales para el grupo OH del alcohol y ácido carboxílico de la estructura abierta.

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H característico de este compuesto, muestra un singulete para los protones del anillo naftalénico a 8.7 ppm (s, 4H, H<sup>2</sup>); un singulete para el protón aromático del fenilo (s, 1H, H<sup>2'</sup>), un doblete para los protones aromáticos orto al grupo éster (d, 2H, H<sup>4</sup>), un triplete para el protón aromático meta al grupo éster (t, 1H, H<sup>5'</sup>), un triplete para los metilenos (CH<sub>2</sub>) unidos a nitrógeno que aparecen entre 4.2 y 4.3 ppm, y quintupletes (1.5 ppm y 1.7 ppm) para los demás metilenos de la cadena alifática.

**CBIS3****Figura 41.** Espectro de RMN-1H del ciclo CBIS3

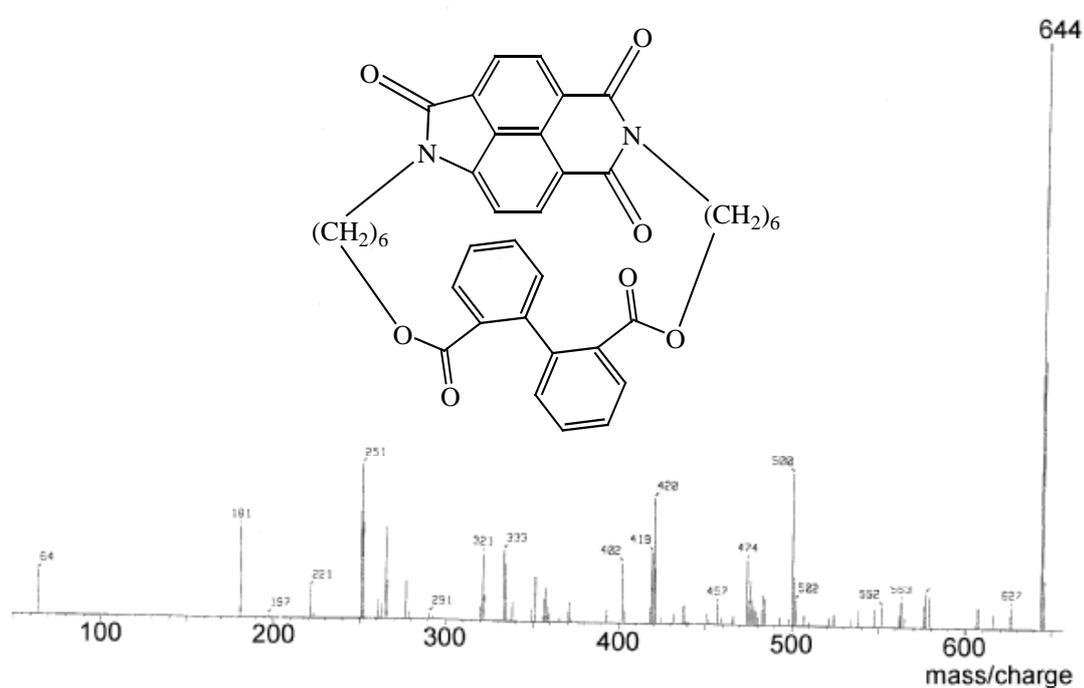
El análisis térmico nos proporciona los resultados mostrados en la siguiente tabla. El punto de fusión es similar al determinado con el Fisher-Johns. El  $T_{10}$  refleja la estabilidad de las unidades aromáticas en el macrociclo y el valor es casi el mismo para el ciclo que contiene la lactamaimida (377 °C), lo cual implica que no hay una contribución adicional a la estabilidad térmica, ya que las estructuras son muy similares.

**Tabla 48.** Valores de  $T_m$  y  $T_{10}$  del compuesto CBIS3

Compuesto	$T_m$ (°C)	$T_{10}$ (°C)
CBIS3	104	376

### 5.8.3 Ciclo C2DA

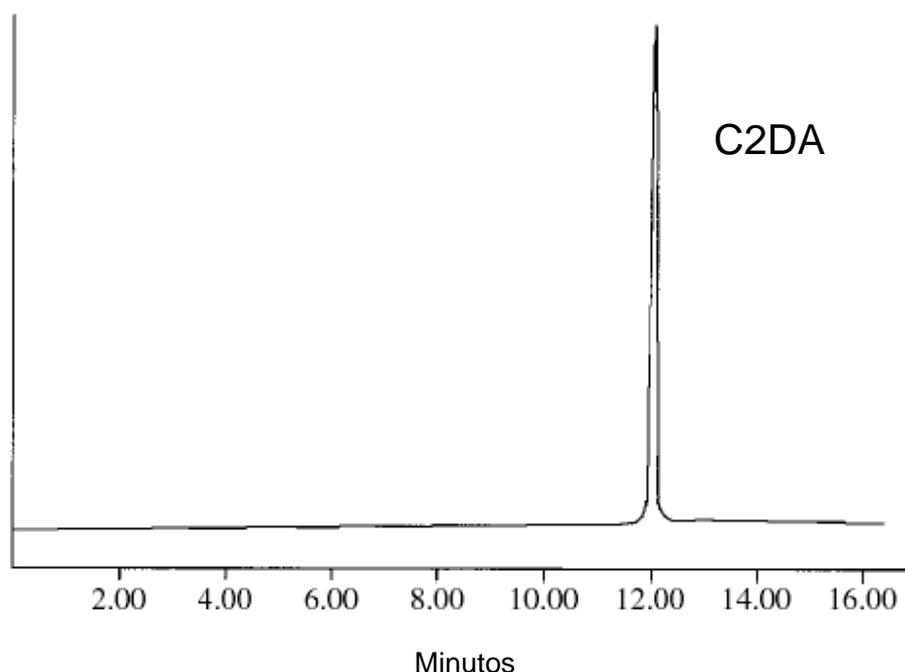
El siguiente espectro de masas corresponde al ciclo C2DA. Este ciclo fue el que se obtuvo con el rendimiento más alto, 60% como ciclo puro y la mezcla de ciclos supero el 80% de rendimiento. En esta molécula se incluyo un bifenilo que estructuralmente ayuda a tener un anillo de mayor tamaño.



**Figura 42.** Espectro de masas para el compuesto C2DA

El ión molecular corresponde con el peso molecular del macrociclo. El rendimiento más alto, nos sugiere que la conformación que adquiere la molécula es determinante para que en este caso se forme preferencialmente el ciclo con una unidad lactamaimida y un bifenilo. De los resultados del estudio teórico se concluyó que se tiene la distancia más corta entre los sitios reactivos, lo que favorece su formación. Y aunque en la mezcla cíclica se detecto la presencia del dímero con dos unidades lactamaimida y dos grupos bifenilo, es la estructura C2DA la favorecida durante la reacción.

La muestra se analizó por GPC para detectar la presencia de otros ciclos o de materia prima. El gráfico se muestra en la siguiente figura. Sólo se observó un pico alrededor de los 12 minutos de elución, al igual que en los ciclos anteriores, ayuda a concluir que se trata de un solo tipo de molécula cíclica.



**Figura 43.** Gráfico del GPC de la muestra C2DA

Se obtuvo su espectro de RMN protónica y se muestra en la figura 44. Se confirma la presencia de la lactamaimida y del grupo bifenilo. Es un ciclo porque no se observan señales para el grupo OH del alcohol y ácido carboxílico de la estructura abierta.

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H característico muestra dobletes para cada uno de los protones del anillo naftalénico a 8.0 ppm (d, 1H, H<sup>6</sup>), 7.7 ppm (d, 1H, H<sup>3</sup>), 7.6 ppm (d, 1H, H<sup>7</sup>), 6.5 ppm (d, 1H, H<sup>2</sup>), dos tripletes para los metilenos (CH<sub>2</sub>) unidos a nitrógeno que aparecen en: 4.0 ppm unido a lactama y 3.7 ppm unido a imida, un triplete para los metilenos unidos a éster que aparecen a 4.2 ppm y quintupletes (1.3 ppm y 1.7 ppm) para los metilenos de la cadena alifática.

**C2DA****Figura 44.** Espectro de RMN-1H del ciclo C2DA

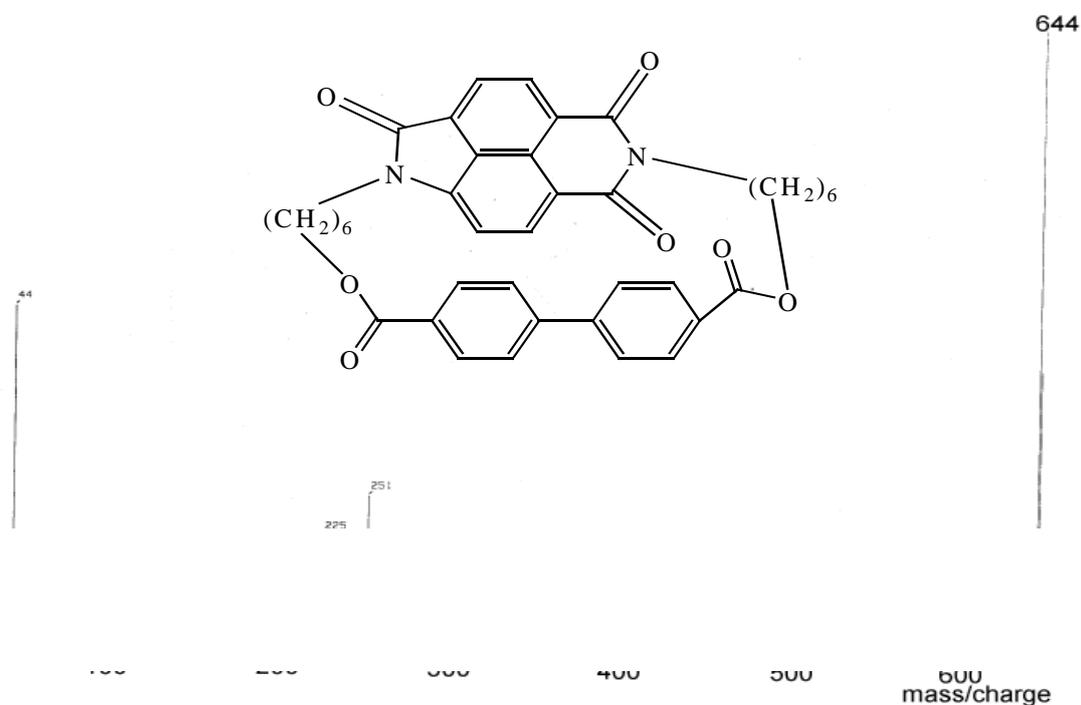
El análisis térmico nos proporciona los resultados mostrados en la siguiente tabla. El punto de fusión es similar al determinado con el Fisher-Johns. El  $T_{10}$  es menor que para la molécula C3DA pero cercana los 200°C, es notorio observar que la estabilidad térmica esta muy cercana a la temperatura de fusión del macrociclo.

**Tabla 49.** Valores de  $T_m$  y  $T_{10}$  del compuesto C2DA

Compuesto	$T_m$ (°C)	$T_{10}$ (°C)
C2DA	237	293

### 5.8.4 Ciclo C4DA

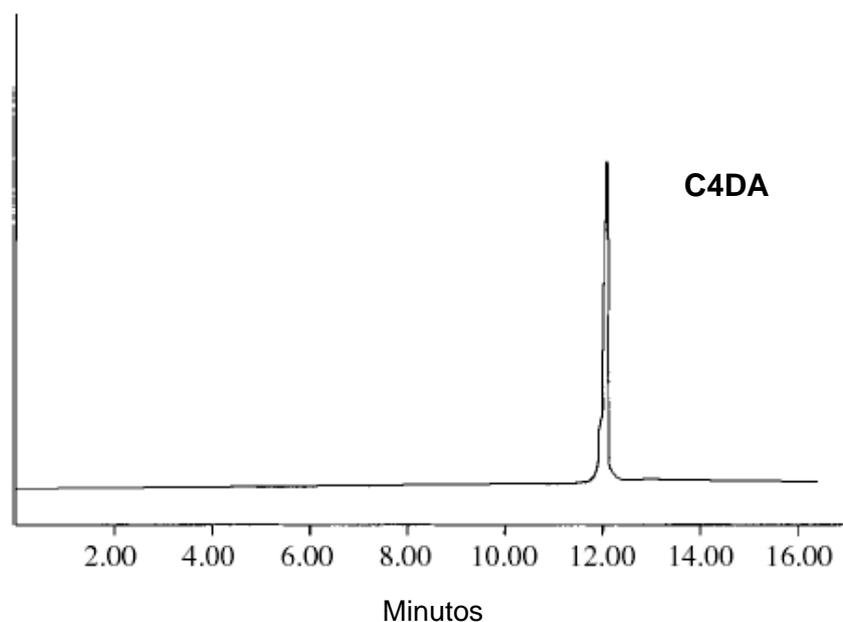
El siguiente espectro de masas corresponde al ciclo C4DA. Este ciclo fue el que se obtuvo con el rendimiento más bajo, 20-25% en promedio, como ciclo puro y la mezcla de ciclos alrededor del 40% de rendimiento. En esta molécula se incluyó un bifenilo con grupos éster en posición 4,4'.



**Figura 45.** Espectro de masas para el compuesto C4DA

El ión molecular corresponde con el peso molecular del macrociclo. El rendimiento bajo se explica por los resultados del estudio teórico que sugieren que la conformación no favorece la formación del ciclo y que la distancia entre los sitios reactivos es más grande que para C2DA. La mezcla cíclica tampoco da un rendimiento alto, lo que se debe a que se favorece la formación de cadenas lineales, pese al control de la concentración de reactivos durante la reacción (condición pseudo alta-dilución).

La muestra se analizó por GPC para detectar la presencia de otros ciclos o de materia prima. El gráfico se muestra en la siguiente figura. Sólo se observó un pico alrededor de los 12 minutos de elución, al igual que en los ciclos anteriores, ayuda a concluir que se trata de un solo tipo de molécula cíclica.



**Figura 46.** Gráfico del GPC de la muestra C4DA

Se obtuvo su espectro de RMN protónica y se muestra en la figura 43. El espectro de RMN- $^1\text{H}$  característico muestra dobletes para cada uno de los protones del anillo naftalénico a 8.5 ppm (d, 1H, H<sup>6</sup>), 8.2 ppm (d, 1H, H<sup>3</sup>), 8.1 ppm (d, 2H, H<sup>7</sup>, H<sup>2'</sup>), 6.6 ppm (d, 1H, H<sup>2</sup>), 7.5 ppm (m, 1H, H<sup>3'</sup>), un cuadruplete para el metileno (CH<sub>2</sub>) unidos a nitrógeno de lactama que aparecen en 4.1 ppm, un triplete en 3.9 ppm para el metileno unido a imida, un triplete para los metilenos unidos a éster que aparecen a 4.4 ppm y multipletes (entre 1.5 ppm y 1.8 ppm) para los metilenos de la cadena alifática.

**C4DA****Figura 47.** Espectro de RMN-1H del ciclo C4DA

El análisis térmico nos proporciona los resultados mostrados en la siguiente tabla. El punto de fusión es similar al determinado con el Fisher-Johns. El  $T_{10}$  muestra una estabilidad superior a los 350 °C, casi 100 mayor que para el ciclo C2DA y comparable con la estabilidad determinada para C3DA (377°C).

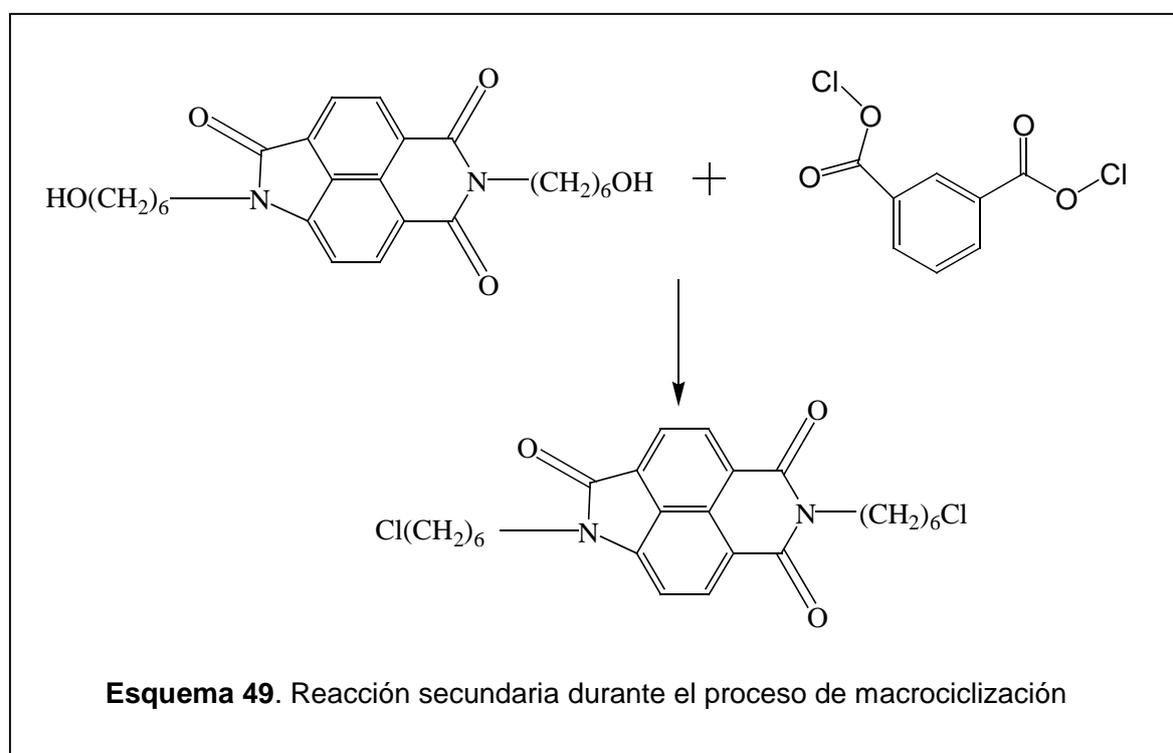
**Tabla 50.** Valores de  $T_m$  y  $T_{10}$  del compuesto C4DA

Compuesto	$T_m$ (°C)	$T_{10}$ (°C)
C4DA	248.02	364.54

### 5.8.5 Reacciones secundarias

La reacción secundaria más importante en el proceso de ciclización es la formación de cadenas lineales y polímeros. Durante la experimentación, los polímeros precipitaban en la solución, lo que facilitó su separación y el monitoreo durante el progreso de la reacción.

Otra reacción secundaria trascendente que puede competir con la formación del macrociclo, es la creación de enlaces C-Cl, como se muestra en el esquema siguiente:



No fue posible aislar este producto puro durante la reacción de la lactamaimida, pero si se separó el producto derivado de la bisimida en un 25% de rendimiento y fue caracterizado por espectroscopia de RMN protónica y EM. Los espectros se muestran a continuación:

**Figura 48.** Espectro de RMN-1H del dicloruro.

**Relación carga /masa**

**Figura 49.** Espectro de EM para el dicloruro.

Este dicloruro derivado del hidroxihexil-naftalénbisimida, puede formarse por la sustitución del OH por Cl, que puede deberse al ataque por HCl, el cual puede suponerse como un subproducto de la reacción de acilación. La relación de protones en la RMN protónica coincide con la molécula propuesta. Además, se obtuvo el espectro de masas, el cual corrobora el peso molecular para el dicloruro (figura 49).

Aunque las condiciones de macrociclización no fueron optimizadas, los rendimientos individuales de los macrociclos son altos. Parece que este fenómeno es debido a la una conformación favorable adoptada por el dímero durante la ciclización. El dímero formado en la reacción de un equivalente de diol con un equivalente de dicloruro puede formar un ciclo o producir un oligómero lineal. Mientras más corta es la distancia entre los sitios reactivos de un dímero (el carbono del cloroformilo y el oxígeno del alcohol), más baja es la entropía de activación de la ciclización, la cual es de gran importancia para la formación de un ciclo de tamaño grande (ver capítulo 5.3.4).

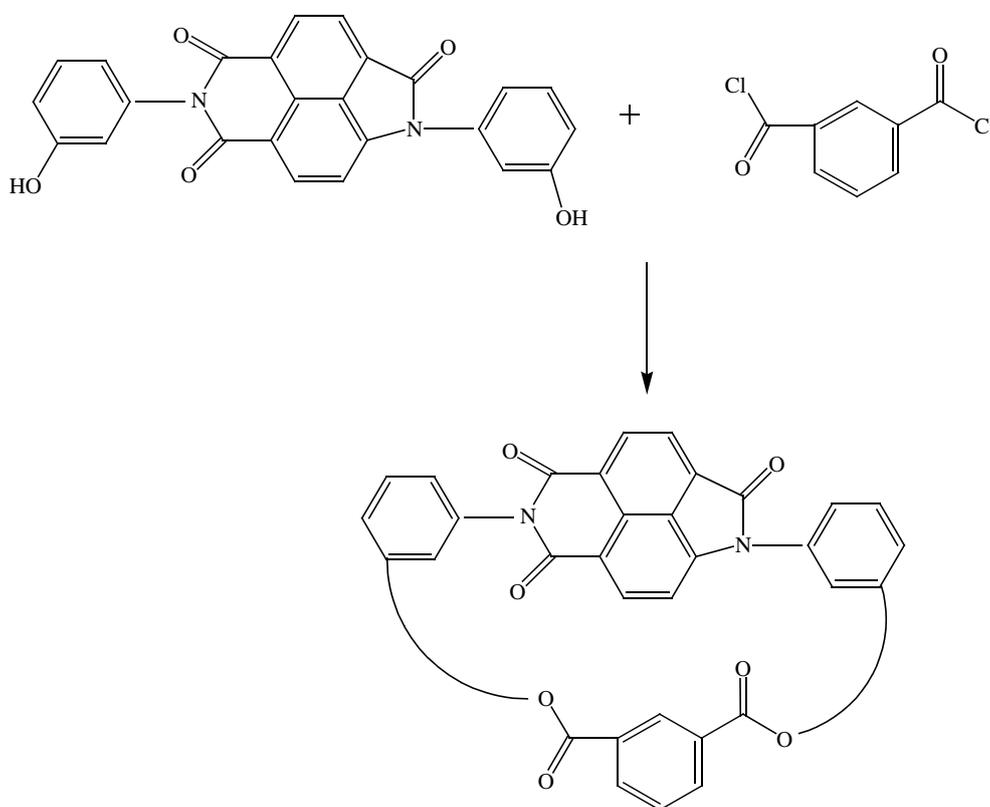
El estudio teórico sobre la tensión en los anillos para varios macrociclos propuestos (ver capítulo 5.3.2), nos indicaba que la polimerización por ROP será favorecida en el siguiente orden: C4DA > C2DA > CBIS2 > CBIS4 > C3DA = CBIS3. Sin embargo, durante el proceso de síntesis de los macrociclos, no fue posible aislar los ciclos CBIS2 y CBIS4. Los análisis de RMN y GPC sugieren que posiblemente se precipitaban junto con los oligómeros lineales y el polímero, pero no se obtuvo una prueba concluyente. Para explicar este hecho, se realizó un análisis conformacional que está descrito en la sección 5.3.4.

## 5.9 Macrociclos con grupos aromáticos unidos a nitrógeno

Finalmente se realizó una prueba de la síntesis de macrociclos con grupos aromáticos unidos a nitrógeno. Las condiciones que se utilizaron se muestran a continuación en la tabla 51 y la ruta de síntesis en el esquema 50. DABCO se utilizó como aceptor de protón.

**Tabla 51.** Condiciones de reacción para la reacción de ciclización.

Disolvente	Temperatura	Catalizador	Tiempo de reacción	Rendimiento %
1,2-DCB	170 °C	Sin cat	7 hrs	5
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22 °C	DABCO	10 hrs	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	21 °C	DABCO	30 min.	-
1,4-Dioxano	22 °C	DABCO	6 hrs.	-

**Esquema 50.** Ruta de síntesis para la formación de macrociclos con grupos aromáticos unidos a nitrógeno.

Como se esperaba, los rendimientos son bajos y el compuesto después de ser aislado fue confirmado por espectrometría de masas. La estructura es muy rígida, pero es probable que puedan sintetizarse macrociclos con diversas unidades estructurales aromáticas. Este experimento sólo se registro como prueba de síntesis en sistemas que pueden dar origen a ciclos con fuerte tensión en el anillo.

## SÍNTESIS DE POLILACTAMAIMIDAS

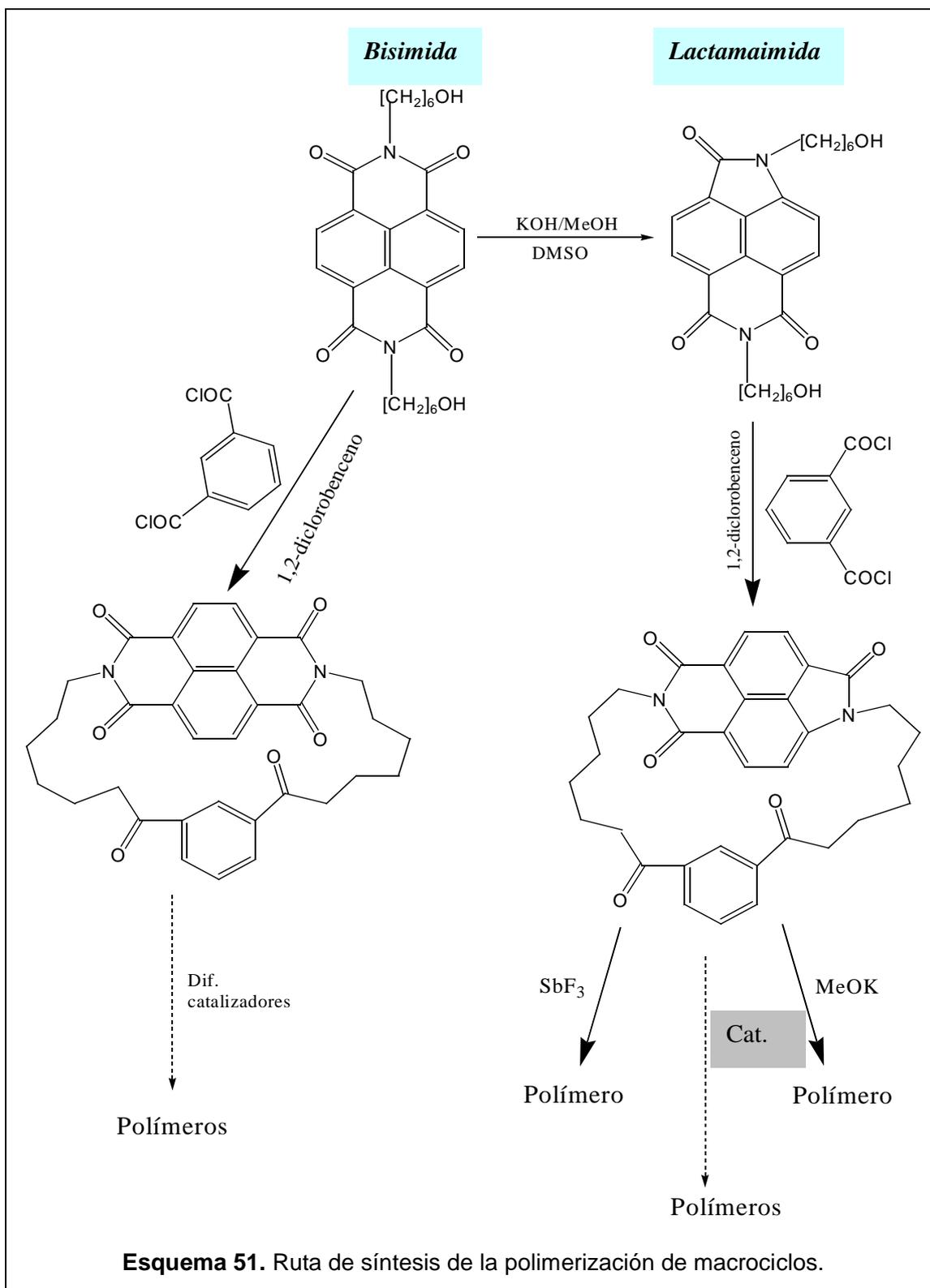
En este capítulo se describe la síntesis de los polímeros derivados de los macrociclos que tienen bisimidias o lactamaimidas naftalénicas. Se presenta la determinación de sus propiedades térmicas y la caracterización cuando fue posible, dado que la mayoría resultó ser insoluble en disolventes orgánicos.

### 5.10 Polimerización por apertura de anillo

La polimerización por apertura de anillo, conocida en inglés como “ring opening polymerization” (**ROP**), es un proceso en el cual un monómero cíclico genera un polímero lineal. La diferencia fundamental con una polimerización por condensación es que no se forman moléculas pequeñas como subproductos durante la reacción. La ventaja que ofrece esta metodología, es la formación directa del polímero sobre un molde.

Como se describió en el estudio teórico (ver capítulo 5.4), en la polimerización de los macrociclos puede utilizarse un iniciador nucleofílico o electrofílico, no obstante, se favorece con un iniciador catiónico.

La ruta de síntesis se ilustra a continuación. Se sintetizaron polímeros a partir de macrociclos que contienen unidades de bisimida y lactamaimida.



### 5.10.1 Condiciones de reacción

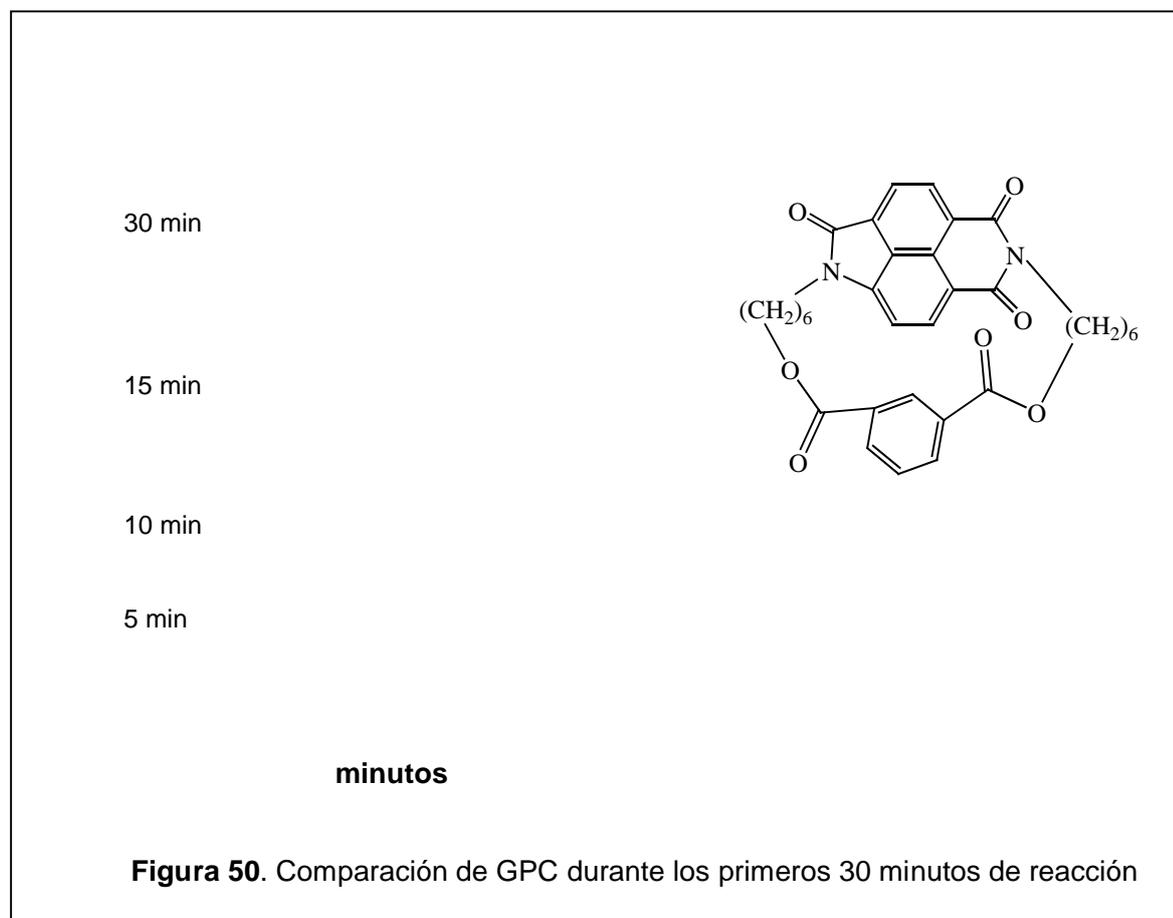
El procedimiento y condiciones generales de polimerización de los monómeros macrocíclicos, tanto los que contienen lactamaimidas como los que tienen bisimidas, fueron las mismas y se mencionan a continuación:

- La polimerización se lleva a cabo en estado fundido.
- Se emplea un baño de metal de Wood, que es una aleación que funde aproximadamente a 70 °C.
- Los catalizadores empleados fueron los siguientes:  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{14}$ ,  $\text{MeOK}$ ,  $\text{NaF}$  y  $\text{Na}_2\text{S}$
- Se repitieron las reacciones sin catalizador
- Temperatura de reacción: 200-245°C.
- Tiempo de reacción, 2.5 horas, bajo un flujo de nitrógeno.

El caso ideal debe ser una dispersión homogénea del iniciador con el macrociclo, pero dado que es una cantidad pequeña, es complicado. Se ensayo realizar una disolución previa del iniciador y el monómero en etanol, pero la mezcla no pudo ser polimerizada, lo cual puede deberse a un vacío ineficiente y que la muestra quede húmeda con residuos de agua o alcohol. Finalmente se prefirió hacer la dispersión por medio mecánico en estado sólido.

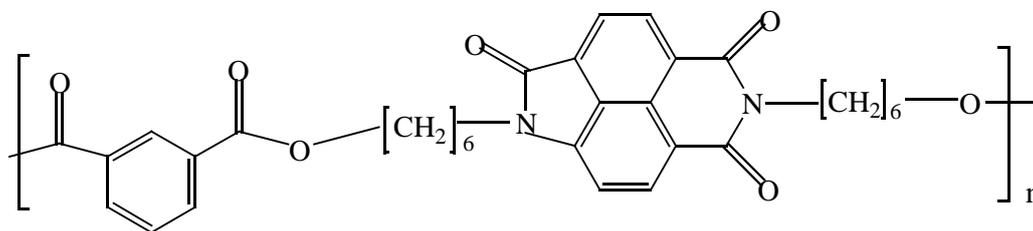
En estudios previos se ensayo el porcentaje de iniciador para la reacción de polimerización. Se hicieron pruebas con el 1-4% de iniciador y el ciclo C2DA, pero el incremento del catalizador no dio mejores resultados, debido a que se obtenían polímeros insolubles y el porcentaje de monómero residual no superaba el 10%. Se decidió trabajar con el 1% de iniciador.

Se realizó una prueba para monitorear el proceso de polimerización, determinando su peso molecular por GPC a distintos tiempos de reacción, sin catalizador. Sin embargo, después de un tiempo de activación la viscosidad aumentó y el material fue insoluble en THF. La figura 50 muestra el estudio para el ciclo C3DA, el tiempo de elución para el macrociclo fue a los 17 minutos y se presume que el pico a los 13 minutos corresponde a la formación del polímero. Este estudio se realizó en el CID, en el laboratorio de análisis espectroscópicos, con la ayuda de la Q. Graciela Flores.



Después del tiempo de reacción, cada polímero se lavó con acetona para eliminar monómero residual y se secó al vacío. En general, el residuo se trató de disolver en metanol, cloroformo, mezcla cloroformo/fenol, THF y DMSO, pero en la mayoría de los casos su solubilidad fue mínima.

Los polímeros se nombran anteponiendo la palabra “poli” y tomando a la unidad lactamaimida como parte medular de la estructura, considerando a los grupos unidos al nitrógeno como sustituyentes y el resto de la molécula como derivado de carboxilatos. La estructura que se ilustra a continuación es para el ciclo C3DA, cuyo nombre es Poli (N,N' bis(m-dibenzoato de hexil)-1-amino-4,5-8-tricarboxinaftalén-1,8-lactama-4,5-imida.



**Figura 51.** Estructura del Poli (N,N' bis (m-dibenzoato de hexil) -1-amino-4,5-8-tricarboxinaftalén - 1,8-lactama - 4,5 – imida, ciclo C3DA.

### 5.10.2 Resultados de la polimerización

En los resultados, cada polímero se simboliza de la siguiente forma: la letra **P** que indica polímero seguida de una **L** cuando contiene lactamaimida o una **B** cuando es una bisimida, proseguido de un número que indica si proviene del ciclo C3DA (número **3**), ciclo C2DA (número **2**) o ciclo C4DA (número **4**) y finalmente una abreviación del nombre del catalizador empleado, **Sb** para  $\text{SbF}_3$ , **MeO** para MeOK, **Tem** para temperatura sin catalizador, **MoO3** para  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{14}$ . Por ejemplo, **PL2MeO** es un polímero que se preparó a partir del monómero C2DA con unidad lactamaimida, catalizado con MeOK.

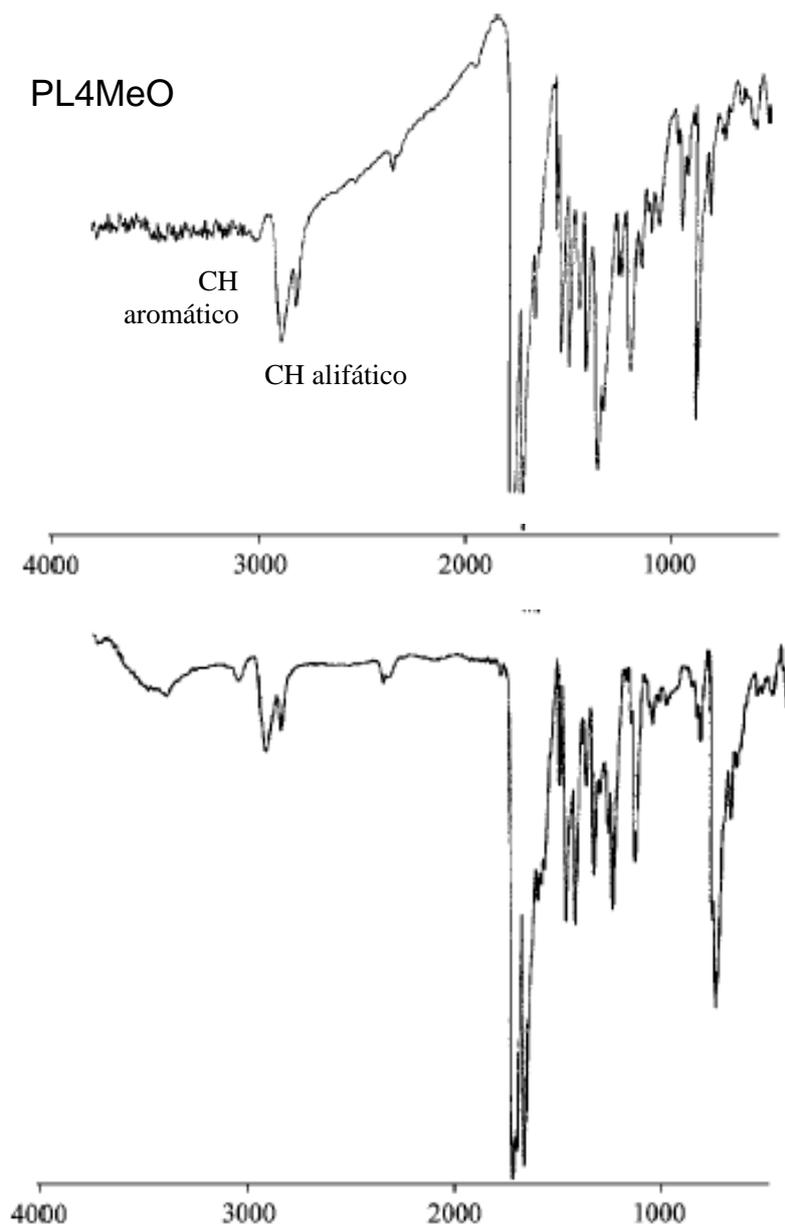
Se prepararon los polímeros utilizando los catalizadores catiónicos y dos aniónicos para comparar con los resultados del estudio teórico. La tabla siguiente muestra las observaciones generales.

La polimerización se observó visualmente. Si la reacción de polimerización fue incompleta o el iniciador no fue efectivo, el material resultante era un polvo con pobres propiedades mecánicas. En cambio, si progresaba la reacción de polimerización, se obtenía un polímero duro y rígido, que en algunos casos podía ser manipulado a la temperatura de reacción, en la forma de fibras. No obstante algunos pueden ser molidos en mortero y en otros casos se cortaron (con navaja) pequeñas películas de proporciones amorfas y de escasa transparencia.

**Tabla 53.** Iniciadores para la reacción de apertura de anillo.

Polímero	Monómero cíclico	Iniciador	Efectividad
PL3Sb	C3DA	SbF <sub>3</sub>	Sí
PL3MeO	C3DA	MeOK	Sí
PL3MoO <sub>3</sub>	C3DA	MoO <sub>3</sub>	Sí
PL3Tem	C3DA	Sin catalizador	Sí
PL2Sb	C2DA	SbF <sub>3</sub>	Sí
PL2Sb	C2DA	SbF <sub>3</sub>	Sí
PL2MeO	C2DA	MeOK	Sí
PL2MoO <sub>3</sub>	C2DA	MoO <sub>3</sub>	Sí
PL2Tem	C2DA	Sin catalizador	Sí
PL4Sb	C4DA	SbF <sub>3</sub>	Sí
PL4MeO	C4DA	MeOK	Sí
PL4MoO <sub>3</sub>	C4DA	MoO <sub>3</sub>	Sí
PL4Tem	C4DA	Sin catalizador	Sí
PBSb	CBIS6	SbF <sub>3</sub>	Sí
PBIsMeO	CBIS6	MeOK	Sí
PBMoO <sub>3</sub>	CBIS6	MoO <sub>3</sub>	Sí
PBTem	CBIS6	Sin catalizador	No
PBF	CBIS6	NaF	No
PL3S	C3DA	Na <sub>2</sub> S	No

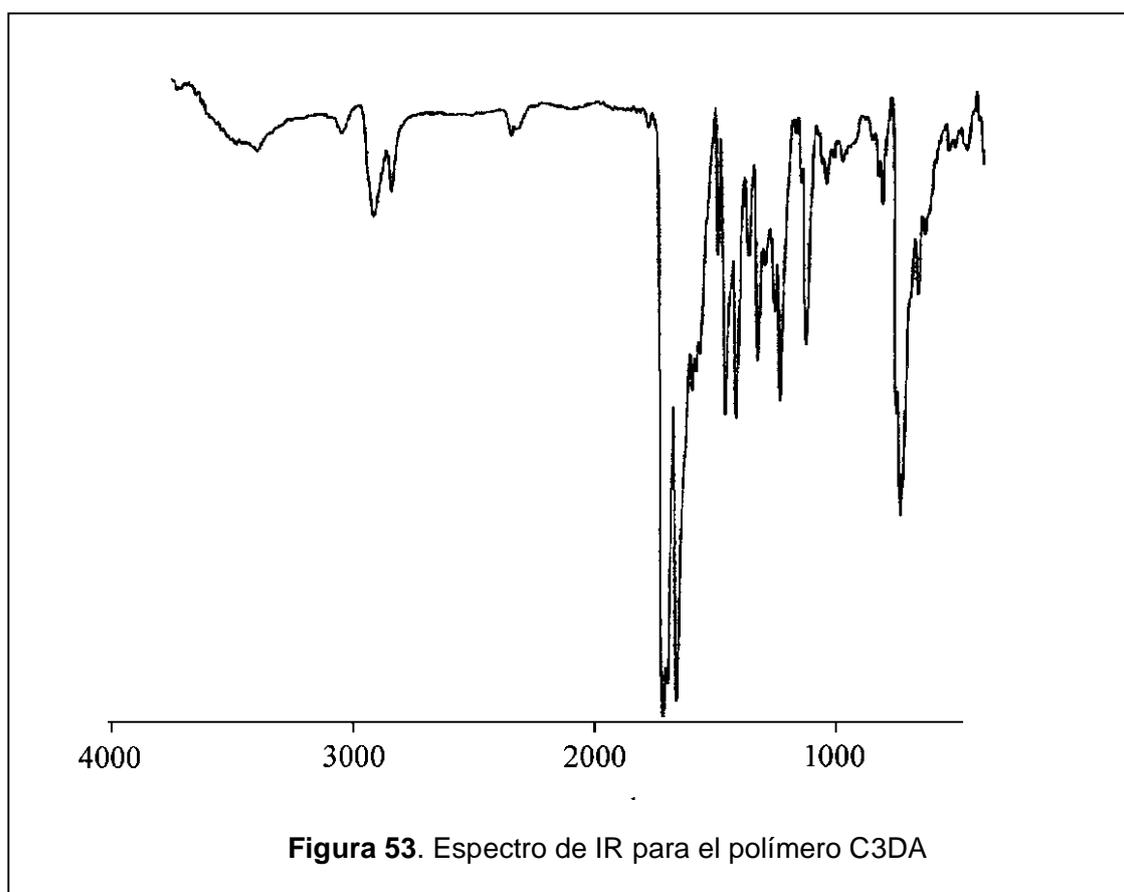
Los ciclos C2DA y C4DA producen polímeros que son insolubles en disolventes orgánicos comunes, lo cual hace imposible la medición de sus pesos moleculares. Sin embargo, ambos polímeros pueden ser procesados arriba de la temperatura de reacción (280 °C) en fibras rígidas, lo que sugiere que se tiene un alto peso molecular. La estructura de los polímeros se analizó por la comparación del espectro de IR del monómero y polímero.



**Figura 52.** Espectros de IR del monómero C4DA y polímero PL4MeO

Los espectros FT-IR son muy similares en la región de los grupos funcionales (arriba de 1500 cm<sup>-1</sup>) para polímeros y monómeros, diferenciándose únicamente en la región de baja frecuencia debido a cambios conformacionales en los polímeros.

Los macrociclos C3DA y CBIS6 generan polímeros y algunos productos solubles que se analizan por GPC. En el caso de C3DA los productos solubles son polímeros de bajo peso molecular con un Mw alrededor de los 4000-6000 y una polidispersidad de 1.7 aproximadamente junto con una gran cantidad de monómero sin reaccionar (entre el 40-60%). Los espectros de IR y RMN-1H confirman la estructura del polímero de bajo peso molecular, figura 53.



El espectro de IR muestra las bandas características de los grupos éster, CH alifático y CH aromático. En la figura 54 se presenta el espectro de RMN-1H, donde se confirma la estructura del polímero.

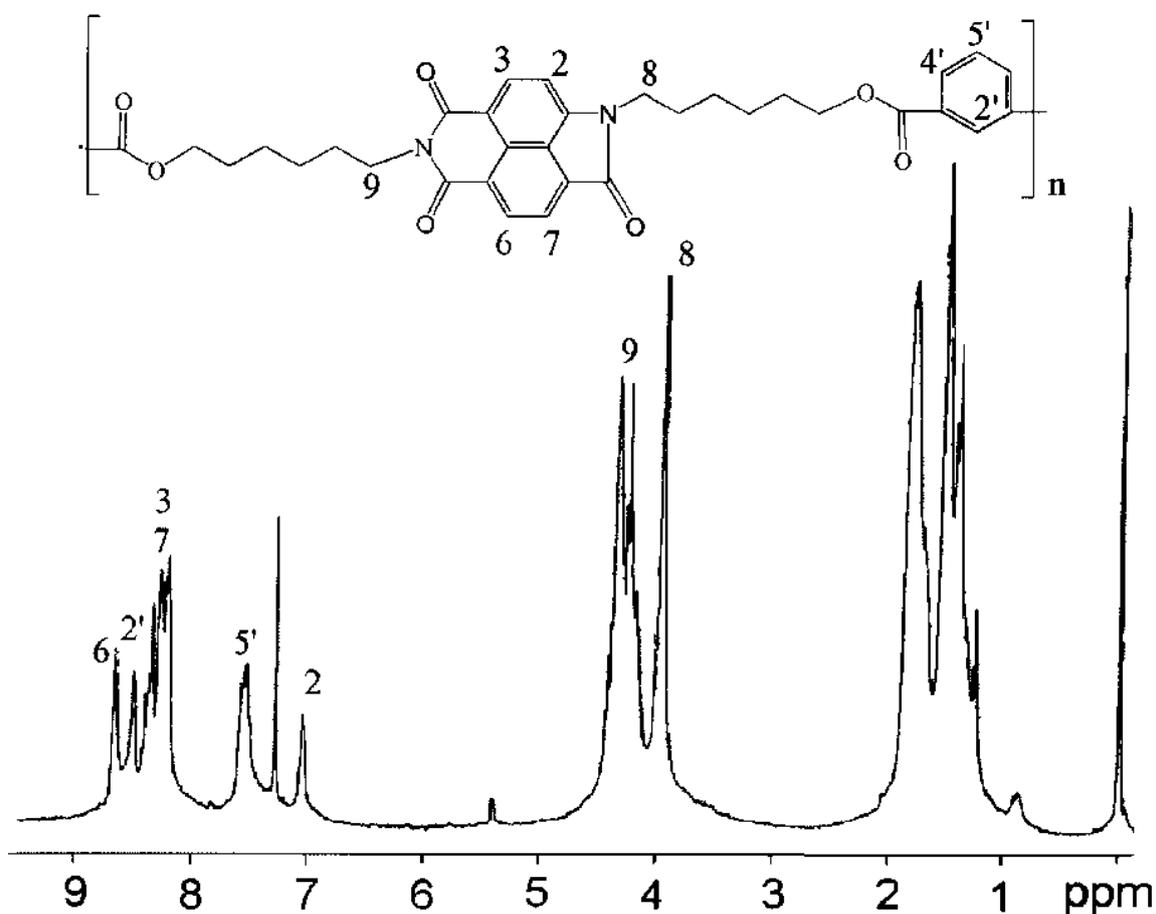


Figura 54. Espectro de RMN-1H para el polímero PL3Tem

El ciclo CBIS6 no polimeriza bajo todas las condiciones experimentales. Cuando no se utilizó catalizador, se aisló casi cuantitativamente el monómero. Con los catalizadores, dieron polímeros con baja conversión, recuperando el 50-60% en promedio del monómero.

Cuando se utilizó un catalizador nucleofílico no fue posible obtener polímeros, se obtenían polvos con pobres propiedades mecánicas y se recuperó el monómero en casi el 70%. Por lo que, se concluyó que el catalizador no fue efectivo para la reacción de polimerización.

Como se ve, hay una directa correlación entre la polimerizabilidad de los macrociclos con la tensión del anillo que fue calculada. Lo que muestra que la fuerza motriz de la ROP en estos macrociclos es la liberación de tensión, no la ganancia de entropía durante la apertura del anillo.

Las propiedades térmicas de los polímeros sintetizados están listados en la tabla 53.

**Tabla 53.** Parámetros obtenidos del Análisis Térmico.

Polímero	T <sub>m</sub> (°C) <sup>1</sup>	T <sub>g</sub> (°C) <sup>2</sup>	T <sub>c</sub> (°C) <sup>3</sup>	T <sub>10</sub> (°C) <sup>4</sup>
PL3Sb	-	75	-	312
PL3MeO	-	65	-	330
PL3MoO <sub>3</sub>	-	-	-	310
PL3Tem	-	-	-	315
PL2Sb	-	70	-	322
PL2Sb	-	80	-	322
PL2MeO	82	110	-	325
PL2MoO <sub>3</sub>	-	70	-	253
PL2Tem	-	130	208	325
PL4Sb	219.4	-	-	353
PL4MeO	248.0	-	-	365
PL4MoO <sub>3</sub>	216	121	157	337
PL4Tem	-	-	-	344
PBSb	161.2 180.5	80	98 145	325
PBIsMeO	100.94 207.87	-	88	274
PBMoO <sub>3</sub>	92.8	135	102	310

1 T<sub>m</sub> = Temperatura de fusión

2 T<sub>g</sub> = Temperatura de transición vítrea (DSC: 10°C/min, N<sub>2</sub>)

3 T<sub>c</sub> = Temperatura de cristalización, corresponde a la zona cristalina del polímero

4 T<sub>10</sub> = Temperatura a la que el polímero pierde el 10% de su peso y empieza a degradarse

El polímero PL2Tem es cristalino, mostrando una endoterma de fusión por arriba de los 200 °C, la mayoría de los otros polímeros son amorfos, como se sigue de sus datos de DSC presentando Tg's en el intervalo de 75-130 °C.

La baja Tg de PBTem es atribuida a su bajo peso molecular, mientras que la cristalinidad de PL2Tem es debido al carácter rígido de la unidad 4,4'-difenilo en el polímero. Como consecuencia de la cadena alifática en el polímero, la termoestabilidad de los polímeros no es muy alta y resulta ser similar a la observada en los macrociclos puros. La más alta T<sub>10</sub> de 360 °C corresponde al polímero PL4MeO.

Dada la pobre solubilidad de los polímeros sintetizados no fue posible su análisis por espectroscopia de RMN y la determinación de su peso molecular.

La mayoría de los polímeros son duros, lo cual ya era esperado y se trataron de cortar películas delgadas pero el material se fracturaba fácilmente y no poseía la elasticidad necesaria. Esto no permitió realizar análisis adicionales, pero se determinaron sus propiedades térmicas. Predominantemente poseen un T<sub>10</sub> arriba de 300°C, esta temperatura nos indica la estabilidad térmica del material antes de empezar a degradarse. Los valores nos permiten concluir que tienen buena estabilidad y que efectivamente cuando se utiliza un catalizador aniónico la reacción no es tan viable en comparación con un catalizador catiónico. Además, la cantidad de unidades estructurales aromáticas en la cadena es muy alta, por lo que, puede contemplarse en futuros trabajos la obtención de polímeros pero incluyendo menor cantidad de unidades aromáticas para hacer el material mas soluble.

# CAPITULO 6

## CONCLUSIONES

La reactividad de las bisimidas naftalénicas hacia la reacción de contracción de anillo, depende del tamaño de la cadena alifática. Cuando en esta cadena hay dos metilenos la reacción no procede, debido a la sustracción de un protón del alcohol por los grupos  $\text{OH}^-$  del medio, generando moléculas aniónicas. El exceso de carga negativa en la molécula desestabiliza al intermediario tetraédrico, que es necesario como primer paso, para que se lleve a cabo la reacción de contracción de anillo.

Se estudio el mecanismo de reacción de contracción de anillo por medio de simulación molecular, los resultados permiten concluir que es posible la formación de un anión-radical que puede oxidarse por el oxígeno del aire para formar la lactamaimida como producto final. Por lo cual, proponemos incluir este anión-radical en el mecanismo de reacción que se ha propuesto por otros autores. Lo anterior se comprobó por medio de la experimentación, llevando a cabo la reacción en presencia de un flujo de oxígeno y obteniendo 3 lactamaimidas con rendimientos de hasta el 97%; lo que significa casi el doble de lo obtenido por el método tradicional.

Se propuso la síntesis de 6 monómero cíclicos, 3 con unidades bisimida y 3 con lactamaimida. Estos ciclos se estudiaron por simulación molecular para plantear, con base en la tensión del anillo, cuáles serían monómeros exitosos (polímeros con altos pesos moleculares) en la reacción de polimerización por ROP. Los resultados mostraron que los monómeros C2DA y C4DA, que tienen unidades bifenilo, serían los más adecuados. Sin embargo, no se puede concluir totalmente sobre los resultados parciales, debido a que

no se pudieron sintetizar todos los monómeros. En la síntesis, efectivamente se forman los polímeros derivados de C2DA y C4DA, pero también se obtiene un polímero de C3DA, el cual no estaba muy favorecido. Asimismo, el estudio indicó que el ciclo CBIS3 no estaría favorecido hacia la reacción de polimerización y justamente se recuperó casi todo el monómero.

La técnica sintética de pseudo-alta dilución permitió minimizar la formación de los oligómeros lineales y producir ciclos de tamaño único. Pero el rendimiento depende del control termodinámico del equilibrio anillo-cadena. Debido a su estructura con un sistema naftalénico la ciclización no es tan eficiente, la molécula es rígida y la entropía favorece la formación de cadenas lineales. En general, se obtuvieron altos rendimientos del ciclo de tamaño único con una sola unidad lactamaimida (3 monómeros) o bisimida (1 monómero). Estos se caracterizaron por RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, y su estructura es apoyada por la determinación de su peso molecular (ión molecular) por espectrometría de masas.

En la síntesis de los macrociclos, en promedio, la mitad del reactivo se transforma en oligómeros lineales y macrociclos de mayor tamaño. En algunos casos fue posible aislar los macrociclos (como mezcla) de los oligómeros lineales, pero en general precipitaban juntos.

Una reacción secundaria que impide la ciclización, es la reacción de los grupos OH del diol con HCl durante la acetilación. Esta hipótesis se pudo comprobar por la separación del compuesto clorado que fue caracterizado por RMN-<sup>1</sup>H y espectrometría de masas.

Para explicar porque no se formaban todos los macrociclos, se hizo un estudio de análisis conformacional de los precursores. Los resultados mostraron que los conformeros que tienen bisimida son de más baja energía que los correspondientes a los que tienen lactamaimidas y debería favorecerse su formación. Analizando la mezcla de reacción, se concluye que aún cuando se formen los ciclos con bisimida, éstos quedan atrapados junto con los oligómeros lineales y el polímero, ya que los esfuerzos por aislarlos resultaron infructuosos.

La polimerización por apertura de anillo, conocida en inglés como “ring-opening polymerization”, se estudio por simulación molecular, tanto con catalizador aniónico como catiónico. Los cálculos muestran que en la polimerización aniónica existe la posibilidad de reacciones secundarias, debido a la presencia de varios grupos carbonilo en la molécula que son susceptibles de ser atacados por el nucleófilo y en el caso de la polimerización catiónica, las reacciones de apertura en la unidad lactamaimida son menos probables, principalmente por su estabilidad frente a los ácidos. Por consiguiente, podemos concluir que la polimerización aniónica no conducirá a la obtención de polímeros, mientras que la polimerización catiónica, aunque menos favorable en la reacción de propagación de la cadena, procede en forma continúa y sin reacciones secundarias, siendo la vía más probable.

La polimerización de los macrociclos se realizó en estado fundido empleando catalizadores catiónicos y para comparar se utilizaron los catalizadores aniónicos MeOK y  $\text{NA}_2\text{S}$ . Sin embargo, todos los polímeros son insolubles, lo que nos indica que la cadena lineal se incremento y posiblemente se obtuvo un alto pesos molecular. Cuando fue posible solubilizarlos y analizarlos se trato de oligómeros de bajo peso molecular.

Se cortaron películas de los sólidos obtenidos cuando el material no fue demasiado duro pero éstas no poseían las dimensiones necesarias, ya que se fracturaban fácilmente y no permitieron un análisis posteriores.

No obstante, podemos decir que el modelado molecular es un apoyo que ayuda a predecir la factibilidad de que una reacción se lleve a cabo o no, de tal manera que oriente el trabajo experimental. En este trabajo, el logró fue explicar los hechos experimentales, pero debe continuarse en esta área, dado que las computadoras tienen mejor capacidad y los paquetes y programas han logrado una mejor estimación de las propiedades termodinámicas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] Ding, Y. Hay Allan S., "Synthesis of macrocyclic aryl ethers containing the tetraphenylbenzene moiety". *Macromolecules*. **1996**, 29, 3090-3095.
- [2] Langhals, H.; Unold P. "Tetracarboxylic Bisimide-Lactam ring contraction: A Novel type of rearrangement". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2234-2236.
- [3] Langhals, H. "Cyclic Carboxylic Imide Structures as Structure Elements of High Stability". *Heterocycles*. **1995**, 40, 477-500.
- [4] Fomine S. Fomina L. García V, Gaviño R. "Tetracarboxylic bisimide-lactam ring contraction: a route to lactamamide-containing polymers". *Polymer*. **1998**, 39, 6415.
- [5] Fomine S. Fomina L, Arreola R. Alonso J. "Bisimide-lactamamide ring contraction in six-membered polyimides". *Polymer*. **1999**, 40, 2051.
- [6] Fomina, L. Fomine S. Ponce P, Owaga T. Alexandrova L. Gaviño R. "Synthesis and characterization of fully aromatic lactamamide-containing polyesters". *Macromol. Chem. Phys.* **1999**; 200, 239-245.
- [7] Brunelle D. J., Ring-Opening Polymerization: mechanisms, catalysis, structure, utility. Hanser Publishers, **1993**, Nueva York. Págs. 1-12, 309-336.
- [8] Porta B., Fomina L., Acosta A, Fomine S., "Novel substituted 1-amino-4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid-1,8-lactam-4,5-imides". *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 705-712.
- [9] Kaiser H., Lindner J., Langhals H., "Synthese von nichtsymmetrisch substituierten Perylen-Fluoreszenzfarbstoffen". *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 529-535.
- [10] Bondarenko E. y Shigalevskii V., *J. Org. Chem. USSR* (Engl. Transl.), **1986**, 22, 1155-1159.
- [11] Knops, P.; Sendhoff, H.; Mekelburger, H.; Vogtle, F. Top. Curr. Chem. Springer-Verlag: Nueva York . **1991**, 161, Capítulo 1.
- [12] Nagao Y., Misono T., *Shikizai Kyokaish* **1976**, 49,29-34 (Chem. Abstr. 1976, 85, 20928s).
- [13] Feiler L., Langhals H., Polborn K., *Liebigs Ann.* **1995**, 1229-1244. En la reacción de dicarboxiimidias perilénicas con hidróxidos, es posible aislar el producto de la hidrólisis.

- [14] Brunelle D. J., Bradt J. E., Serth-Guzzo J., Takekoshi T., Evans, T. L., Pearce, E.J., Wilson, P. R., "Semicrystalline polymers via ring-opening polymerization: preparation and polymerization of alkylene phthalate cyclic oligómeros". *Macromolecules*. **1998**, 31, 4782-4790.
- [15] McGrath, J. E., Ed. Ring-opening Polymerization: Kinetics, Mechanism and Synthesis. American Chemical Society, Washington D. C., **1985**.
- [16] Schell, H.; Bottenbruch, L. *Macromolecular Chem.* **1962**, 57, 1.
- [17] Brunelle D. J., Colley A. M., Boden E. P., Shannon T. G. y Guggenheim T. L., "Synthesis and polymerization of cyclic oligomeric arilates based on bisphenol A and isophthaloyl dichloride". *Polym. Prepr.*, **1989**, 30(2), 579-580..
- [18] Bryant, J. J. L., Semlyen, J.A., "Cyclic polyesters: 6. Preparation and characterization of two series of cyclic oligomers from solution ring-chain reactions of poly(ethylene terephthalate)". *Polymer*, **1997**, Vol. 38, No. 10, 2475-2482.
- [19] Wang J, Chen, C., Xun, X., Wang, S. Wu, Z., "Synthesis, isolation, characterization, and properties of small size aromatic macrocycles for poly (aryl ether ketone)s". *J. Polym. Science: Part A*, **1999**, Vol. 37, 1957-1967.
- [20] Brittain W.J., Hubbard P., "Mechanism of amine-catalyzed ester formation from an acid chloride and alcohol". *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 677-683.
- [21] Jiang H., Chen T., Xu J.. "Synthesis, Structure, and Ring-Opening Polymerization of Macrocylic Aromatic Esters: A new route to high performance polyarilates". *Macromolecules*. **1997**, 30, 2839-2842.
- [22] Hargreaves, M.; Pritchard, J.; Dave H. "Cyclic Carboxylic Monoimides". *Chemical Reviews*. **1970**, 70, 439.
- [23] Peng, Puping y Hodge, Philip, "Cyclic oligo(undecanamide) s (nylon 11s) and cyclic alternating oligo(undecanamide – undecanoato)s: their synthesis using high dilution conditions and their analysis". *Polymer*. **1998**. Vol 39, No. 4, 981-990,
- [24] Rossa, L.; Vogtle, F. "Synthesis of medio-and macrocylic compounds by high dilution principle techniques". *In Topics in Current Chemistry*; Boschke, F. L., Managing Ed., Springer-Verlag: Nueva York, **1983**, No. 113, Capítulo 1.

- [25] Chang, K.P.; Wang Y. F.; Hay, A.S.; X.L. Hronowski; Cotter, R.J. "Synthesis and Characterization of Novel Cyclic (Aryl Ether Ketone)s, Cyclic (Aryl Ether Phthalazine)s". *Macromolecules*. **1995**, 28,6705.
- [26] Cella, J.A.; Fukuyama, J.; Guggenheim, T.L. Am. Chem. Soc. Div. Polym. *Chem. Polym Prepr*. **1989**, 30(2), 142.
- [27] M. J. Mullins; R.Galvan; M. T. Bishop; E. P. Woo; D. B. Gorman; T. A. Chamberlin,. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. *Polym. Prepr*. **1991**, 32(2), 174.
- [28] Ganguly S.; Gibson H. W., "Synthesis of a Novel Macrocyclic Arylene Ether Sulfone". *Macromolecules*. **1993**, 26, 2408-2412.
- [29] Chan, K. P.; Wang, Y. F.; Hay, A. S. "Convenient Synthesis and Facile Polymerization of Cyclic Aryl Ketones Containing the 1,2-Dibenzoylbenzene Moiety". *Macromolecules*. **1995**, 28, 653-655..
- [30] Brunelle D. J, Boden P. E, Shanon T. G, "Remarkably selective formation of macrocyclic aromatic carbonates: versatile new intermediates for the synthesis of aromatic polycarbonates". *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2399-2402.
- [31] Brunelle, D. J.; Shannon, T. G. "Preparation and Polymerization of Bisphenol A cyclic Oligomeric Carbonates". *Macromolecules*. **1991**, 24, 3035.
- [32] Boden, E. P; Brunelle, D.J.; Shanon, T.G., "Efficient preparation of cyclic bisphenol A carbonates: Mechanism for selective formation of cyclic oligómeros" (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) *Polym. Prepr*. **1989**, 30(2), 571-572.
- [33] Boden, E. P.; Brunelle, D. J. in "Topics in Polymer Science", Vol.7. Salamone J. C. and Riffle, J. S. ed., Plenum Press, Nueva York, **1992**. pág. 21.
- [34] Guggenheim, T.L., McCormick, S.J., Guiles, J.W., Colley, A.M. "Synthesis of novel cyclic oligomers and polymers based on SBI containing monomers". (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.). *Polymer Prepr*. **1989**, 30(2), 138-139.
- [35] Brittain W. J., Hubbard P., "Synthesis and Ring-Opening Polymerization of Poly (alkylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) Cyclic Oligomers". *Macromolecules*. **1996**, 29, 8304-8307.
- [36] Hodge, P.; Houghton, M. P.; Lee, M. S. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 581.

- [37] Memeger, W., Jr. in "Polymeric Materials Encyclopedia", Salamone, J. C. Ed., CRC Press, NY, **1996**, Vol 6, pág. 3873.
- [38] Memeger, W. Jr.; Lazar, J.; Ovenall, D. J.; Arduengo, A. J., III; Leach, R. A. **Macromol. Symp.** **1994**, 77, 43.
- [39] Takekoshi, T.; Terry, J. M. **J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.** **1997**, 35, 759.
- [40] Mittal K. L., Polyimides, Plenum Press. Nueva York, **1984**.
- [41] Bier G., "Polyarilates (polyesters from aromatic dicarboxylic acids and bisphenols)". **Polymer.** **1974**, 15, 527-535.
- [42] Dean B.D.; Matzner M., Tibbitt J.M.. In Comprehensive Polymer Science; Allen, G. Bevington, J.C. Ed. Peergamon Press: Oxford, **1989**; Vol. 5, 317.
- [43] Adrova N.A., Bessonov M.I., Laius L.A., Rudakov A.P., Polyimides, A new class of thermally stable polymers, Progress in Materials Science Series, Vol. VII, Technomic Publishing Co., St. Stamford, USA, **1970**.
- [44] Wilson D., Stenzenberger H.D., Hergenrother P.M., Editores. Polyimides, Chapman and Hall, Nueva York, **1990**.
- [45] Feger C, Khojasteh M., Hot M.S., Advances in Polyimide Science and Technology, Technomic Publishing Co., Pensilvania, **1993**, pags. 33-75.
- [46] Bessonov M. I., Koton M., Kudryavtsev V., Polyimides, Thermally stable polymers. Consultants Bureau, Nueva York, **1987**, págs. 97-184.
- [47] Ohya H., Kudryavset V., Semenova S.I., Polyimide Membranes, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, Holanda, **1996**, págs. 83-102.
- [48] Ivin, K.J. "Thermodynamics of Ring-Opening Polymerization". **Makromol. Chem. Macromol. Symp.** **1991**, 42/43, 1.
- [49] Ivin, K.J.; Saegusa, T. Ring-opening Polymerization, Vols 1-3. Elsevier, London, **1984**.
- [50] Saegusa, T., Ed. Ring-opening Polymerization, ACS Symposium Series Vol. 59, American Chemical Society, Washington D.C. **1977**.
- [51] Gibson H. W., Xie D. y Ji Q., "Síntesis and ring-opening polymerization of single-sized aromatic macrocycles for poly(arylene ether)s". **Macromolecules.** **1997**, 30, 4814-4827.

- [52] Colquhoun H. M., Dudman C. C., Thomas M., Mahoney C. A., Williams D. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 336.
- [53] Kricheldorf H.R., Berl M., Scharnagl N., *Macromolecules*, **1985**, 21,286.
- [54] Penczek S., Hofman A., Szymanski R., *Makromol. Chem.*, **1984**, 185, 655
- [55] Hofman A., Stomkowski S., Penczek S., "Structure of active centers and mechanism of the anionic polymerization of lactones". *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 91-101,
- [56] Hofman A., Stomkowski S., Penczek S., "Structure of active centers and mechanism of anionic and cationic polymerization of  $\delta$ -valerolactone". *Makromol. Chem.* **1988**, 188, 2027-2040,
- [57] Kricheldorf H. R., Handbook of Polymer Synthesis, Parte B, Marcel Dekker, Inc. Nueva York, **1992**.
- [58] Kricheldorf H.R., Dunsing R. y Serra A., *Macromolecules*. **1987**, 20, 2050.
- [59] Prasad P. N. y Ulrich D. R., Nonlinear Optical and Electroactive Polymers, Plenum Press. Nueva York, **1988**.
- [60] Prasad P.N. y Williams D. J., Introduction to Nonlinear Optical effects in Molecules and Polymers, John Wiley & Sons. Nueva York, **1991**, págs. 1-35
- [61] Förster, T., Fluoreszenz Organischer Verbindungen. 1a. Ed. Vanderhoeck & Ruprecht. Göttingen, **1951**.
- [62] Rademacher, A.; Maerke, S.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927-2934.
- [63] Morgan, P. W. *J. Polym Sci. (A)*. **1964**, 2, 437.
- [64] Un ejemplo es el Carborundum, comercialmente conocido como Ekonol®, es el poli(p-hidroxibenzoato), un poliéster altamente cristalino con un  $T_5 = 480^\circ\text{C}$ .
- [65] Leach A. R., Molecular Modelling: Principles and Applications, Addison Wesley, Edimburgo, Inglaterra, **1996**.
- [66] Foresman J. B. y A. Frish, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc., **1993**. pags. 39-43.
- [67] Titan, tutorial y guía de usuario, Wavefunction Inc. Portland, USA **1999**, pags 187-198
- [68] Hehre W.J., Yu J., Klunzinger P.E., Lou L., A Brief guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations, Wavefunction Inc. Irving, USA **1998**, pags 1-34

- [69] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Zakrzewski VG, Montgomery Jr JA, Stratmann RE, Burant JC, Dapprich S, Millam JM, Daniels AD, Kudin KN, Strain MC, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson GA, Ayala PY, Cui Q, Morokuma K, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Cioslowski J, Ortiz JV, Baboul AG, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Andres JL, Gonzalez C, Head-Gordon M, Replogle ES, Pople JA, Gaussian 98, Revision A.9. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [70] Pople J.A., Scott, A.P., Wong MW, Random L., *Isr. J. Chem.* **1993**, 33, 345.
- [71] Foresman J.B., Keith, T.A., Wiberg, K.B., Snoonian, J., Frisch, M.J., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1609.
- [72] Wheeler, O.; Rosado O. The Chemistry of Amides, The Chemistry of Functional Groups. Vol. 9, J. Zabicky, Interscience Publishers, London **1970**, 335.
- [73] March J., Advanced Organic Chemistry, 3a. Ed, John Wiley & Sons. Nueva York, **1985**, 237-250.
- [74] Langhals H., Demming S., Huber H., *Spectrochim. Acta Part A* **1988**, 44, 1189-1193
- [75] Brewer S., Química Analítica, Ed. Limusa. México, D.F., **1987**.
- [76] Gerson C. K. y R. A. Love, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1031A
- [77] Frau J., Donoso J., Muñoz F., F. García-Blanco, *Helv. Chim. Acta*, **1994**, 77, 1557.
- [78] Ponce, P. Fomina L., Rivera E., Fomine S., *Macromol. Theory Simul.* **2000**, 8, 20.
- [79] Jaguar 4.1, Schrodinger, Portland, OR, **2000**.
- [80] Ivin, K.J. en Polymer Handbook, 2da. Edición, Brandup J. y Immergut E.H. editores, Capítulo II-8, Wiley & Sons, Nueva York, **1975**
- [81] Eckert F., Rauhut, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 51, 13478.
- [82] Bose, A. "N-phthalyl-L-β-phenylalanine". *Organic Syntheses*, III, 973.
- [83] Katz, H.; Johnson, J.; Lovinger A.; Li, W. "Naphthalenetetracarboxylic Diimide-Based n-Channel Transistor Semiconductors". *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7787.

- [84] J. F. Rabek, Experimental Methods in Polymer Chemistry, John Wiley & Sons. Nueva York, **1980**.
- [85] J. W. Dodd y K. H. Tonge, Thermal Methods, John Wiley & Sons. Londres, **1987**.
- [86] Wang J, Chen, C., Xun, X., Wang, S. Wu, Z., "Synthesis, isolation, characterization, and properties of small size aromatic macrocycles for poly (aryl ether ketone)s". **J. Polym. Science: Part A. 1999**, Vol. 37, 1957-1967.
- [87] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2<sup>ND</sup> Edición, **1997**, 1128.
- [88] Salcedo, R. Aromaticidad, Instituto de Investigaciones en Materiales, **Materiales Avanzados, 2004**, Núm. 2, 9-18
- [89] Wiberg, K.B., Ochterski, J.W., "Comparison of different ab initio theoretical models for calculating isodesmic reaction energies for small ring and related compounds", **Journal of Computational Chemistry, 1997**, 1, 108-114.