



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

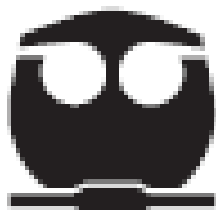
FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE POLÍMEROS HIPERRAMIFICADOS BASADOS EN 4 - HETEROCICLOHEXANONAS

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
Q U Í M I C O

PRESENTA:

ALFREDO CRUZ ROSADO



México D.F.

Año 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

Presidente	M en C. José Manuel Méndez Stivalet
Vocal	Dr. Marco Antonio Uresti Maldonado
Secretario	Dr. Mikhail Zolotukhin
1er Suplente	Dr. Eduardo Vivaldo Maldiva
2do Suplente	Dr. Daniel Méndez Iturbide

Sitio de realización:

Laboratorio 9 Edificio E del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, año 2008

Asesor

Dr. Mikhail Zolotukhin

Sustentante:

Alfredo Cruz Rosado

Dedicado a mis padres

Reyna y Alfredo

Índice

	Página
Nomenclatura	5
Agradecimientos	6
Resumen	7
1. Introducción	8
1.0. Objetivos	8
1.2. Hipótesis	9
2. Marco teórico	11
3 Parte experimental	24
4. Resultados y discusión	28
5. Conclusiones	51
6. Bibliografía	52
7. Apéndice	53

Nomenclatura

RMN resonancia magnética nuclear

IR-FT *infra red fourier transform* infrarrojo transformada de fourier

GPC *gel permeation chromatography*, cromatografía de permeación en gel.

HMQC *heteronuclear multiple quantum coherence*, coherencia múltiple cuántica heteronuclear

HMBC *heteronuclear multiple bond correlation*, correlacion de enlace multiple heteronuclear

COSY *correlation spectroscopy* espectroscopia de correlación

NOESY *nuclear overhauser effect spectroscopy*, espectroscopia nuclear de efecto overhauser

DB *degree of branching*, grado de ramificación

ppm partes por millón

δ desplazamiento químico

DMSO dimetilsulfóxido

2D dos dimensiones

TFSA *trifluoromethanesulfonic acid*, ácido trifluoro metano sulfónico o ácido tríflico

TFA *trifluoroacetic acid*, ácido trifluoroacético

DMF dimetil forma amida

NMP 1-metil-2-pirrolidona

DMAC dimetil acetamida

THF tetrahidrofurano

PMMA polimetil meta acrilato

T. A . temperatura ambiente

Agradecimientos

Al Dr. Zolotukhin por la oportunidad de colaborar en su equipo de trabajo.

Al I. Q. Gerardo Cedillo por su apoyo con los espectros de resonancia, a M en C. Salvador López por su generosa colaboración en los estudios de GPC y sus opiniones constructivas, a Q. Miguel Canseco por su apoyo en espectros de IR, al Dr. Serguei Fomine por su colaboración en la interpretación de los espectros de infrarrojo, todos ellos del Instituto de Investigaciones en Materiales.

También agradezco la cooperación de la Dra. Pilar Carreón del Instituto de Ciencias Nucleares por su apoyo para la toma de espectros de IR.

A el M. en C. Jorge Cárdenas, las técnicas de RMN, M. en C. Isabel Chávez y M. en C. Nieves Zavala del Instituto de Química por facilitar los espectros de RMN y sus enriquecedoras opiniones.

A mis colegas Q. María del Carmen Gutiérrez y M en C. María Teresa Guzmán por su apoyo en el laboratorio.

Se agradece la beca otorgada por la DGAPA en su programa PAPIIT dentro del proyecto IN-111908-3

Resumen

Se sintetizaron polímeros hiperramificados con grado de ramificación del 100% de alto peso molecular mediante la autocondensación en un solo paso catalizada por superáridos de la 1-fenetil-4-piperidona. Las reacciones fueron desarrolladas a temperatura ambiente en mezcla de ácido trifluoro metano sulfónico (TFSA) y ácido trifluoro acético (TFA) que también sirvieron como disolventes.

Los polímeros hiperramificados obtenidos eran solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes y podían formar películas traslúcidas.

Los análisis de RMN de ^1H , ^{13}C y de dos dimensiones revelaron que la estructura base de los polímeros hiperramificados consta de dos tipos de unidades terminales y un tipo de unidad dendrítica. Un tipo de unidad terminal tenía carbonilos libres, por lo que se hizo reaccionar con clorhidrato de hidroxilamina, el resultado fue un polímero hiperramificado convertido en oxima, lo cual reitera la idea de que los grupos terminales están en la periferia del polímero hiperramificados y abre la posibilidad de que los polímeros hiperramificados de este trabajo, sean utilizados como matriz polimérica al incorporarles grupos pendientes polares ó apolares de cadenas largas o cortas.

1. Introducción

La presente introducción consta de los objetivos a desarrollar y la hipótesis a seguir.

1.0. Objetivos

- **General**

Sintetizar polímeros hiperramificados utilizando la autocondensación de la 1-fenetil-4-piperidona haciendo uso de superácidos como catalizadores.

- **Particulares**

1. Preparar un compuesto modelo mediante la reacción de tolueno con 1-propil-4-piperidona catalizada por medio superácido, que ayude a establecer la viabilidad de la reacción de autocondensación de la 1-fenetil-4-piperidona y determinar su estructura mediante RMN.

2. Optimizar las condiciones de la autocondensación de la 1-fenetil-4-piperidona.

3. Establecer la estructura y las propiedades del polímero hiperramificado.

4. Realizar reacciones químicas del polímero hiperramificado.

5. Formular un concepto general de la autocondensación de piperidona en términos de estructura y propiedades.

1.1. Hipótesis

Las 4-piperidonas son altamente reactivas¹⁷, además de los datos experimentales, Fomine y colaboradores¹³, corroboraron teóricamente que las 4-heterociclohexanonas reaccionan con compuestos aromáticos en medio superácido para dar compuestos bi-aril-4-heterocíclicos, como muestra la figura 1:

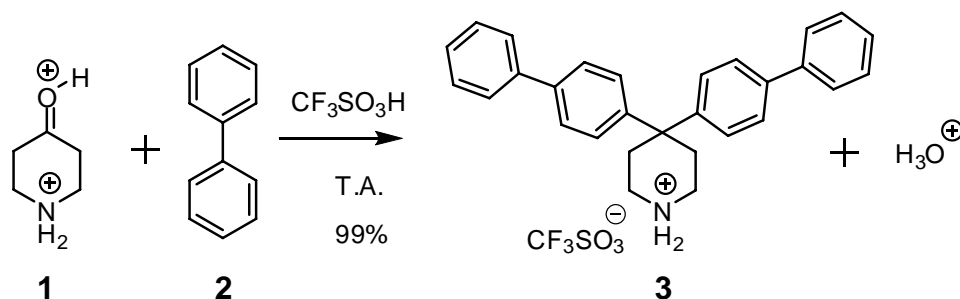


Figura 1. Síntesis de bi-aril-4-heterocíclicos.

Según los cálculos teóricos, esta reacción, posee una energía libre de activación de -1.94 Kcal/mol y una energía de formación de -1.56 Kcal/mol, esto sugiere que en estado diprotonado, la 4-piperidona (1) podría reaccionar con compuestos aromáticos para dar como resultado polímeros.

Hay que resaltar el hecho de que la 1-fenil-4-piperidona (45) es un monómero del tipo AB_2 , que contiene un grupo funcional aromático (A) y un grupo carbonilo que puede unirse con dos moléculas (B), por lo tanto, es lógico pensar que la 1-fenil-4-piperidona sufra la reacción de autocondensación si es expuesta a medio superácido para generar polímeros hiperramificados.

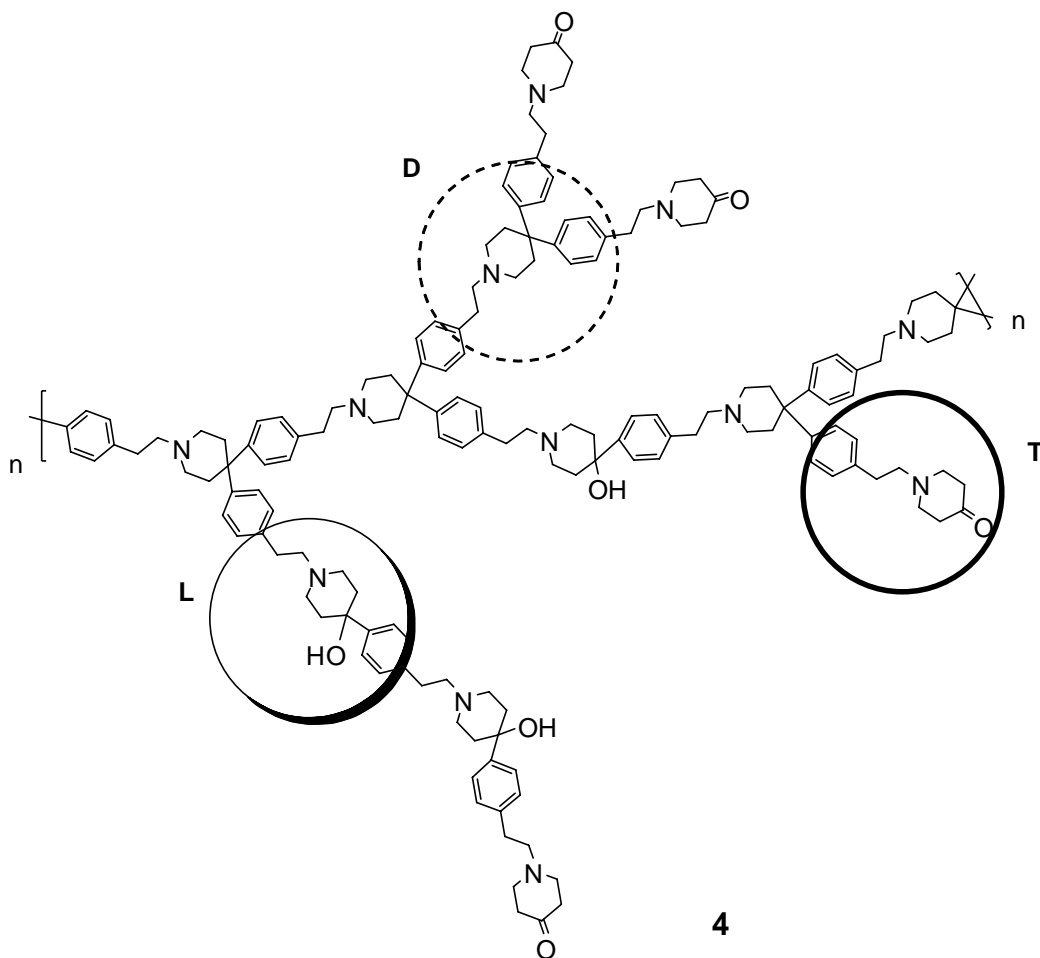


Figura 2. Representación teórica de un polímero hiperramificado (4) con grado de ramificación diferente al 100%, además se muestran las unidades que lo conformarían, **D** Dendrimérica, **L** Lineal, **T** Terminal.

También se puede suponer que la mitad de los grupos carbonilo reaccionen y la otra mitad no, el resultado sería un polímero hiperramificado con grado de ramificación del 100%, véase la figura 2.

2. Marco teórico

Polímeros Hiperramificados

2.1. Tipos de polímeros

Los polímeros son macromoléculas, están formados por múltiplos de unidades monoméricas cuyas estructuras químicas son muy variadas. Por convención una macromolécula es aquella que tiene una masa molecular igual o mayor a 10 000 uma (daltones o unidades de masa molecular).¹

Existen una gran variedad de polímeros, los hay orgánicos e inorgánicos, naturales y artificiales, rígidos y frágiles, así como son moléculas con diferentes características, también lo son sus aplicaciones, las cuales van desde la electrónica hasta utensilios de cocina, solo por mencionar algunas.

Hay cuatro estructuras principales de polímeros,² las cuales incluyen polímeros lineales, entrecruzados, ramificados y dendríticos; dentro de la clase de polímeros dendríticos se encuentran seis subclases: a) dendrones y dendrímeros; b) híbridos lineales dendríticos; c) dendriinjertado o polímeros dendronizados; d) polímeros hiperramificados; e) polímeros estrella multiramificados y f) polímeros hiperinjertados o hiperinjertos, véase figura 3.

Las primeras tres subclases exhiben estructuras perfectas con un grado de ramificación DB (en inglés, Degree of Branching)² de 1, mientras que las otras tres exhiben una estructura ramificada al azar. Los dendrones y dendrímeros con alta regularidad y peso molecular controlado son preparados paso a paso mediante rutas divergentes y convergentes.

Un polímero lineal unido con dendrones laterales es llamado polímero dendronizado (c). Los polímeros dendronizados (c) puede ser obtenidos por polimerización directa de macromonómeros dendríticos o cuando los dendrones atacan un centro de polímero lineal.

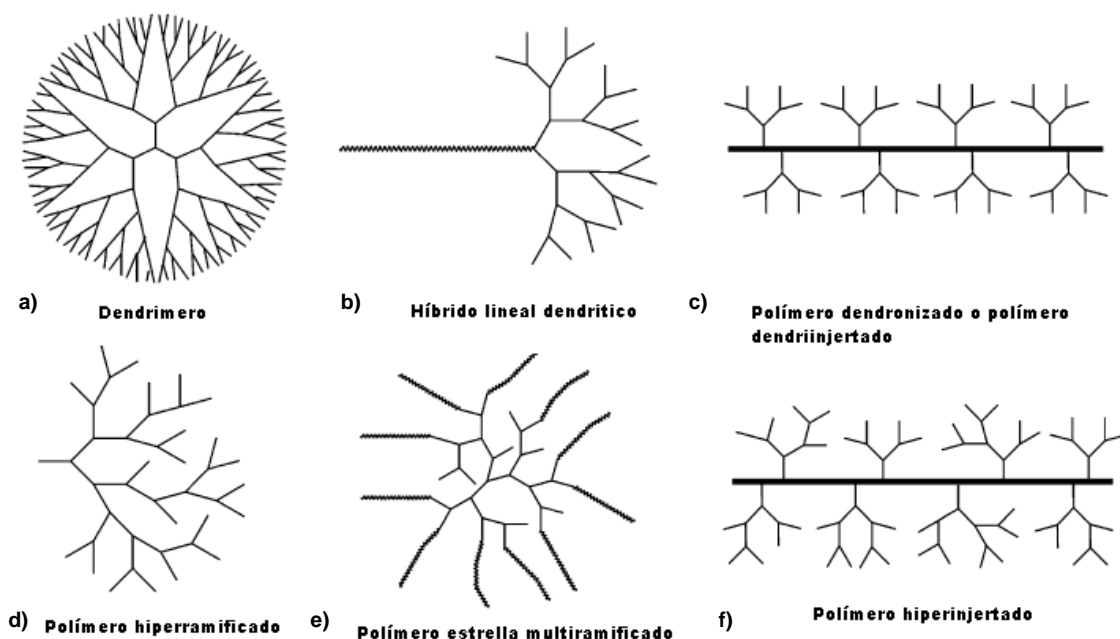


Figura 3. Descripción esquemática de polímeros dendríticos.

Las propiedades de estos polímeros están directamente relacionadas con las unidades monoméricas, un ejemplo es su comportamiento en solución, el efecto de los grupos polares terminales puede causar una fuerte interacción con el disolvente y de esta manera se favorece una expansión en la estructura de la molécula.²

2.2. Dendrímeros y polímeros hiperramificados

Los dendrímeros tienen la desventaja práctica de que su síntesis implican mucho trabajo e intensas purificaciones,² esto se debe a que sus síntesis son iterativas, es decir, se van construyendo paso a paso, en contraste, los polímeros

ramificados son sistemas polidispersos en términos de peso molecular o factores de ramificación.

Varios métodos pueden ser utilizados para sintetizar polímeros hiperramificados con procedimientos que no son iterativos, incluyendo la autocondensación de monómeros del tipo AB_2 . En consecuencia, los polímeros generados de esta forma exhiben una arquitectura irregular con puntos de ramificación incompletos dispersos dentro de la estructura en comparación con sus análogos dendriméricos perfectos.

2.3. Síntesis de polímeros hiperramificados

A la fecha, las técnicas de síntesis usadas para preparar polímeros hiperramificados pueden ser divididas en dos categorías,² la primera categoría se conocen como metodología del monómero simple (SMM. Single-Monomer Methodology), en la cual las macromoléculas hiperramificadas son sintetizadas por polimerización de un monómero AB_n o un monómero latente AB_n y la segunda categoría incluye la metodología del monómero doble (DMM Double-Monomer Methodology) en la cual la polimerización de dos tipos de monómeros o un par de monómeros genera polímeros hiperramificados.

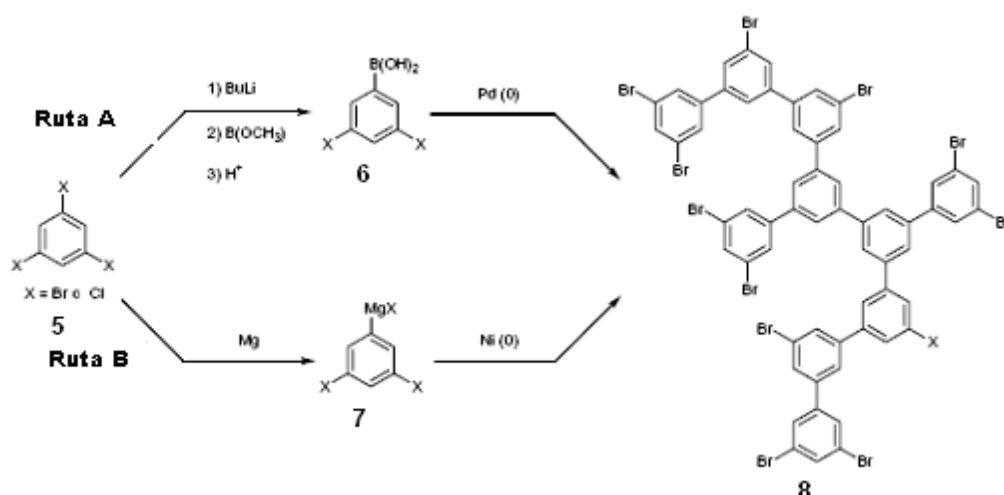


Figura 4. Síntesis de poli (fenileno) hiperramificado utilizando metales de transición mediante la polimerización de monómeros del tipo AB₂.

De acuerdo al mecanismo de la reacción, la metodología del monómero simple incluye al menos cuatro aproximaciones específicas: (1) policondensación de monómeros AB_n, (2) polimerización de autocondensación vinílica (SCVP self-condensing vinyl polymerization), (3) polimerización de autocondensación de apertura de anillo (SCROP self-condensing ring-opening polymerization), (4) polimerización de transferencia de protones.²

Por ejemplo Kim y Webster³ obtuvieron poli(fenileno) mediante la policondensación de fenilenos trisustituidos en una reacción catalizada por Níquel y Paladio, véase la figura 4.

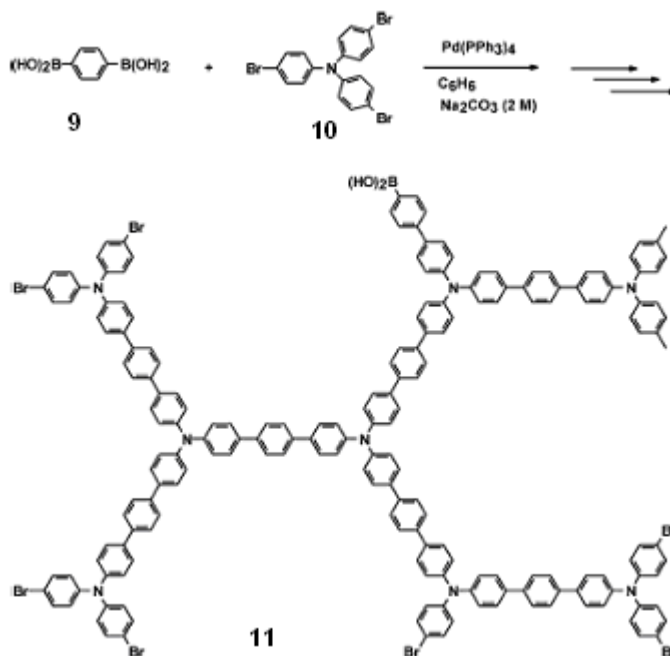


Figura 5. Ejemplo de la metodología A₂+B₃.

2.4. Metodología A₂+B₃

La aproximación A_2+B_3 pertenece a la metodología de monómero simple. Un ejemplo de esta metodología es la presentada por Tanaka y colaboradores,² los cuales prepararon un nuevo copolímero conjugado alternado (11), véase la figura 5, el cual consiste de unidades de trifenilamina y unidades de fenileno, al utilizar un catalizador de Paladio vía acoplamiento de Suzuki de un monómero A_2 , ácido benceno-1,4-dibórico (5) y un monómero B_3 , tris (para-bromofenil)amina (6), obtuvieron un polímero amarillo claro de bajo peso molecular (5400 g/mol), que formaba películas delgadas.

2.4.1. Ejemplo de la aproximación A_2+B_3 , la ruta $A_2+BB'_2$

La polimerización de monómeros difuncionales del tipo A_2 y monómeros trifuncionales del tipo BB'_2 para sintetizar polímeros hiperramificados es llamada aproximación $A_2+BB'_2$.

El monómero BB'_2 contiene un grupo funcional B y dos grupos funcionales B'. Los grupos B y B' pueden reaccionar con el grupo A, pero las reactividades de B y B' son diferentes entre sí. La diferencia en reactividades se puede atribuir a las diferencias en el medioambiente químico o estructuras químicas de los dos grupos funcionales. Si la reacción entre B y A es mucho más rápida que entre B' y A, un intermediario $Aa-bB'_2$ será formado predominantemente en la etapa inicial de la polimerización.

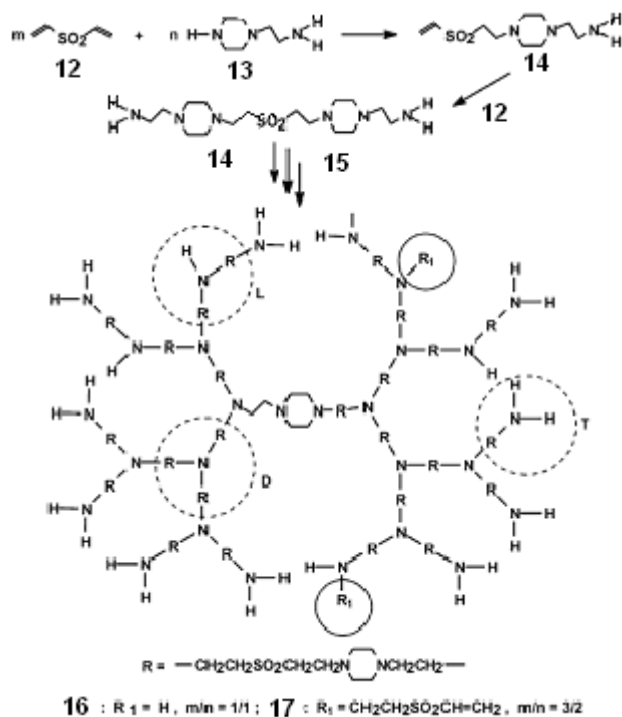


Figura 6. Síntesis de poli (sulfona aminas).

Este intermediario puede ser entendido como una nueva clase de monómero AB'_2 . En consecuencia unas moléculas centrales con cuatro grupos B' serán formados, además de llevar la reacción hasta polímeros hiperramificados. Para ejemplificar esta aproximación se presenta la formación de poli (sulfona aminas), véase la figura 6.

Como se puede ver en la figura 6, se nombran D a las unidades dendríticas, L a las unidades lineales y T a las unidades terminales, el número de unidades se obtiene por medio del análisis de los espectros de RMN, dicha cantidad sirve para calcular el DB (Degree of branching) o grado de ramificación como muestra la siguiente fórmula:

$$DB = \frac{D+T}{D+T+L} \quad (\text{Fórmula 1})$$

2.5. Modificación de polímeros hiperramificados

Un polímero hiperramificado puede ser modificado desde su centro hacia la periferia por medio de terminación, injerto terminal, crecimiento de la superficie, hiperinjertación y mezclas híbridas, obteniéndose materiales cuyas propiedades están determinadas por el exterior de las moléculas.

Se han desarrollado cinco maneras para modificar polímeros hiperramificados:²

1) Cubrir los extremos con cadenas cortas de moléculas orgánicas, 2) vía injertos terminales por “polimerización viviente”, 3) crecimiento de polímeros hiperramificados sobre la superficie o injertar desde encima de la superficie, 4) hiperinjertación para obtener polímeros hiperramificados con un núcleo macromolecular lineal y 5) mezclado o entrecruzamiento.

Kim y colaboradores² sintetizaron poli (éster cetonas) hiperramificadas análoga a la molecular heterocíclica triazina al polimerizar el monómero (18), de tal manera que pudieron modificar el monómero con moléculas flexibles (20, 21, 22, 23), es decir, alteraron la polaridad de la macromolécula, véase la figura 7.

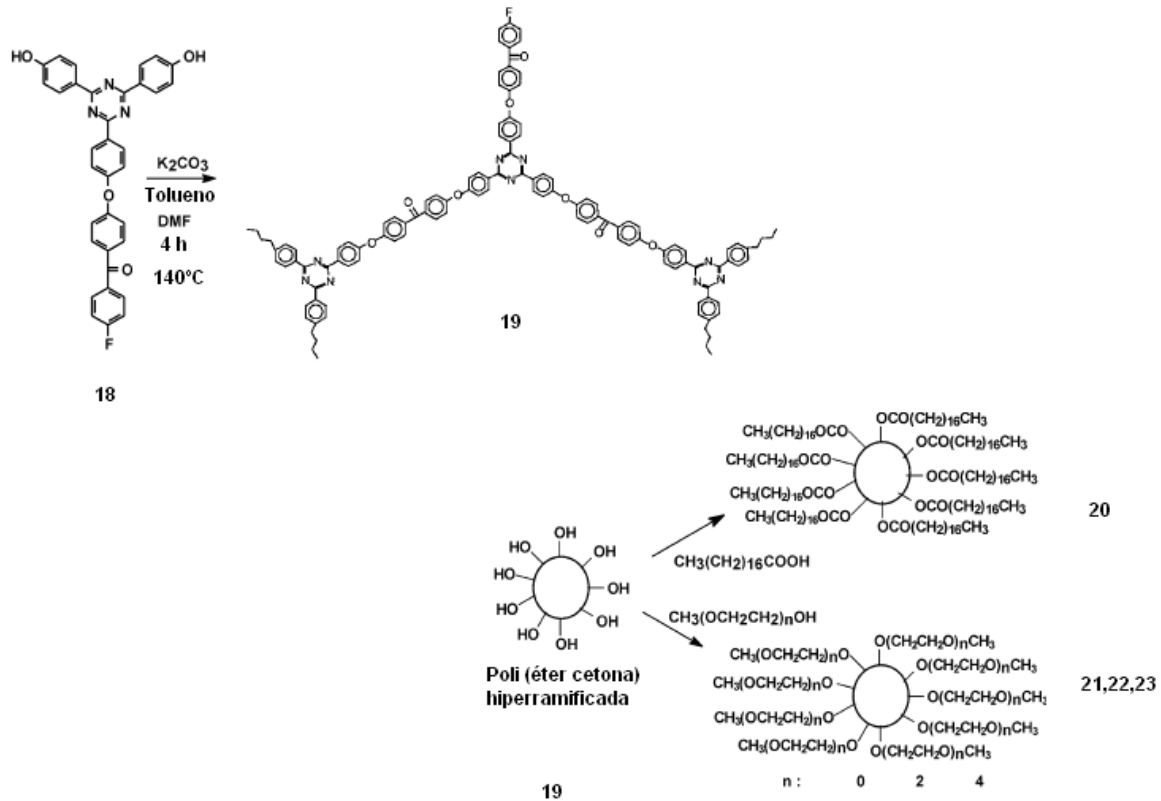


Figura 7. Síntesis de poli (éster cetonas).

2.6. Aplicaciones de polímeros hiperramificados

Los polímeros hiperramificados y sus derivados son potencialmente útiles en las áreas de química supramolecular, nanociencia y tecnología, biomateriales, electrolitos poliméricos, recubrimientos, aditivos, materiales ópticos y eléctricos.

Se ha sugerido la aplicación de los polímeros hiperramificados para separación de gases o soluciones y también como sensores químicos.

De esta manera, las poliimidas hiperramificadas fueron utilizadas como materiales de separación de gases. Al controlar el promedio de alimentación y la manera en que se agrega el monómero, se obtuvieron poliimidas que terminaban en aminas o terminaban en dianhídridos. La reacción de grupos terminales con un

agente de entrecruzamiento difuncional generó películas de poliiminas hiperramificadas, véase la figura 8.

Los coeficientes de permeabilidad de gases de las películas son afectados por tres factores: 1) la naturaleza de los grupos terminales hiperramificados, 2) la densidad de entrecruzamiento de la película y 3) la “flexibilidad” del agente entrecruzador.

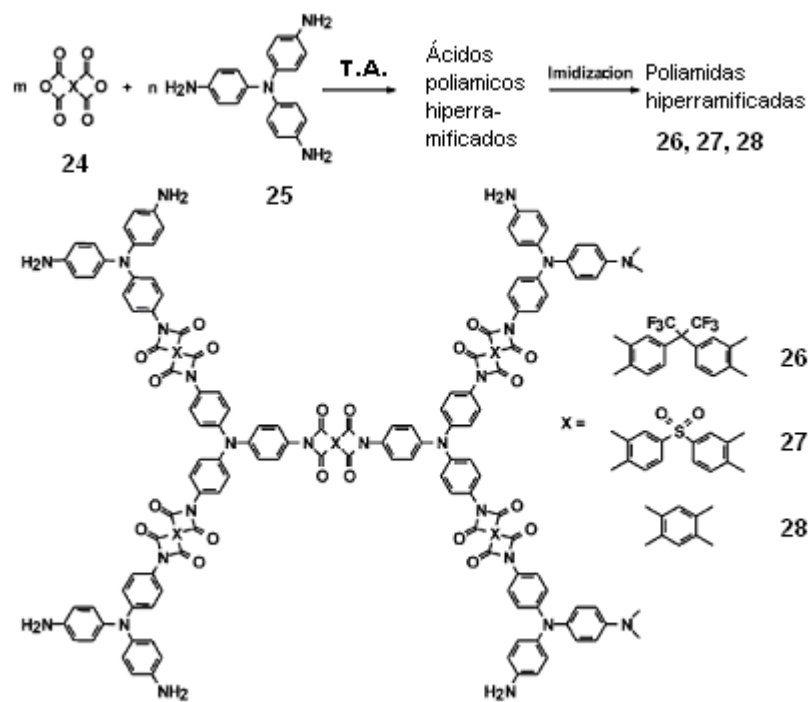


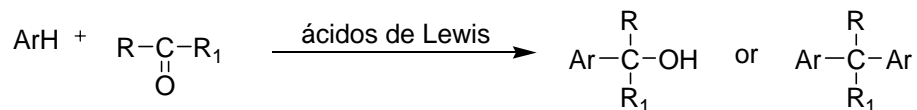
Figura 8. Síntesis de poli (imidas).

2.7 Alternativas de síntesis de polímeros

En general, la síntesis de polímeros hiperramificados requiere de metales como catalizadores y de complejas técnicas de purificación, en este sentido, es necesario el desarrollo de nuevos tipos de reacciones libres de metales, que den altos rendimientos, en condiciones suaves de reacción, a finalidad que se persigue es la de obtener polímeros hiperramificados de forma más sencilla.

La condensación de cetonas y aldehídos con compuestos aromáticos catalizada por ácidos, es conocida como la reacción de hidroxialquilación,^{5,6} véase la figura 9, representa un cambio prometedor en la síntesis de polímeros.

La hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática, del tipo de Friedel-Crafts.



donde R y R₁ son H, alquilo o arilo

Figura 9. Reacción de Hidroxialquilación.

Esta reacción ha sido empleada en la preparación de colorantes y varios monómeros¹⁰ además de polímeros basados en formaldehído (por ejemplo, la resina de fenol-formaldehído, conocida como “bakelita” que fue el primer polímero comercial).

La reacción de hidroxialquilación procede a través de intermediarios electrofílicos siendo catalizada por ácidos de Lewis.

En 1994 G. Olah recibió el premio Nobel de Química, por sus aportaciones al entendimiento de la química de los carbocationes, además, demostró que la hidroxialquilación pueden ser catalizada por superácidos, al explicar el mecanismo de la reacción, se creó el concepto de superelectrófilos, para referirse a ciertas especies electrofílicas con una alta reactividad en un medio superácido, como los dicaciones.⁷

Se ha demostrado que una forma efectiva de generar superelectrófilos, es usando un medio de reacción altamente ácido o superácido como el ácido metanosulfónico o trifluorometano sulfónico, los cuales han sido definidos como

ácidos más fuertes en acidez que el ácido sulfúrico concentrado. La aplicación de los superácidos como catalizadores, tanto en la reacción de Friedel-Crafts como en hidroxialquilaciones ha sido muy exitosa.⁷

Olah⁷ ha demostrado que la isatina, que contiene dos carbonilos como parte del heterociclo, reacciona con benceno para dar 3,3'-difeniloxaindol, con alto rendimiento, véase la figura 8.

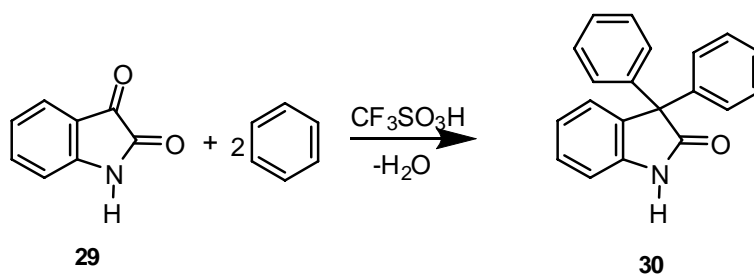


Figura 10. Reacción de la isatina (29) con benceno.

Posteriormente Zolotukhin y Colquhoun¹² al aplicar estos conceptos de superelectrófilos al área de los polímeros abrieron nuevas posibilidades para la creación de nuevos polímeros. Ambos propusieron por primera vez a las especies con 1,2-dicarbonilos como la isatina como compuestos viables para sufrir la reacción de sustitución superelectrofílica aromática como medio de obtención de una nueva clase de polímeros llamados poliarilenoxaindoles, los cuales poseen un alto peso molecular véase la figura 11.

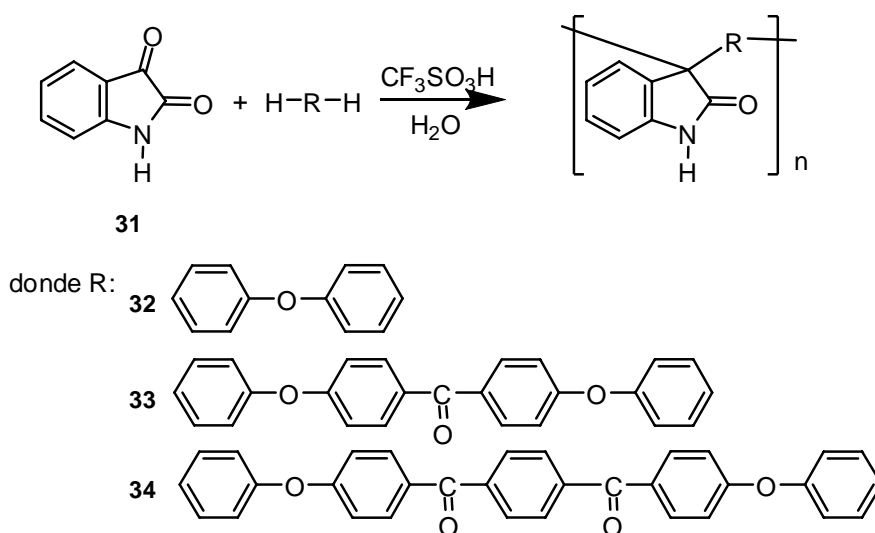


Figura 11. Síntesis de poliarilenoxaindoles.

Nótese que las propiedades térmicas de los polímeros (32, 33, 34) obtenidos en un solo paso son parecidas a las de las poliimidas, además, tienen regioselectividad y se obtienen a temperatura ambiente.

2.7. Polímeros hiperramificados con grado de ramificación del 100%

Como se mencionó arriba, el uso de la Isatina (22) como monómero para la síntesis de polímeros en medio superácido, dio la pauta para que Smet y colaboradores⁴ probaran la autocondensación de monómeros con dos grupos funcionales dentro de la misma molécula (33), esta reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y da buenos rendimientos (80%).

Sin embargo, esta ruta sintética se complica debido a la dificultad en la síntesis de múltiples pasos del monómero, aún así, lograron obtener un monómero capaz de dar como resultado polímeros hiperramificados con grado de ramificación del 100%, de bajo peso molecular, sin grupos lineales, esto significa que los grupos funcionales B₂ de (33) reaccionaron una mitad si y una mitad no, véanse las figuras 12 y 13.

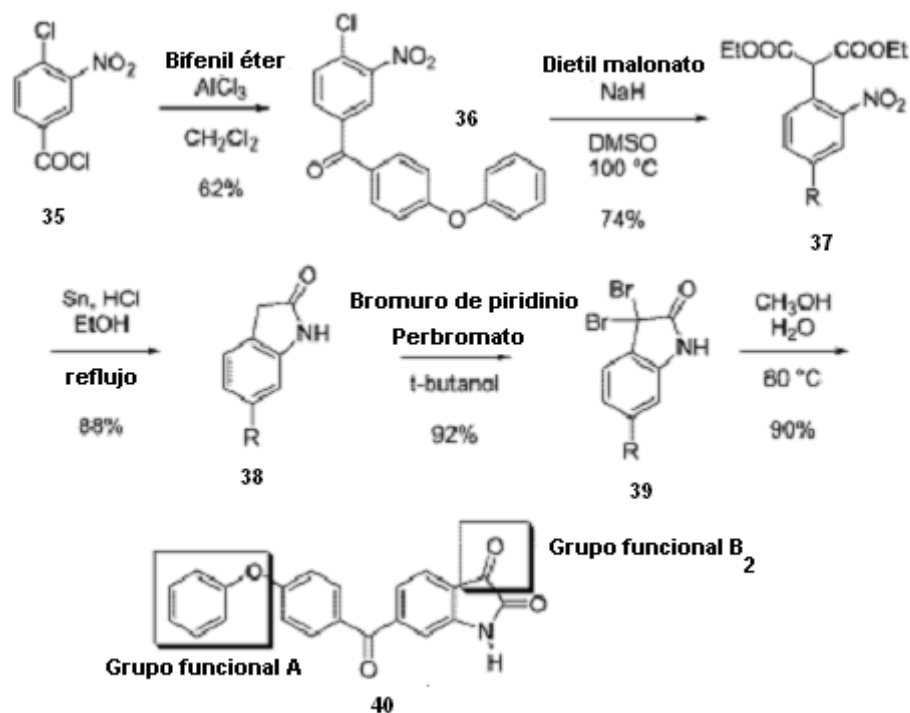


Figura 12. Síntesis de varios pasos del monómero 40.

Una de las características del polímero (41), es que posee dos grupos amidas diferentes entre sí, que pueden reaccionar, así que (41) posteriormente sirvió como núcleo de macromoléculas polares y apolares.

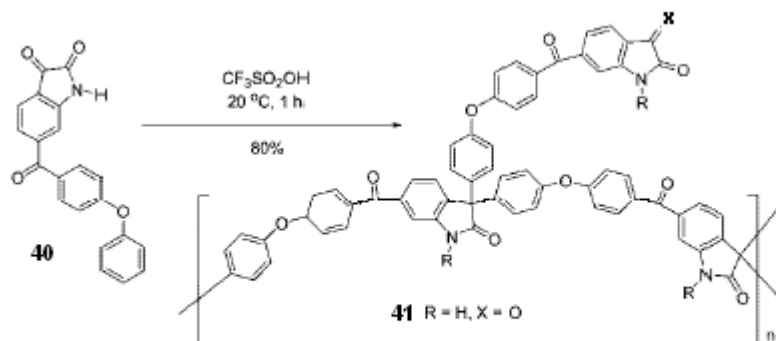


Figura 13. Síntesis de polímeros hiperramificados con grado de ramificación del 100%.

La importancia del trabajo de Smet y colaboradores es que mostraron por primera vez que por medio de la reacción de polihidroalquilación en medio catalizado por superácidos se pueden obtener polímeros hiperramificados con grado de ramificación del 100%. Probablemente otros tipos de monómeros que posean grupos carbonilos podrían ser utilizados en este tipo de reacciones.

También Klumpp y colaboradores¹⁵ sintetizaron piperidonas sustituidas por arilos en medio superácido, estas reacciones dan altos rendimientos (71-99%), son realizadas a temperatura ambiente en un solo paso, véase la figura 12.

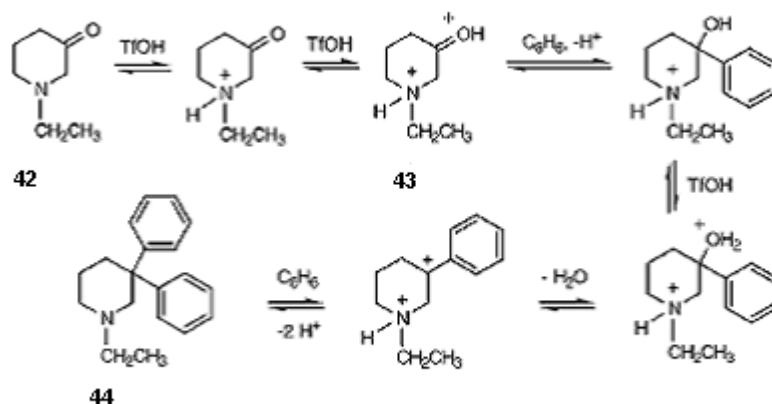


Figura 14. Síntesis de piperidonas bi-aril-sustituidas.

Lo expuesto anteriormente nos motivó a hacer uso de la reacción de polihidroalquilación, en una síntesis de un solo paso, con un monómero comercialmente disponible, libre de metales, en condiciones suaves de reacción, para sintetizar polímeros hiperramificados con grado de ramificación del 100 %.

Es lógico pensar que la 1-fenetil-4-piperidona (45) autocondense en medio catalizado por superácidos, ya que posee tanto un grupo carbonilo como un grupo aromático, véase la figura 13.

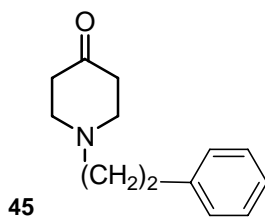


Figura 15. Monómero a utilizar 1-fenetil-4-piperidona (45).

Normalmente, todos los grupos carbonilo reaccionan cuando son sometidos a condiciones superácidas cuando se agregan compuestos aromáticos.

Entonces, para un compuesto como el (45), se espera que la mitad de los grupos carbonilo reaccionen con el grupo aromático y que la otra mitad

permanezca sin reaccionar, lo que teóricamente generaría dos grupos terminales, estos serían grupos carbonilos sin reaccionar y aromáticos sin reaccionar.

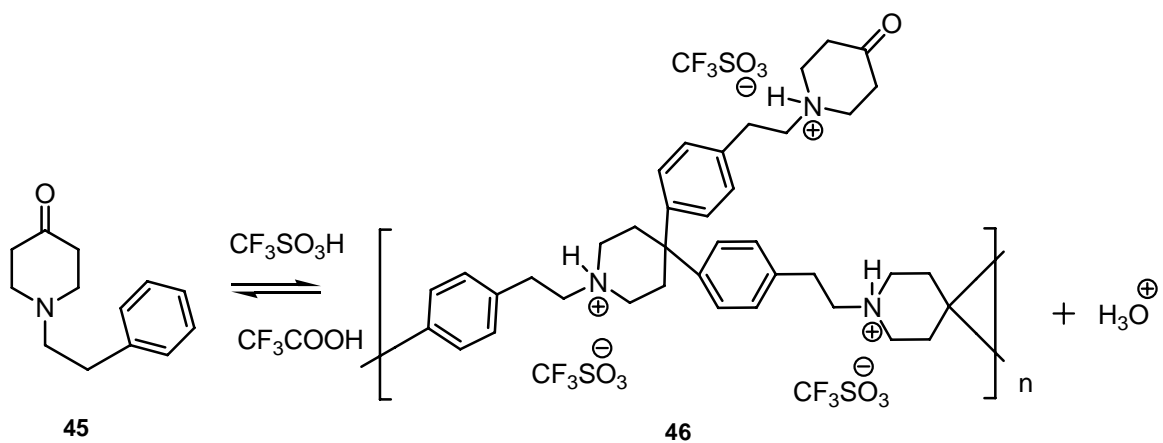


Figura 16. Propuesta de reacción general de polimerización del monómero (45).

3. Parte experimental

Esta sección esta constituida de tres partes, la primera es la del material utilizado, la segunda es sobre los instrumentos que sirvieron para caracterizar y por último los métodos de síntesis.

3.0.0 Material

La 1-fenetil-4-piperidona (38), los ácidos trifluoro metano sulfónico (TFSA), trifluoro acético (TFA) así como los disolventes, por ejemplo, cloroformo, etanol, metanol, NMP, acetona provenían de Aldrich.

La celite, el hidróxido de potasio y el bicarbonato de sodio, el clorhidrato de hidroxilamina fueron suministrados por J. T. Baker.

El material de vidrio es del común utilizado en el laboratorio, sin ninguna característica especial para resistir la corrosividad de los superácidos.

3.0.1. Instrumentación

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , DEPT fueron realizados utilizando espectrómetros Bruker Avance de 75, 200 y 300 MHz, también se utilizó un espectrómetro Varian Inova de 500 MHz para los espectros en 2 dimensiones HMBC, HMQC, COSY y NOESY.

Los espectros de IR fueron realizados en un espectrómetro FT-IR Spectrum 100 Perkin Elmer.

La Viscosidad Inherente fue medida en un viscosímetro de Ubbelohde.

El peso molecular se obtuvo en un cromatógrafo Waters 717 plus autosampler con un detector de refracción Waters 410 (refractómetro diferencial) con fase móvil de DMF, con dos columnas Waters de Styragel HR4E DMF 7.8 x 300mm con un intervalo de exclusión de 10^7 a 10^4 , el eluyente a una velocidad de 1mL / min con una temperatura de 45 °C en el detector y 50 °C en el horno. Se realizó una curva de calibración con 10 estándares de Poli metil meta acrilato (PMMA) en un intervalo de concentración de 0.1 a 2mg / mL y el intervalo de estándares de 2.6×10^3 a 1.0×10^6 .

La determinación del punto de fusión se realizó en un aparato Osyma.

Las pruebas de solubilidad se realizaron pesando 40 mg del compuesto correspondiente, colocándolo en un tubo de ensaye y vertiendo de 2 a 4 mL de disolvente destilado correspondiente.

3.1.0. Métodos de síntesis

Se presentan las técnicas utilizadas para la formación del modelo (44), del polímero hiperramificado (39) y de la reacción de modificación química del polímero hiperramificado.

3.1.1. Purificación de 1-fenetil-4-piperidona (45)

Se recibió el monómero de Aldrich, eran cristales rojos mezclado con cristales cafés.

Se mezclaron 50 mL de hexanos con 9 g de monómero, se calentaron un poco, se agregaron unas gotas de cloruro de metilo (CH_2Cl_2) hasta que la disolución adquirió una coloración amarillenta, se agregaron un par de espátulazos de carbón activado y se filtró de celite, se trasvasaron las aguas madres a un vaso de precipitados, se rasparon las paredes del mismo y se obtuvieron cristales

blancos, se apreció una disminución de la temperatura en las paredes del vaso durante la cristalización.

p.f. 54-56° C, material recuperado 4 g.

3.2. Síntesis de 1-propil-4,4-dip-toluilpiperidina (48)

Se colocó 1-propil-4-piperidona destilada (0.475g, 0.5 mL ,0.0033 mol) con (1.2 mL, 0.068 g, 0.011 mol) tolueno, 3 mL de ácido trifluorometano sulfónico (TFSA) y 0.6 mL de ácido trifluoro acético (TFA) en un matraz Erlenmeyer de 10 mL de capacidad, enfriado con hielo, con agitación, en atmósfera y temperatura ambientes, durante 4 horas.

Para terminar la reacción, se vertió la mezcla (que era color naranja) lentamente sobre 3 cubos de hielo, en cuanto la mezcla entraba en contacto con el hielo, se generaba un material blanquecino en forma de conglomerados y vapores color gris, el precipitado tenía dos colores, una parte permaneció naranja y la otra color blanco, se agregaron 30 mL de agua, se mezclaron mecánicamente ya que eran muy viscosos, pasados unos minutos solo se tenía un precipitado color blanco muy viscoso, que se separó por decantación.

Posteriormente, al precipitado se le agregó cloroformo, en dos tandas de 30 mL, se dió lugar a dos fases que se separaron por extracción, a la fase orgánica se le agregó carbón activado y fue filtrada de celite.

Se esperó a que el disolvente se evaporara en la campana, se recibió un líquido traslúcido que después de 1 día, dió como resultados cristales blancos que fueron secados al vacío, el punto de fusión fue de 162-164 ° C y el rendimiento fue de (0.869g) 84%.

3.3. Síntesis de polímeros hiperramificados con grado de ramificación del 100% (46)

Se colocó 1-fenetil-4-piperidona purificada (0.275g ,0.00135 mol) con 1.8 mL de ácido trifluorometano sulfónico (TFSA) y 0.2 mL de ácido trifluoro acético (TFA) en un matraz Erlenmeyer de 5 mL de capacidad, enfriado con hielo, con agitación, en atmósfera y temperatura ambientes durante 41 horas, la mezcla de reacción era color amarilla.

Para terminar la reacción, se vertió la mezcla lentamente sobre 30 mL de agua en agitación, en cuanto la mezcla y el disolvente entraban en contacto, se generaba un material blanquecino en forma de fibras. Se separó el polímero por filtración al vacío. El rendimiento fue de (0.244g) 93%.

3.4. Modificación química del polímero hiperramificado (53) para formar su oxima (58)

Se colocó el polímero hiperramificado (50) (0.042g, 0.123 mmol) disuelto en 5 mL de etanol con 0.061 g de clorhidrato de hidroxilamina disuelta en 3mL de agua, debe mencionarse que se obtuvo un medio heterogéneo, los reactivos fueron colocados en un matraz de 5 mL de capacidad acoplado a un refrigerante abierto, la reacción se mantuvo en reflujo durante 2 horas.

Se vertió el producto sobre una caja petri, se lavó 2 veces con agua, se decantó el producto y se filtró al vacío. El rendimiento fue de (0.063g) 74%.

4. Resultados y discusión

Esta sección contiene primeramente, la síntesis del modelo (44), después la optimización de la síntesis del polímero hiperramificado (39), posteriormente, se presenta el análisis de los espectros de RMN para determinar la estructura del polímero (39), luego se muestran las propiedades del polímero y por último se muestra la reacción de modificación química del polímeros hiperramificado (50).

4.1. Síntesis del modelo (44)

La síntesis de (44) mediante la hidroxialquilación en medio catalizado por superácidos de la 1-propil-4-piperidona con tolueno, dio como resultado un sólido cristalino de color verdoso parecido a la miel cristalizada, con un rendimiento del 84%.

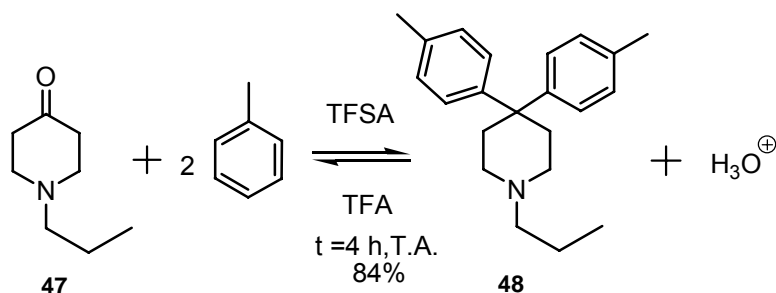


Figura 17. Síntesis de 1-propil-4,4-dip-toluidipiperidina (48).

Como se mencionó en los objetivos, esta síntesis tenía dos propósitos, el primero resultó positivo al obtenerse una piperidina-1 sustituida, sin embargo el segundo no fue exitoso ya que los espectros de RMN en ¹³C tenían muchas señales, por lo que se hicieron dos intentos por purificar el compuesto (48) sin embargo los espectros de RMN en ¹³C seguían presentando más señales de las esperadas, por lo que se iniciaron los estudios para sintetizar polímeros hiperramificados.

4.2. Síntesis de polímeros hiperramificados

Se hicieron varios ensayos para encontrar las condiciones óptimas para obtener polímeros hiperramificados, las variables a considerar fueron dos, el tiempo de reacción y la proporción molar del catalizador o catalizadores, todas las reacciones de síntesis de polímeros mostradas en la tabla 1 se realizaron a temperatura, atmósfera y presión ambiente.

Mol monómero	mol TFA	mol TFSA	Tiempo	Resultados
0.00135 mol	0.0027mol	0.013mol	72 horas	Polvo blanco
0.00135 mol	0.0027mol	0.017 mol	24 horas	Fibras y polvo
0.00135 mol	0.0027mol	0.025 mol	48 horas	Fibras y polvo
0.00135 mol	0.0027mol	0.025 mol	54 horas	Gel
<i>0.00135 mol</i>	<i>0.0027mol</i>	<i>0.020 mol</i>	<i>41 horas</i>	<i>Fibras *</i>
0.00135 mol	0.0027mol	0.040 mol	41 horas	Fibras quebradizas

Tabla 1. Resumen de condiciones de reacción para optimizar la síntesis de polímeros hiperramificados (46). *Condiciones óptimas.

La cantidad del co-catalizador, permaneció constante para variar solamente la cantidad del ácido tríflico; si la cantidad de ácido tríflico era menor a la óptima, las reacciones tardaban más tiempo en aumentar su viscosidad; si la cantidad de tríflico era mayor a la óptima, cuando se terminaba la reacción, se percibía un aumento notable de la temperatura, ambos fenómenos alteraban la calidad del polímero, haciéndolo más polvoso ó frágil respectivamente.

Se mantuvo la cantidad de monómero fija (0.275 g, 0.00135 mol) y se aumentó la proporción molar del catalizador en un intervalo creciente desde

0.013 mol hasta 0.040 mol se llegó a la cantidad óptima de ácido trifílico (1.8 mL, 0.020 mol) como catalizador principal y como co-catalizador al ácido trifluoroacético (0.3 mL, 0.0027 mol). Al término de la reacción, en las paredes del matraz se obtenían fibras de color blanco, lo cual es señal visual de que se ha sintetizado un material polimérico.

También se intentó hacer la reacción en presencia de cloruro de metilo (CH_2Cl_2), como disolvente aunque se generaban dos fases, por lo que se descartó esta alternativa, también se investigó sobre el efecto del incremento en la temperatura, se llevó la reacción a 40°C , en atmósfera de N_2 , durante 6 horas, el resultado fue un material polvoso, por lo que también se descartó la idea de someter la reacción a un aumento de la temperatura.

Una vez que se encontraron las condiciones óptimas de proporción de catalizadores, se indagó sobre cómo afectaba el tiempo a las reacciones y se encontró que a tiempos cortos, por ejemplo 24 horas, se obtenía un polvo blanco que se deshacía al tratarlo con agua.

A tiempos largos de reacción, por ejemplo a 54 horas, se observó un aumento lento de la viscosidad y cuando se terminaba la reacción, se obtenía un gel que era insoluble en los disolventes orgánicos comunes, por lo que se estableció como tiempo óptimo las 41 horas de reacción, con un rendimiento entre 93% y 94%.

Cuando se obtuvo el polímero hiperramificado (46), se procedió a hacerle pruebas de solubilidad en diversos disolventes orgánicos, se encontró que era soluble en disolventes deuterados (CDCl_3 y DMSO-d_6) lo que permitió la determinación de la estructura mediante el análisis de RMN en 1 y 2 dimensiones.

4.3. Análisis estructural del polímero hiperramificado (46)

Debe notarse que la determinación de la estructura de un polímero hiperramificado es complicada debido a la presencia simultánea de diferentes unidades estructurales, por lo que se supuso una estructura, véase la figura 18 y con ayuda de ella se procedió a asignar señales.

Como se mencionó en la introducción un polímero hiperramificado debe poseer 3 tipos de unidades: Lineales Dendríticas y Terminales, sin embargo como muestra la figura 2, página 10, el polímero (46) no debe poseer unidades lineales, solo consta de dos unidades Terminales y una unidad Dendrítica, es decir, como se mencionó en la página 16, la fórmula para obtener el grado de ramificación es $DB = (D+T) / (D+T+L)$, por lo tanto $D=1$, $T=2$, $L=0$, así se obtiene el cociente $3/3=1$, es decir, grado de ramificación del 100%.

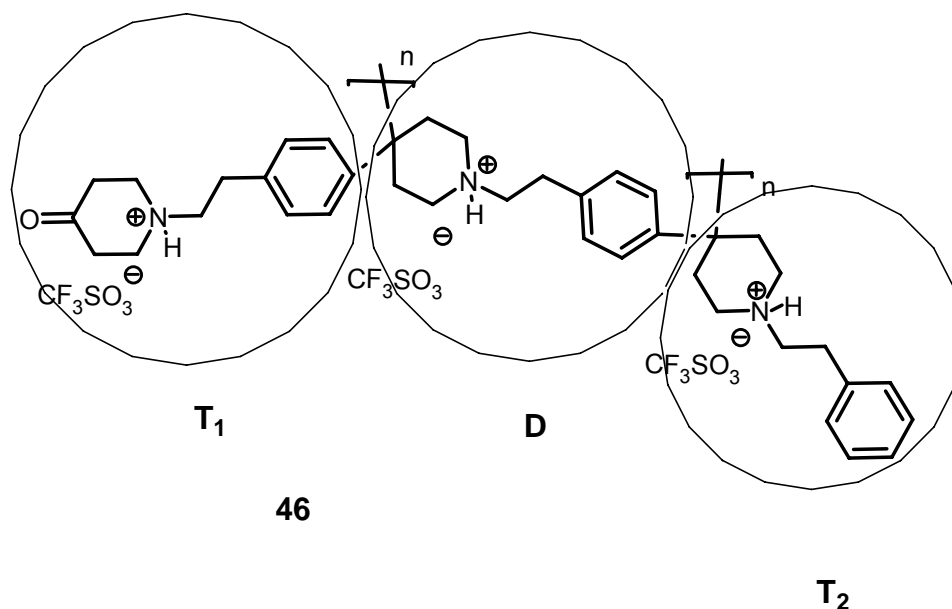


Figura 18. Unidades que forman al polímero (46), terminales T_1 y T_2 y dendríticas D.

Para comenzar, se presenta el análisis del espectro de RMN 1H , a desplazamientos químicos (δ) altos, se aprecian dos señales en la región de protones ácidos, véase la figura 20. Debido a que una señal está a mayor desplazamiento químico $\delta_A^1H = 9.835$, se le asignará como A, se piensa que es un hidrógeno que protona a las aminas de las piperidonas-1-sustituidas del polímero.

Después se asigna al otro protón como B debido a que tiene un desplazamiento químico menor que A, $\delta_B^1\text{H} = 9.835$, esto sería por que se encuentra unido al nitrógeno protonado de las piperidinas-1-sustituidas del polímero, estas tendrían más protegidos sus protones que los de las piperidonas-1-sustituidas, véase la figura 20.

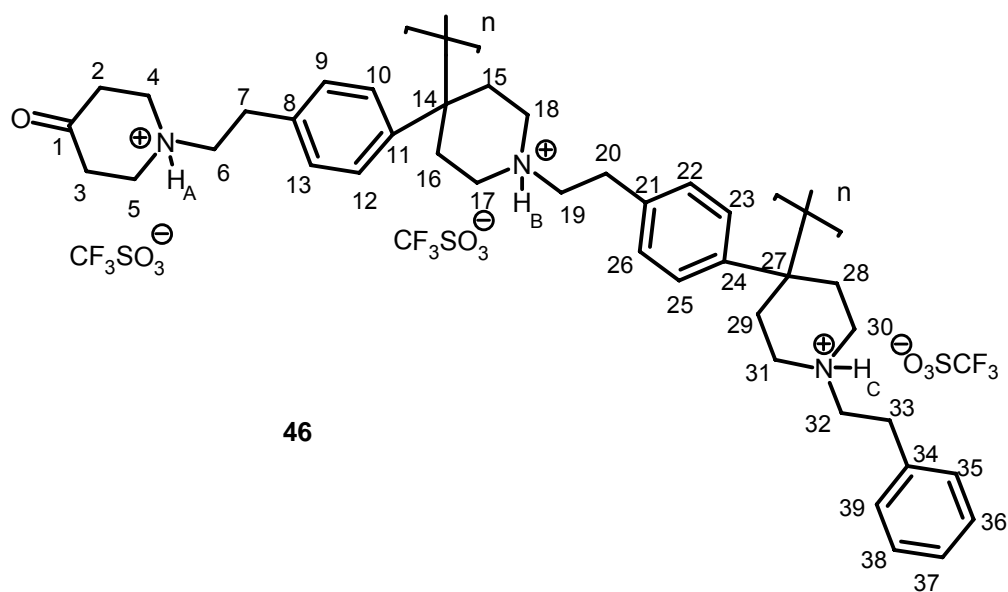


Figura 19. Estructura base del polímero hiperramificado (46).

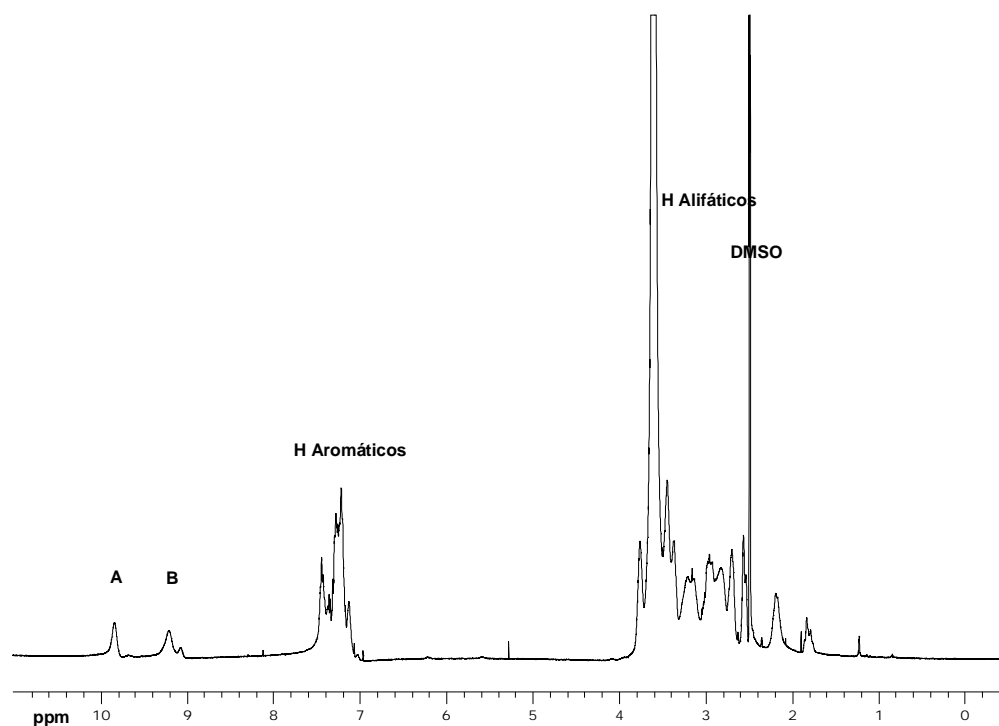


Figura 20. Espectro de RMN ^1H del polímero hiperramificado (46).

Si siguiendo a desplazamientos químicos menores, hay una región de hidrógenos acoplados a carbonos aromáticos, posteriormente, encontramos una región para hidrógenos alifáticos y protones del disolvente en $\delta^1\text{H} = 2.5$ ppm, véase la figura 20.

Las señales A y B sugieren 2 tipos de anillos, un tipo de anillos de piperidona-1-sustituida y un tipo de anillos de piperidina-1-sustituida, por lo tanto en el espectro de ^{13}C debería haber un carbono cuaternario.

El siguiente espectro por analizar es el de ^{13}C , véase la figura 21.

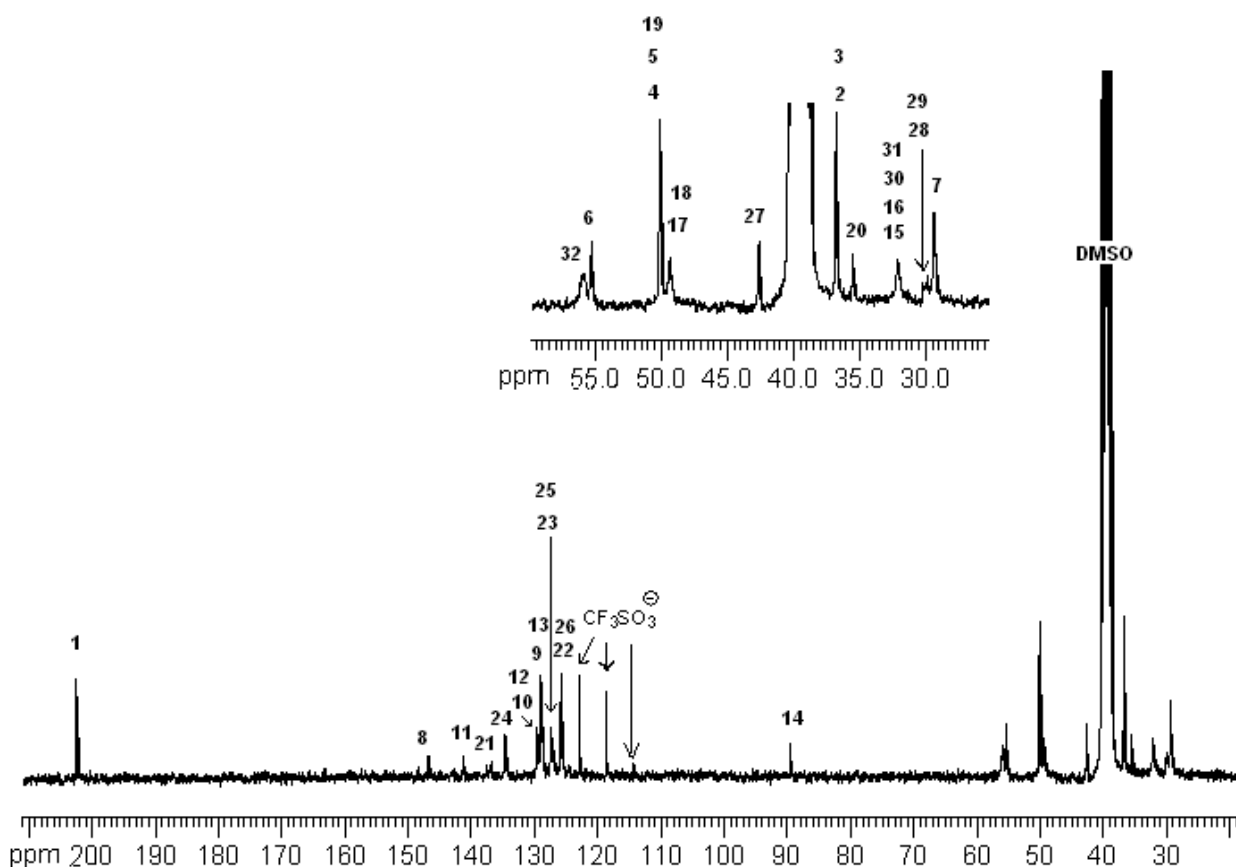


Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C del polímero hiperramificado (46).

Empezando por el desplazamiento químico mayor se distingue una señal en $\delta^{13}\text{C} = 202.3$ ppm, esta señal es atribuible al carbono del carbonilo, de las piperidonas-1-sustituidas, por lo que se le asigna el número 1, véanse las figuras 19 y 21.

Continuando hacia desplazamientos químicos menores, es decir hacia la derecha, se encuentra una región de carbonos aromáticos, difíciles de distinguir.

A desplazamientos químicos menores, en $\delta^{13}\text{C} = 89.4$ ppm se tiene una señal aislada de las demás, se buscó esta señal en DEPT (figura 22) y no se encontró, por lo que se asigna como 14, porque se piensa que es un carbono cuaternario el cual se encontraría unido a un anillo de piperidona-1-sustituida, debe hacerse notar que existe la posibilidad de que sea un carbono unido a un

alcohol, sin embargo apoyándose en los espectros de infrarrojo (véase la figura 28), se tiene una vibración de elongación H-O de agua y la asignación de señales para un alcohol terciario no es favorable ya que hace falta una banda característica en el intervalo de $1410\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$, véase el apartado 4.4.

Además, si dicho OH existiera, causarían asimetría, como se mostró en el figura 2, por lo tanto, deberían existir más señales en el espectro de ^{13}C debidas a una unidad lineal.

Continuando, a desplazamientos químicos menores, se tiene la zona de carbonos alifáticos, en esta zona se asigna la señal del disolvente, DMSO- d_6 , también se encontró otra señal que desaparece en DEPT, $\delta\ ^{13}\text{C} = 42.56\text{ ppm}$, lo cual indica otro carbono cuaternario, pero este al estar en un desplazamiento químico menor, debe estar más protegido, por lo que se piensa que sea la señal 27, correspondiente a un carbono de anillos de piperidina-1-sustituida.

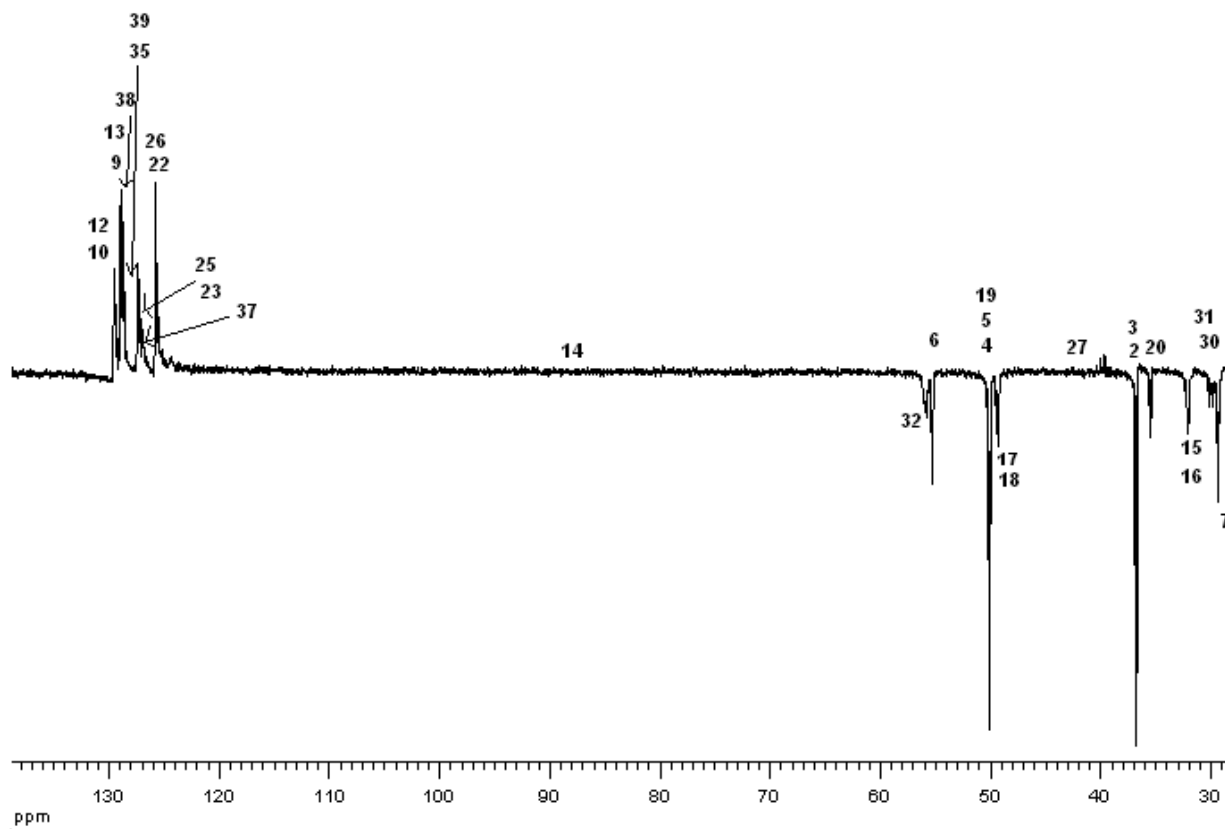


Figura 22. Espectro de RMN DEPT del polímero hiperramificado (46).

Entonces, hasta aquí se tienen dos tipos de protones ácidos y dos tipos de carbonos cuaternarios, por lo tanto se piensa que existen 3 anillos, en la unidad base polimérica, una piperidona-1-sustituida, una piperidina-1-sustituida y un anillo desconocido, lo cual es consistente con la figura 18.

A partir de ahora, se irá construyendo la estructura del polímero en la secuencia numérica mostrada en la figura 19.

En la figura 26, en HMBC las señales 2 y 3 son vecinas de la señal 1, dando los desplazamientos $\delta_2^1\text{H} = 2.7 \text{ ppm}$ $\delta_2^1\text{H} = 2.58 \text{ ppm}$, por lo tanto $\delta_2^{13}\text{C} = 202.3 \text{ ppm}$.

En HMQC, véase la figura 25, se utiliza el $\delta_2^1\text{H} = 2.7$ ppm, con este desplazamiento, se puede asignar la señal de ^{13}C con $\delta^{13}\text{C} = 36.708$ ppm a dos hidrógenos diferentes, esto es consistente con la asignación de las señales 2 y 3.

Aunque existe una tercera señal para el carbono con $\delta^{13}\text{C} = 36.708$ ppm esta señal se discutirá mas adelante.

Como se puede apreciar, el sistema 2,3 no es simétrico, es decir tiene diferentes desplazamientos químicos en el espectro ^1H , $\delta_2^1\text{H} = 2.7$ ppm, $\delta_3^1\text{H} = 2.58$ ppm. En el espectro COSY, figura 23, el sistema 2,3 debería estar acoplado a los protones 3 y 4, por lo tanto se debe manifestar una señal en pares, la cual fue localizada en dicho espectro.

Así pues los desplazamientos químicos correspondientes son $\delta_4^1\text{H} = 3.76$ ppm $\delta_5^1\text{H} = 3.45$ ppm. Para confirmar, se analizó el espectro HMQC, véase la figura 25, en este espectro se encontraron dos señales en $\delta^{13}\text{C} = 50.045$ ppm, lo que corrobora la idea de 4 es compañero de 5.

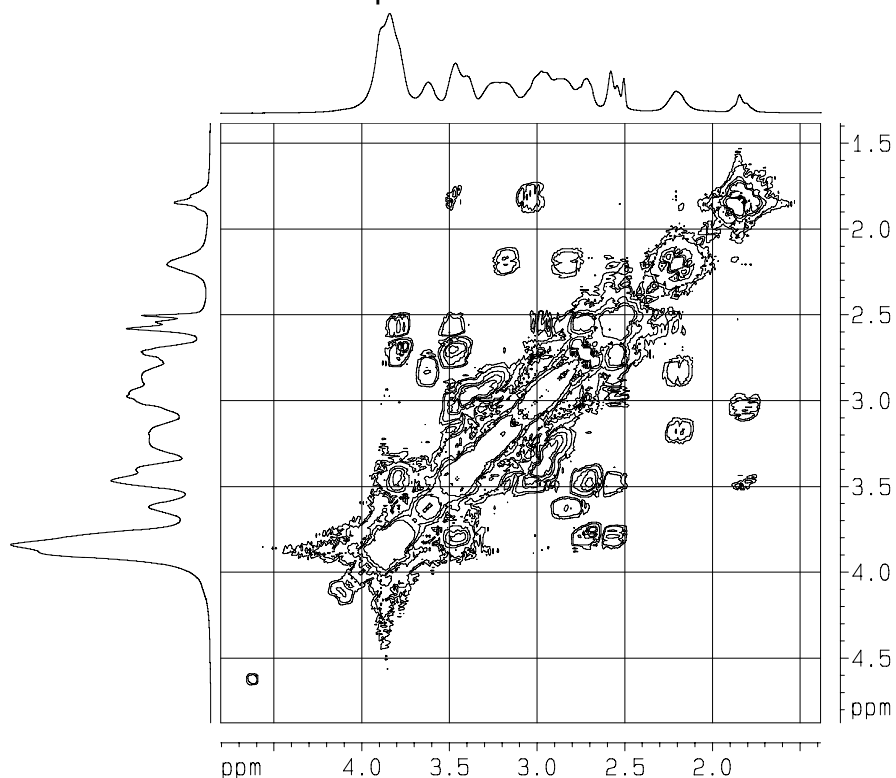


Figura 23. Ampliación del espectro de RMN COSY del polímero hiperramificado (46).

Posteriormente se localiza la señal correspondiente a 6, esta debe estar acoplada al hidrógeno unido al nitrógeno de la piperidona, esta señal se encontró en el espectro COSY $\delta_6^1\text{H} = 3.371$ ppm, esta señal de $\delta_6^1\text{H}$ se relaciona en HMQC con $\delta^{13}\text{C} = 55.248$ ppm, véase la figura 25.

La señal 7 debería estar acoplada a algún hidrógeno aromático, por ejemplo 9 o 13, se buscó esta señal en COSY, pero no se encontró por lo tanto se buscó en NOESY véase la figura 24, ahí se encontró en $\delta_7^1\text{H} = 2.956$ ppm, asimismo, esta señal se relaciona en HMQC con $\delta_7^{13}\text{C} = 29.307$ ppm véase la figura 25.

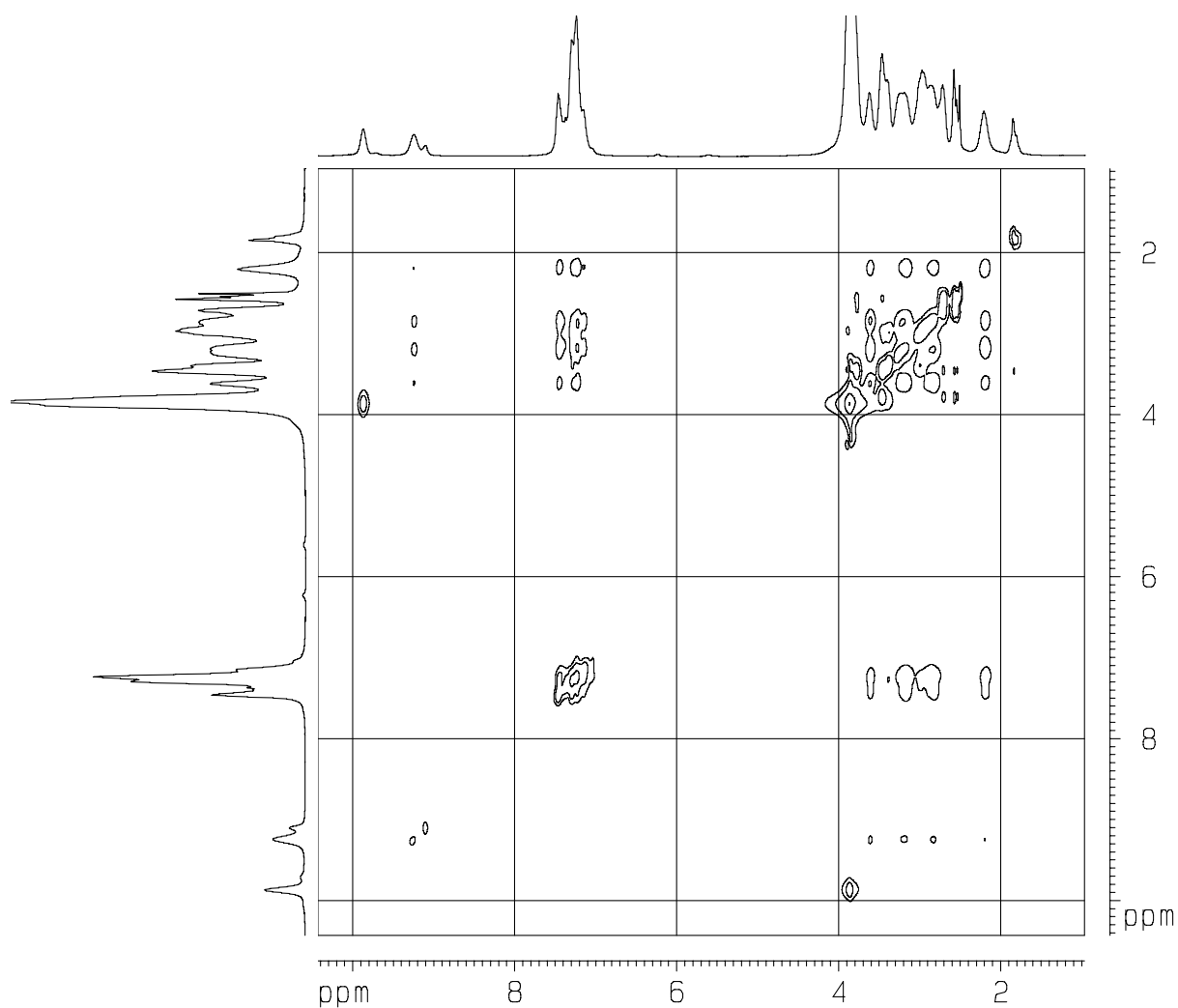


Figura 24. Espectro de RMN NOESY del polímero hiperramificado (46).

Hasta aquí se han asignado los hidrógenos alifáticos presentes en la unidad terminal de piperidona-1-sustituida, cada hidrogeno muestra una señal intensa en DEPT en la región negativa, lo que corrobora la idea de que son $-CH_2-$.

Ahora enfoquémonos a la asignación de los hidrógenos aromáticos. A partir de aquí se hará el supuesto de que los hidrógenos aromáticos en posiciones paralelas, son equivalentes, por ejemplo 9 y 13 son iguales, etcétera.

Se sabe que el desplazamiento químico de los hidrógenos aromáticos en el monómero (45) para el espectro de ^{13}C (ver apéndice), aumentaba hacia la posición *para* del anillo de piperidona.

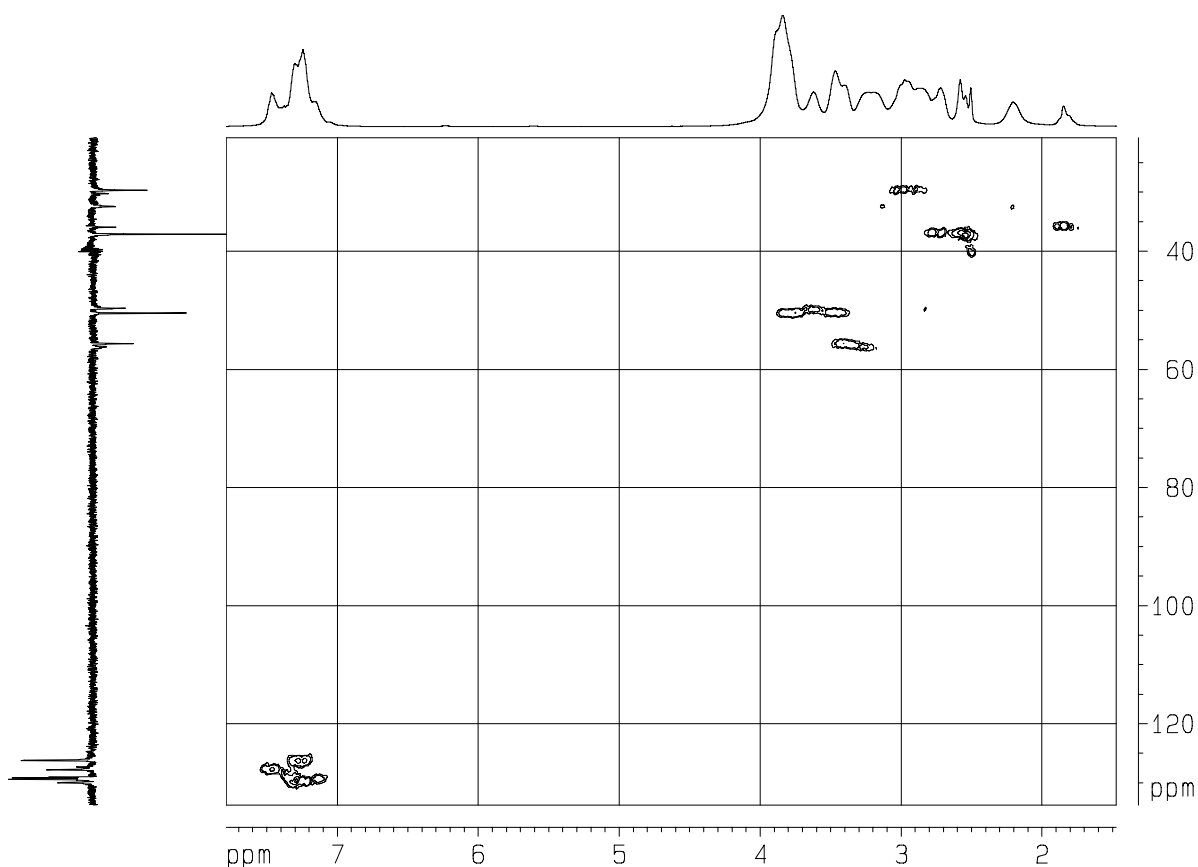


Figura 25. Ampliación del espectro de RMN HMQC del polímero hiperramificado (46).

En la expansión de HMQC se tienen 5 señales acopladas entre hidrógenos y carbonos, entonces se asignó arbitrariamente a las señales de 9 y 13 con el desplazamiento químico mayor, dejando las señales 10 y 12 con los desplazamientos químicos menores esperando que se cumpliera la tendencia observada en el monómero (45), es decir, se asignaron las señales como sigue $\delta_{9,13}^{13}\text{C}=128.8\text{ppm}$, $\delta_{10,12}^{13}\text{C}=129.5\text{ ppm}$, $\delta_{22,26}^{13}\text{C}=125.7\text{ppm}$, $\delta_{23,25}^{13}\text{C}=127.4\text{ppm}$, véase la figura 25.

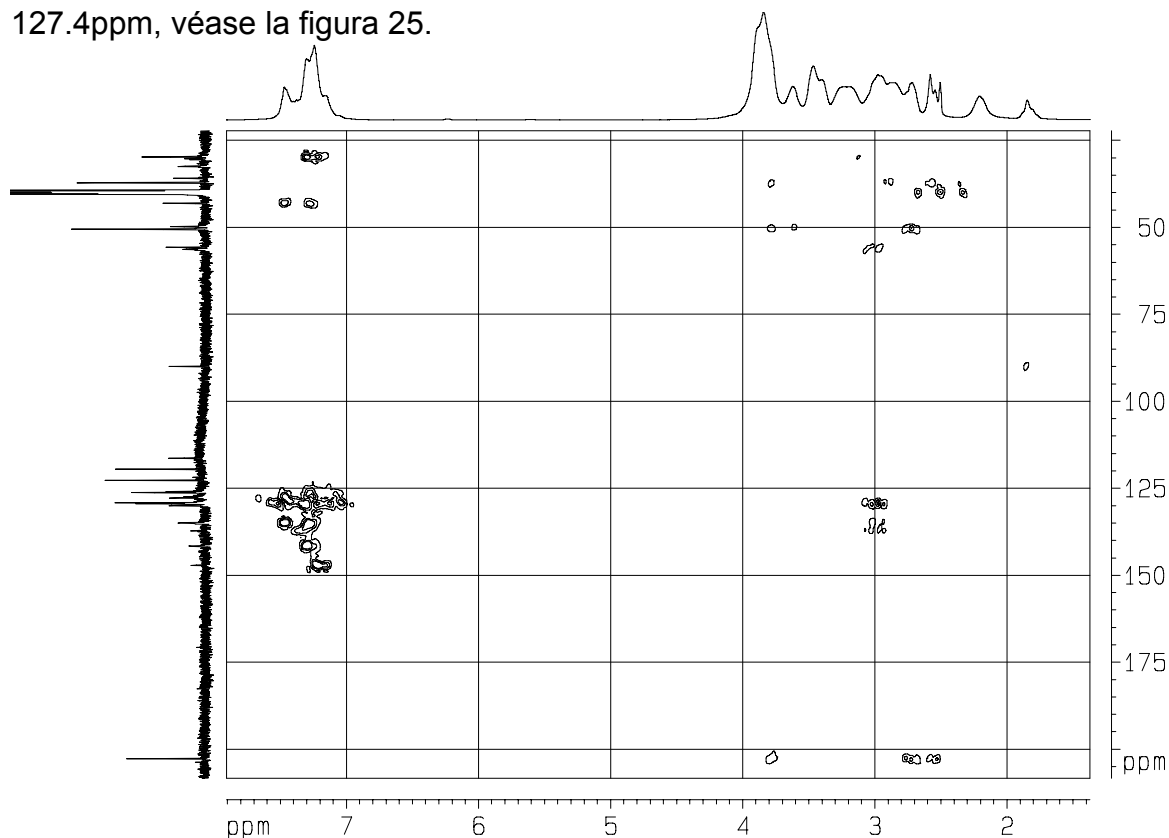


Figura 26. Espectro de RMN HMBC del polímero hiperramificado (46).

Como se mencionó antes, el espectro de ^1H es complicado, pero al hacer uso de la suposición de arriba, se llegó a la siguiente asignación de protones aromáticos al extrapolar las señales de HMQC: $\delta_{9,13}^1\text{H}=7.21\text{ppm}$, $\delta_{10,12}^1\text{H}=7.29\text{ppm}$, $\delta_{22,26}^1\text{H}=7.26\text{ppm}$, $\delta_{23,25}^1\text{H}=7.44\text{ppm}$, véase la figura 25.

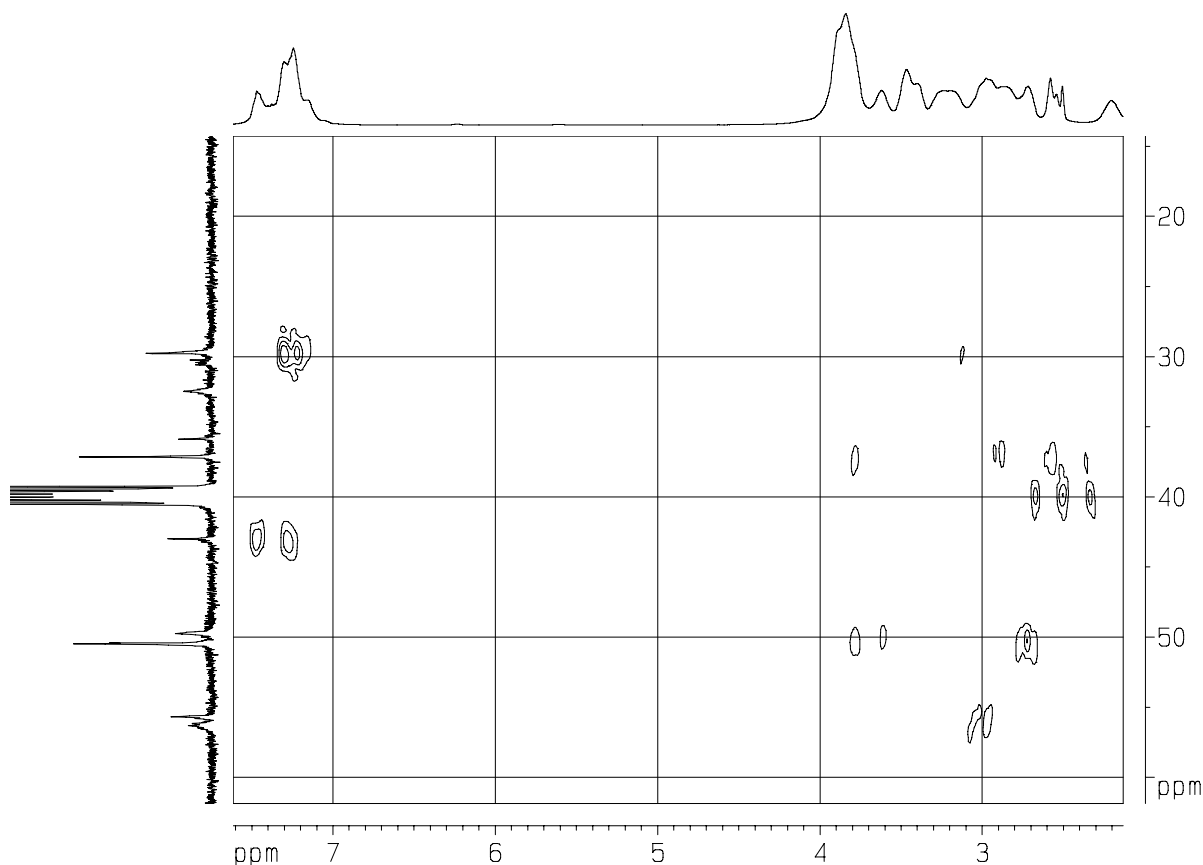


Figura 27. Ampliación del espectro de RMN HMQC del polímero hiperramificado (46), para la región de los carbonos alifáticos.

Si se dan por ciertas estas asignaciones, entonces resta confirmar los carbonos que no tienen hidrógenos, como son 8, 11, 21, 24, una vez más se asignan los desplazamientos químicos, esperando que la tendencia que se observó en el monómero (45) se cumpla, así se asignan las señales

$\delta_8^{13}\text{C}=141.163\text{ppm}$, $\delta_{11}^{13}\text{C}=146.68$ ppm, $\delta_{21}^{13}\text{C}=134.617\text{ppm}$, $\delta_{24}^{13}\text{C}=136.7\text{ppm}$.

En un examen detallado de la expansión de DEPT, se encontró una señal débil en $\delta^{13}\text{C}=126.75$ ppm, y no se había asignado antes, por lo que se esperaría que fuera un protón del anillo aromático sin reaccionar, esto es la señal 37, lo cual es consistente con la figura 19.

El resto de las asignaciones se realiza por inspección, esto es, se busca una por una hasta que coincidan en los espectros de ^1H y ^{13}C , por ejemplo la señal 19, $\delta_{19}^1\text{H}=3.05$ ppm, se encontró solamente en el espectro COSY y esta empalmada con la señal 7, con $\delta_7^1\text{H}=2.956$ ppm, véase la figura 23.

Por último debe mencionarse que en el espectro HMBC, figura 26, se encuentra un gran número de señales, en la región de protones aromáticos, que parecen no cuadrar con los supuestos de arriba, la explicación es que se debe probablemente a sustituciones del anillo aromático en posición *orto*, pero como dichas señales son de mínima intensidad en los otros espectros, no se considera que alteren significativamente la estructura expuesta en la figura 19.

En conclusión, se demostró la consistencia de la propuesta de estructura para el polímero (46), esto es la figura 19, además se mostró que el polímero hiperramificado posee dos tipos de unidades terminales y un tipo de unidad dendrítica, lo cual es consistente con la idea de que se tiene un polímero hiperramificado con grado de ramificación del 100%.

4.4. Análisis de FT-IR del polímero hiperramificado (46)

Con el análisis de IR se tiene evidencia experimental adicional para la caracterización del polímero 39.

Es fácil ver en la figura 28, que se tiene dos espectros diferentes, uno corresponde al monómero línea roja (45) y el otro espectro es del polímero hiperramificado, línea negra (46).

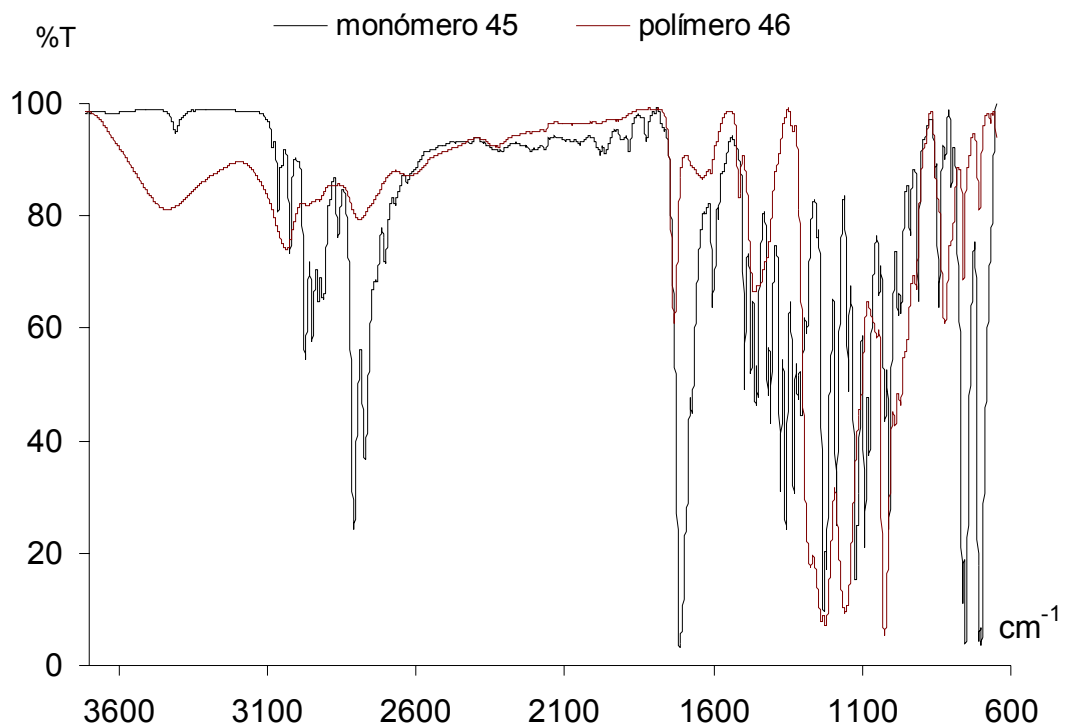


Figura 28. Espectro de IR-FT de 1-fenetil-4- β -piperidona (45) y del polímero (46).

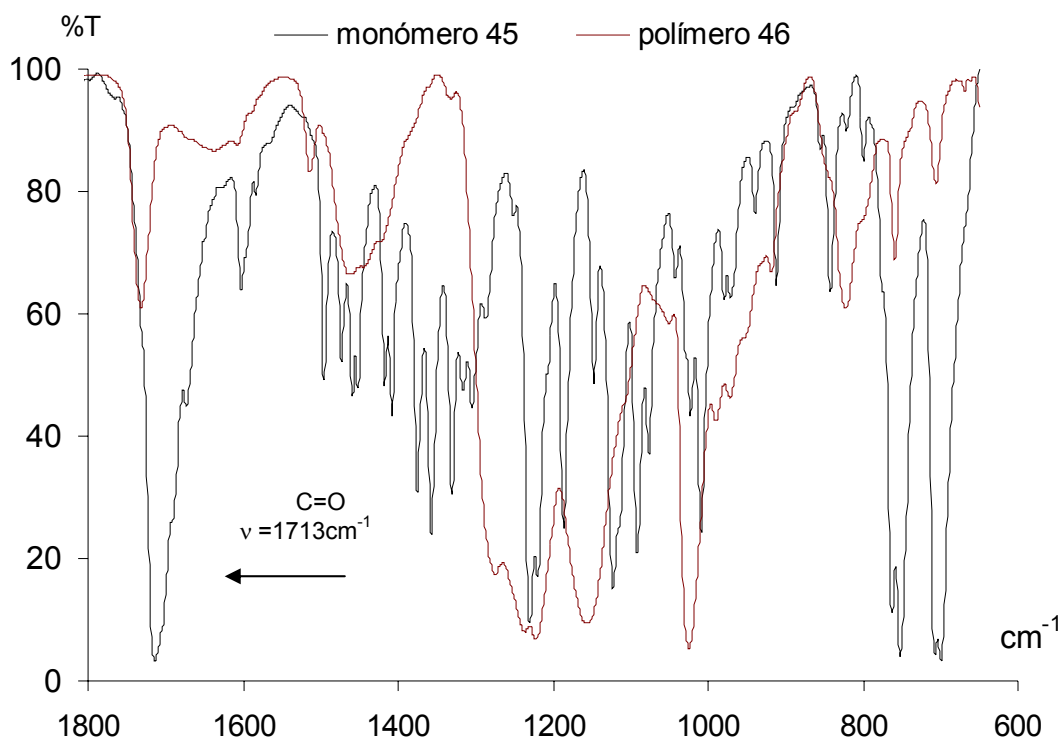


Figura 29. Expansión del espectro de IR-FT de (38) y (39).

En la figura 29, en $\nu = 1713\text{cm}^{-1}$ se tienen la señal correspondiente al carbonilo de las piperidonas-1-sustituidas, nótese que respecto al perfil del monómero (45), línea negra, se tiene una disminución en la intensidad de más de la mitad, lo que es señal inequívoca de la transformación de la mitad de los grupos carbonilo para formar el polímero hiperramificado.

El espectro que nos interesa explicar es el del polímero hiperramificado, como puede observarse en la figura 28, la línea roja correspondiente al polímero, en $\nu = 3500\text{cm}^{-1}$ se tiene una vibración H-O atribuible a restos de agua, como se muestra en el mecanismo de la reacción, figura 29, cabe la posibilidad de que se formen alcoholes terciarios, sin embargo el modo vibracional de un alcohol terciario debe estar contenido dentro de 3 intervalos exclusivos de vibración¹⁷: $\nu = 720\text{--}590\text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1410\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$, y $\nu = 3570\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, aunque se podría pensar que se cumplen 2 intervalos de vibración, es decir el de mayor número de onda (ν) y el de menor número de onda, no existe ninguna vibración en la región

de $\nu = 1410\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$, por lo tanto, no existen alcoholes terciarios, esto confirma que el modelo presentado en la figura 19 es válido.

Para finalizar, en la figura 29, para el espectro de IR del polímero se tienen un par de señales intensas y anchas en $\nu = 1274\text{ cm}^{-1}$ (elongación C-F) y $\nu = 1024\text{ cm}^{-1}$ (torsión C-F) correspondientes al ión triflato (CF_3SO_3^-).

En conclusión, el análisis de las señales del espectro de infrarrojo de la figura 28, muestran evidencias completamente compatibles con los fenómenos de transformación de aparentemente más de la mitad los carbonilos del monómero (45) y la formación de un compuesto totalmente distinto al material de partida, esto es el polímero hiperramificado (46).

4.5. Mecanismo de la autocondensación del monómero (46)

Según Fomine¹⁸ y colaboradores, el mecanismo propuesto para la polihidroalquilación de la isatina consiste en una sustitución electrofílica aromática, por lo que se adaptó al caso de la autocondensación de la 1-fenetil-4-piperidona (45), el cual hace énfasis en la síntesis del primer oligómero, como se muestra en la figura 30.

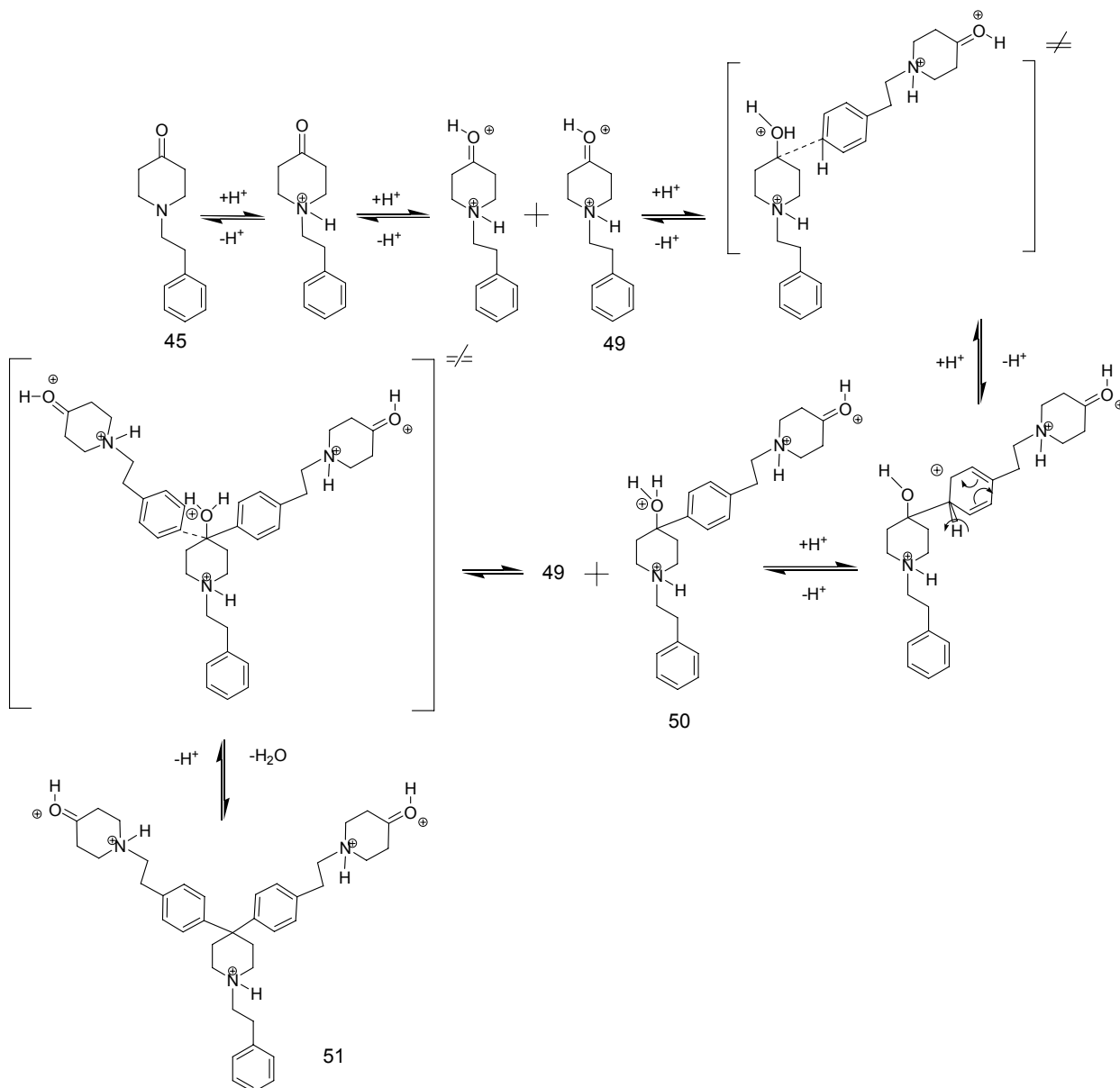


Figura 30. Propuesta del mecanismo de reacción de autocondensación de 1-fenetil-4-piperidona (45).

De acuerdo al análisis de RMN e IR presentado anteriormente, se encontró que solamente se obtiene el polímero hiperramificado (46), aunque se consideraron otras posibilidades, como son las reacciones competitivas, por ejemplo la reacción de condensación aldólica (52) catalizada por medio ácido o la formación de un polímero hiperramificado con unidades lineales (4), no se

encontraron evidencias experimentales que hagan viable alguna de estas posibilidades, véase la figura 31.

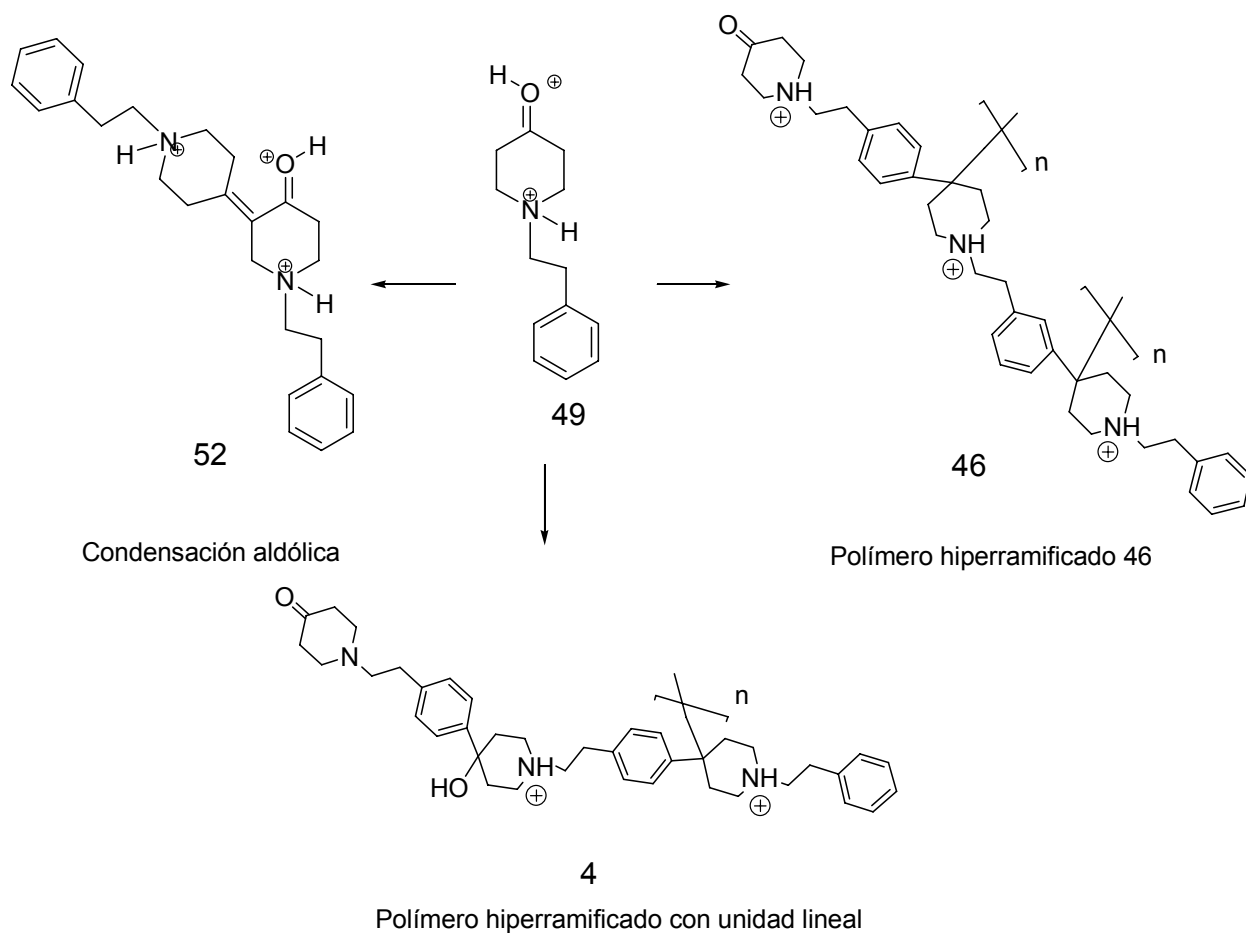


Figura 31. Competencia entre condensación aldólica y formación de polímeros.

4.6. Solubilidad del polímero hiperramificado (46)

En la tabla 2, se presenta la solubilidad de los polímeros (46) y (53) en diferentes disolventes, una de las características más interesantes del polímero hiperramificado (39) es que después de ser filtrado y almacenado, se vuelve insoluble con el paso del tiempo. Cabe mencionar que el polímero (53) fue insoluble en todos los disolventes de la tabla 2.

Solvente/día	Polímeros				
	(46) día 4	(46) día 7	(46) día 13	(46) día 18	(53)
Cloroformo	-	-	-	-	-
DMF	+	+	+	+	-
NMP	+	+	+	+	-
DMSO	+	+	+	+	-
DMAC	+	+	±	+	-
THF	+	±	±	±	-
Metanol	+	+	±	+	-
Etanol	+↑	±	±	±	-
H ₂ O	+	-	-	-	-
	+ Soluble	± Se hincha	+↑ Soluble calentando	-Insoluble	

Tabla 2. Solubilidad de diversos polímeros

Para estudiar más a fondo el comportamiento del polímero hiperramificado (46), se le hizo reaccionar con bicarbonato de sodio con la idea de quitarle el átomo de hidrógeno al nitrógeno protonado, de esta manera, el nitrógeno estaría en forma de amina, por lo tanto el ión triflato saldría de la coordinación, véase la figura 32.

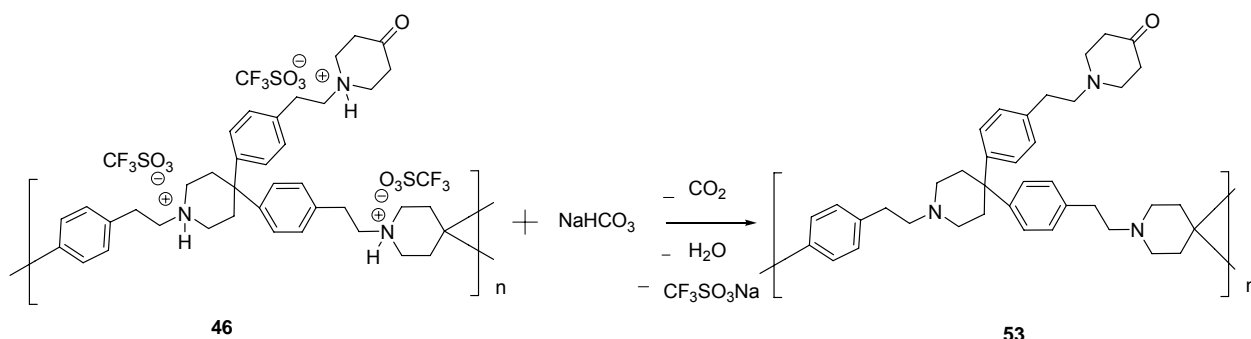


Figura 32. Reacción del polímero (46) para dar el polímero (53).

De acuerdo con los experimentos existen dos factores que afectan la solubilidad del polímero (46), el pH del medio y la presencia del oxígeno. Cuando el polímero es secado al aire se entrecruza pasada una semana independientemente del pH que tenía en disolución.

Cuando la mezcla de reacción es almacenada en disolución de bicarbonato de sodio seguida de filtración al aire, el producto comienza a volverse insoluble.

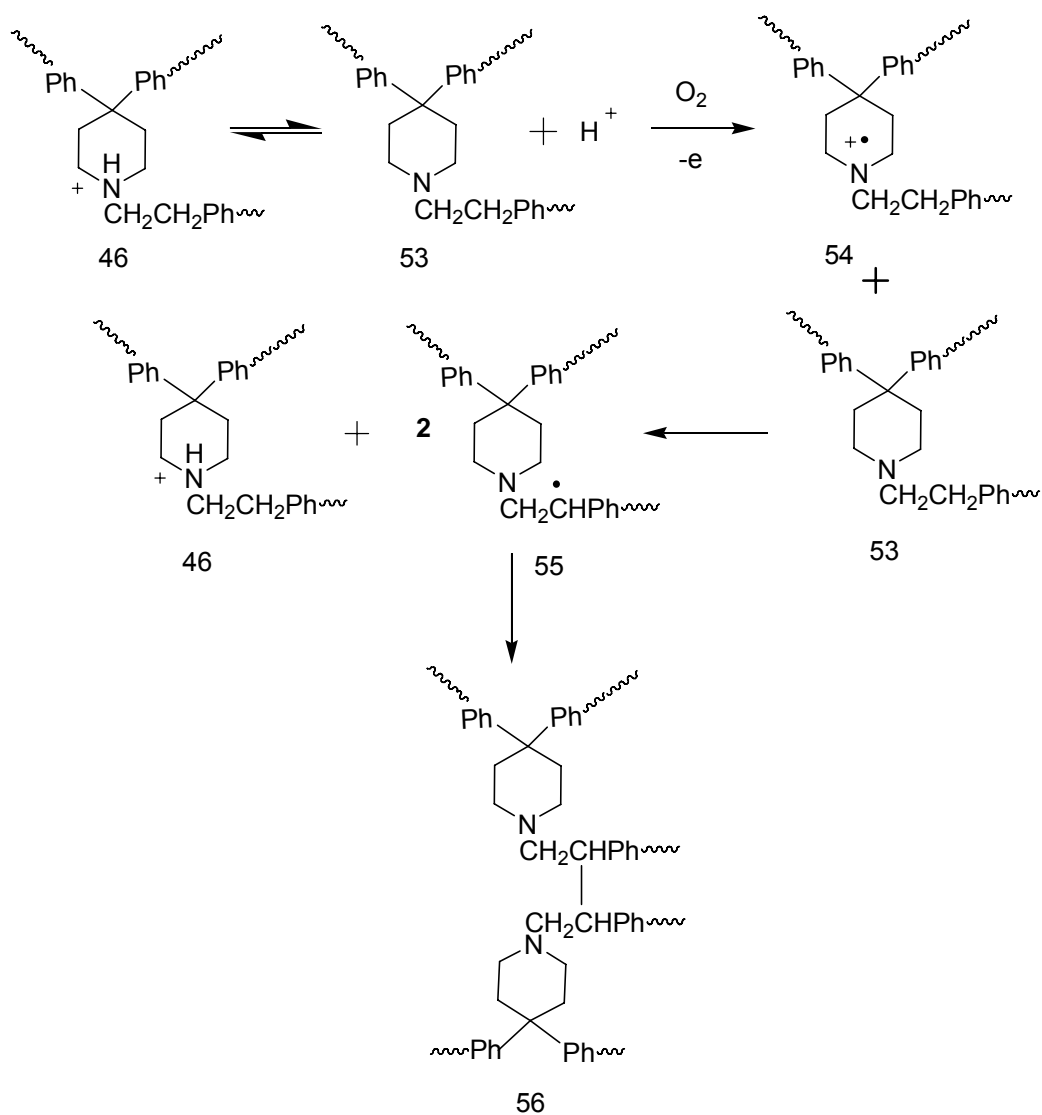


Figura 33. Propuesta de mecanismo de entrecruzamiento del polímero (46).

Por otra parte, el polímero mantiene su solubilidad si permanece en disolución ácida. Entonces, el mecanismo propuesto de entrecruzamiento debe estar de acuerdo con las observaciones experimentales, la amina terciaria no protonada (53) existe en equilibrio con la forma protonada (46), la cual es oxidada por el aire dando como resultado la especie radical –catiónica (54).

El segmento de polímero (54) abstrae un átomo de hidrógeno del grupo metileno de otro fragmento produciendo radicales bencílicos (55) dando como resultado el entrecruzamiento después de la recombinación (56) véase la figura 33.

4.7. Viscosidad Inherente del polímero (46)

La viscosidad inherente se calculó con la fórmula 2. Donde t es el tiempo de caída del solvente, (en este caso NMP), t_s es el tiempo de caída de la disolución polimérica, ambos tiempos se expresan en minutos, segundos y décimas de segundo, por último C es la concentración de cada disolución en g/dL.

$$\mu_{inh} = \text{Ln} \{t/t_s\}/C \quad (\text{Fórmula 2})$$

Se obtuvo una viscosidad inherente de 0.5 g/dL para el polímero hiperramificado (39).

4.8. Caracterización mediante GPC del polímero (46)

Se realizaron dos tipos de experimentos, el primero consistió en la elaboración de un gráfico de Zimm o de detección relativa y uno de detección directa, ambos utilizaron DMF como fase móvil, de esta manera se obtuvieron los siguientes datos:

El $dn/dc = 123\text{mL/g}$, $M_n = 54490 \text{ g/mol}$, $M_w = 67719 \text{ g/mol}$ con una polidispersidad de 1.24.

Estos datos significan que se obtuvo un polímero hiperramificado de alto peso molecular.

4.9. Caracterización de polímero hiperramificado modificado como oxima (58)

Para comprobar que los carbonilos del polímero eran capaces de reaccionar, esto es, que estuvieran en la periferia del polímero, se hizo una modificación química

en medio heterogéneo con clorhidrato de hidroxilamina, para dar la oxima correspondiente véase la figura 32.

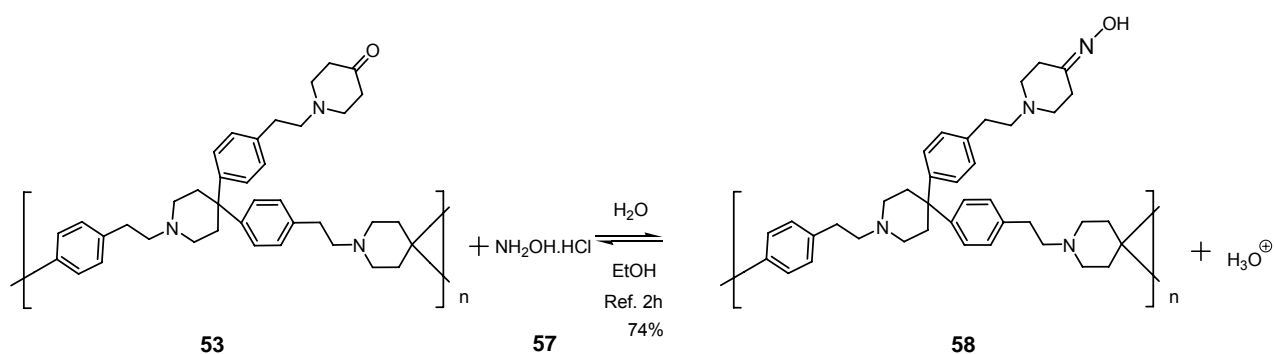


Figura 34. Síntesis de polímero hiperramificado modificado como oxima (58).

Continuando con la caracterización del polímero (58) se presentan el espectro de IR-FT completo y una expansión.

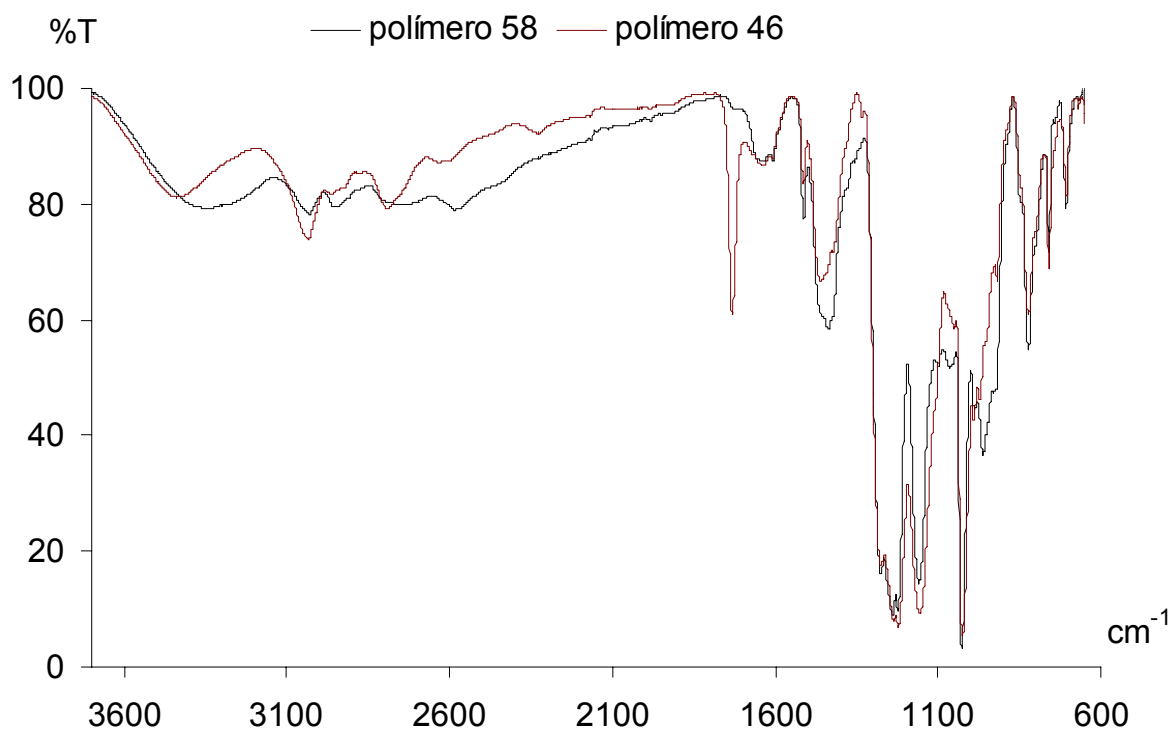


Figura 35. Espectro de IR-FT del polímero hiperramificado (39) y del polímero hiperramificado modificado químicamente como oxima (56).

La señal más importante para el espectro de IR-FT, figura 35, es la vibración de elongación del doble enlace del carbonilo ($C=O$ $\nu=1713\text{ cm}^{-1}$) presente en (46), la cual ha desaparecido en (58) con $\nu=1615\text{ cm}^{-1}$, esta vibración se ha transformado en una señal débil de la vibración $C=N$ de la oxima, véase la figura 36.

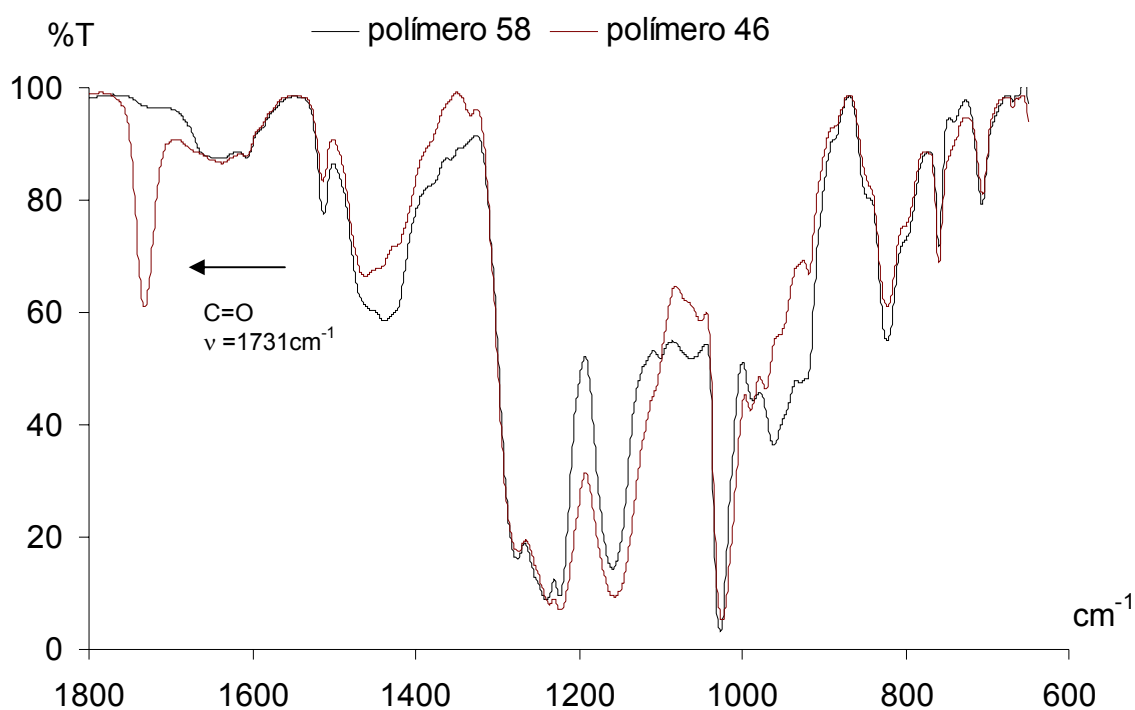


Figura 36. Expansión del espectro de IR-FT del polímero hiperramificado (39) y del polímero hiperramificado modificado químicamente como oxima (56).

En conclusión, se abre la posibilidad de modificación selectiva del polímero (53), es decir se puede hacer reaccionar grupos polares o apolares de cadenas largas o cortas a los carbonilos del polímero hiperramificado (46) previo tratamiento químico.

5. Conclusiones

Se cumplió la hipótesis que sugiere que la 1-fenetil-4-piperidona puede autocondensar consigo misma en medio superácido para dar polímeros hiperramificados según todas las caracterizaciones de este trabajo.

En esta tesis se presenta por vez primera la aplicación del monómero 1-fenetil-4-piperidona para formar polímeros hiperramificados, en una técnica de un solo paso, en condiciones suaves de reacción, libre de metales, con un tratamiento de purificación simple, además de ser un monómero comercialmente disponible.

Según el análisis de RMN, se obtuvo un polímero hiperramificado con grado de ramificación del 100%. Dos tipos de grupos terminales y un tipo de grupos dendríticos, fueron identificados.

Así como se demostró la modificación química del polímero hiperramificado (39) en su oxima (50), se abre una amplia gama de posibilidades, puesto que se obtendrían polímeros hiperramificados con diferentes polaridades al hacer reaccionar los carbonilos del polímero con moléculas polares o apolares de cadenas cortas o largas.

Como ya se mencionó anteriormente este relativamente nuevo método de síntesis de polímeros donde se utilizan catalizadores superácidos, promete ser el medio idóneo para obtener una amplia variedad de nuevos materiales poliméricos con propiedades prometedoras para este mundo tan cambiante que día a día exige nuevos y mejores materiales.

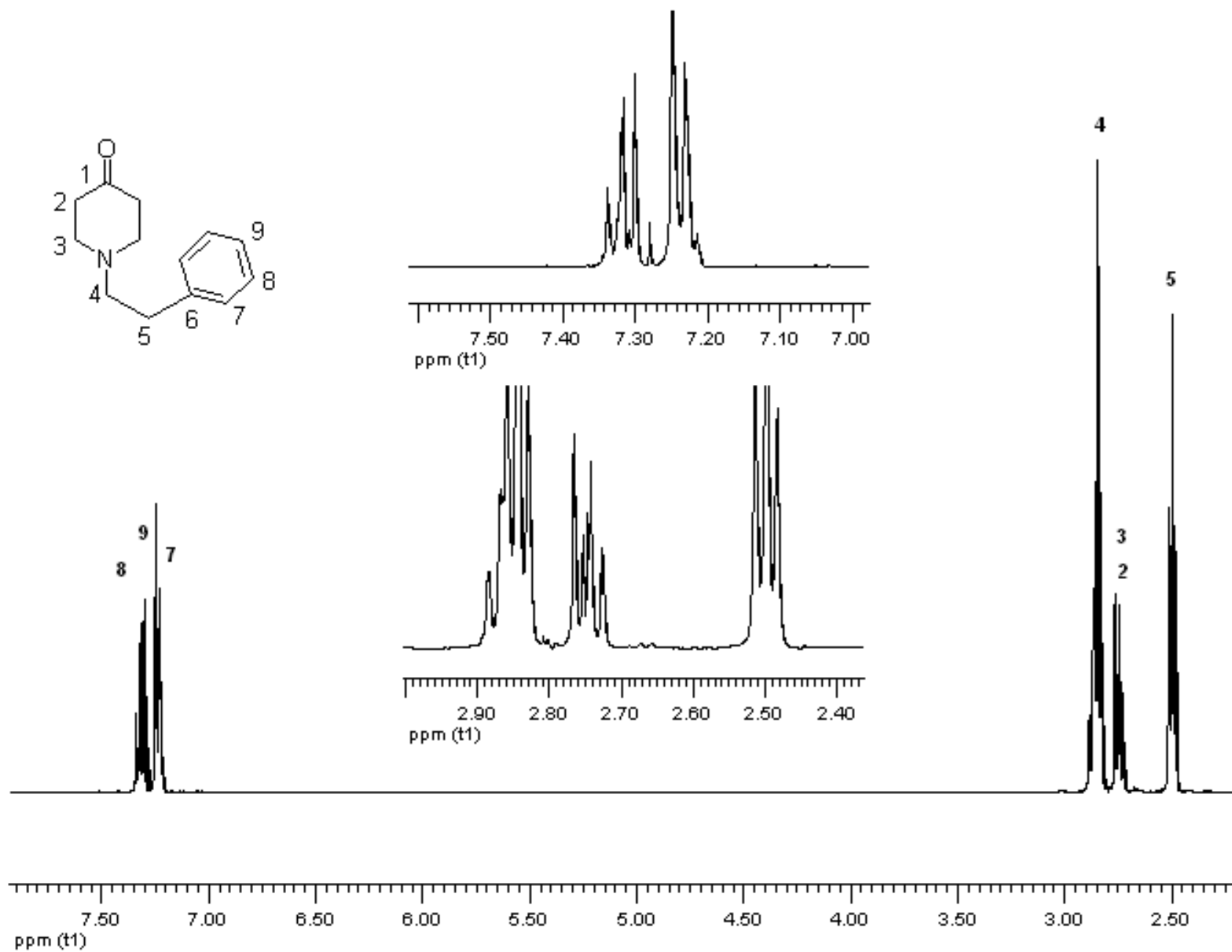
6. Bibliografía.

- [1] A. Espriella, L. Ramírez, Química del átomo a las macromoléculas, *Espriella.-Magdaleno.*, **2005**, 80.
- [2] C. Gao, D. Yan, *Prog. Pol. Sci.*, **2004**, 29, 183.
- [3] C.R. Yates, W. Hayes, *Eur. Pol. J.*, **2004**, 40, 1257.
- [4] M. Smet, Y. Fu, C. Oosterwijk, A. Vandendriessche, A. Kowalczyk et al *Macro.*, **2008**, 41, 2388.
- [5] B. Voit, *J. Pol. Sci. A.*, **2005**, 43, 2679.
- [6] J. March, Advanced organic chemistry 5th edition, *Wiley Interscience.*, **1992**, 548.
- [7] G. A. Olah, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 767.
- [8] T. Ohwada, *Rev. Het. Chem.*, **1995**, 12, 179.
- [9] Y. Sato, M. Yato, T. Ohwada, S. Saito, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 3037.
- [10] D. A. Klumpp, *Recent. Res. Dev. Organic Chem.*, **2001**, 5, 193.
- [11] M. G. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, L. Khalilov, *Chem. Comm.*, **2002**, 1030.
- [12] H. M. Colquhoun, M. G. Zolotukhin, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev., *Macro.*, **2001**, 34, 1122.
- [13] A. L. López, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, *J. Phys. Chem. A.*, **2007**, 111, 13606.
- [14] M. G. Zolotukhin, S. Fomine, L. M. Lazo, R. Salcedo et al., *Macro.*, **2005**, 38, 6005.
- [15] D. A. Klumpp, M. Garza, A. Jones, S. Mendoza., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 6702.
- [16] G. Odian, Principles of polymerization, 3th edition, *John Wiley & Sons.*, **1991**, 20.
- [17] J. Coates, Interpretation of infrared spectra, a practical approach, *John Wiley & Sons.*, **2000**, 10815.
- [18] S. Fomine, E. P. Ramos, M.G. Zolotukhin, *Macro.*, **2004**, 37, 6227.

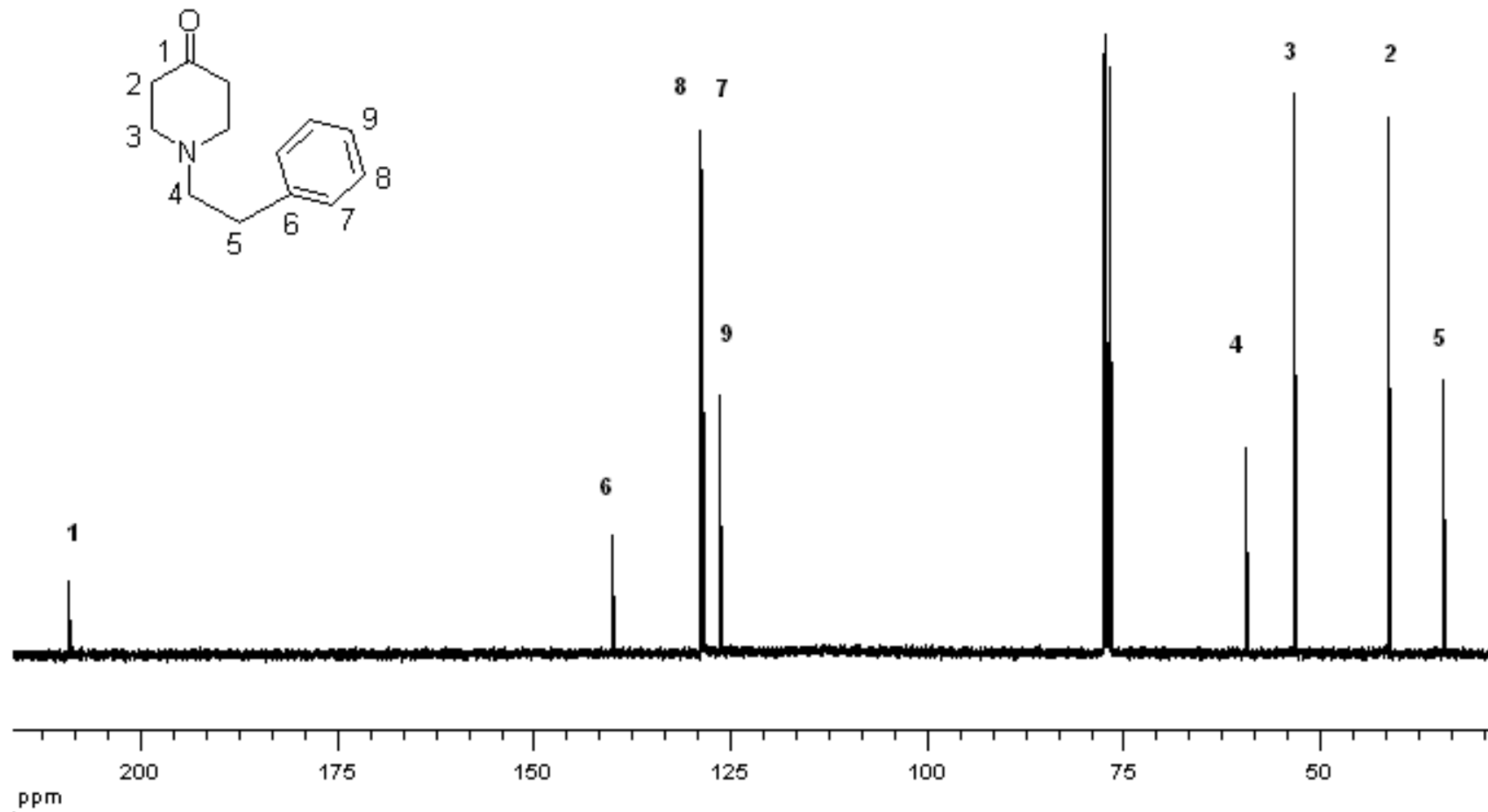
7. Apéndice.

1. Espectro de RMN ^1H de 1-fenetil-4-piperidona (38) en DMSO-d6.
2. Espectro de RMN ^{13}C 1-fenetil-4-piperidona (38) en DMSO-d6.
3. Espectro de RMN ^1H Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.
4. Espectro de RMN ^{13}C Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.
5. Espectro de RMN DEPT Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.
6. Espectro de RMN COSY Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.
7. Espectro de RMN COSY (Amplificación) Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.
8. Espectro de RMN NOESY Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.
9. Espectro de RMN NOESY (Amplificación) Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.
10. Espectro de RMN HMQC Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.
11. Espectro de RMN HMBC Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.
12. RMN HMBC (Amplificación) Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.

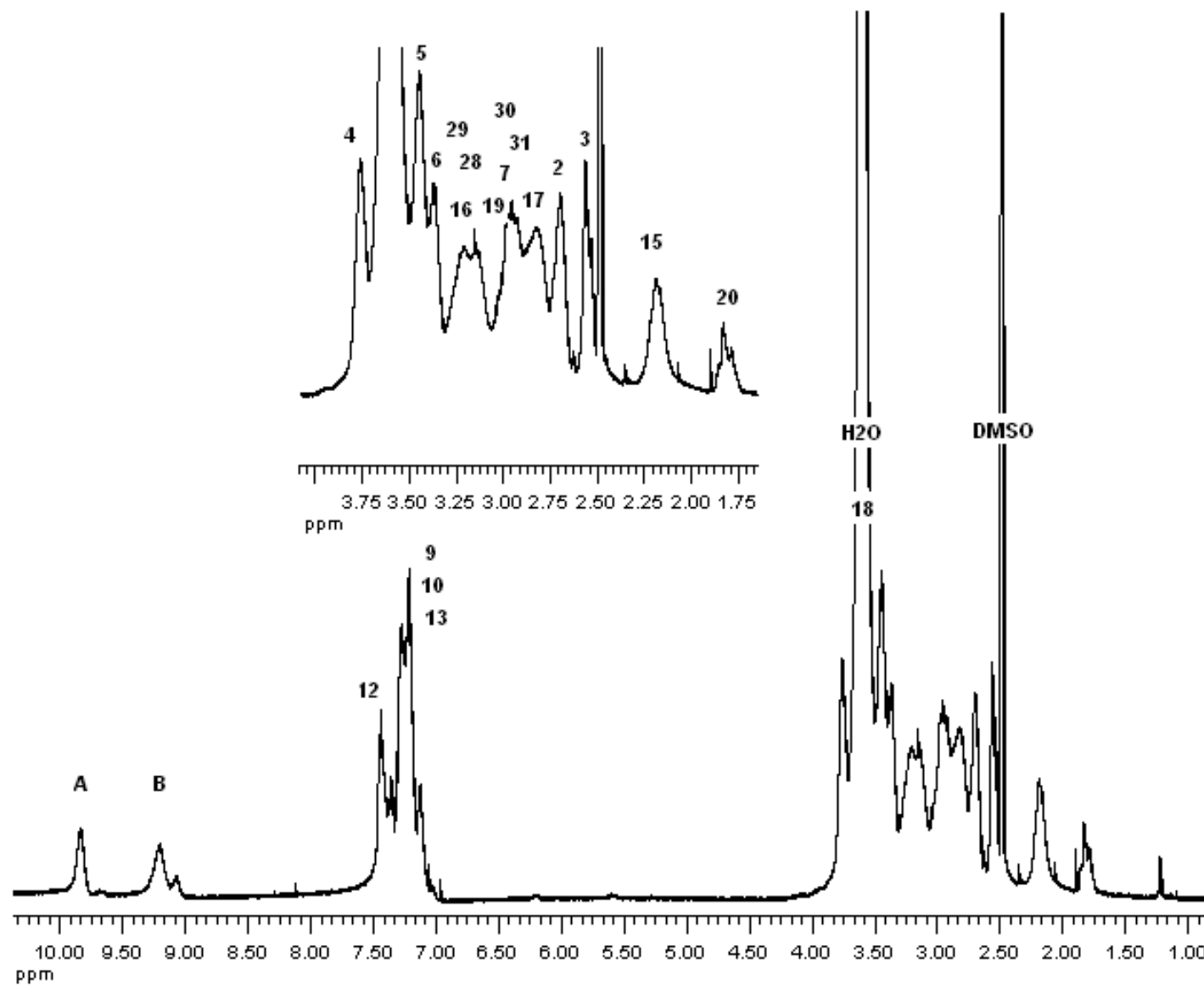
1. Espectro de RMN ^1H de 1-fenetil-4-piperidona (38) en DMSO-d6.



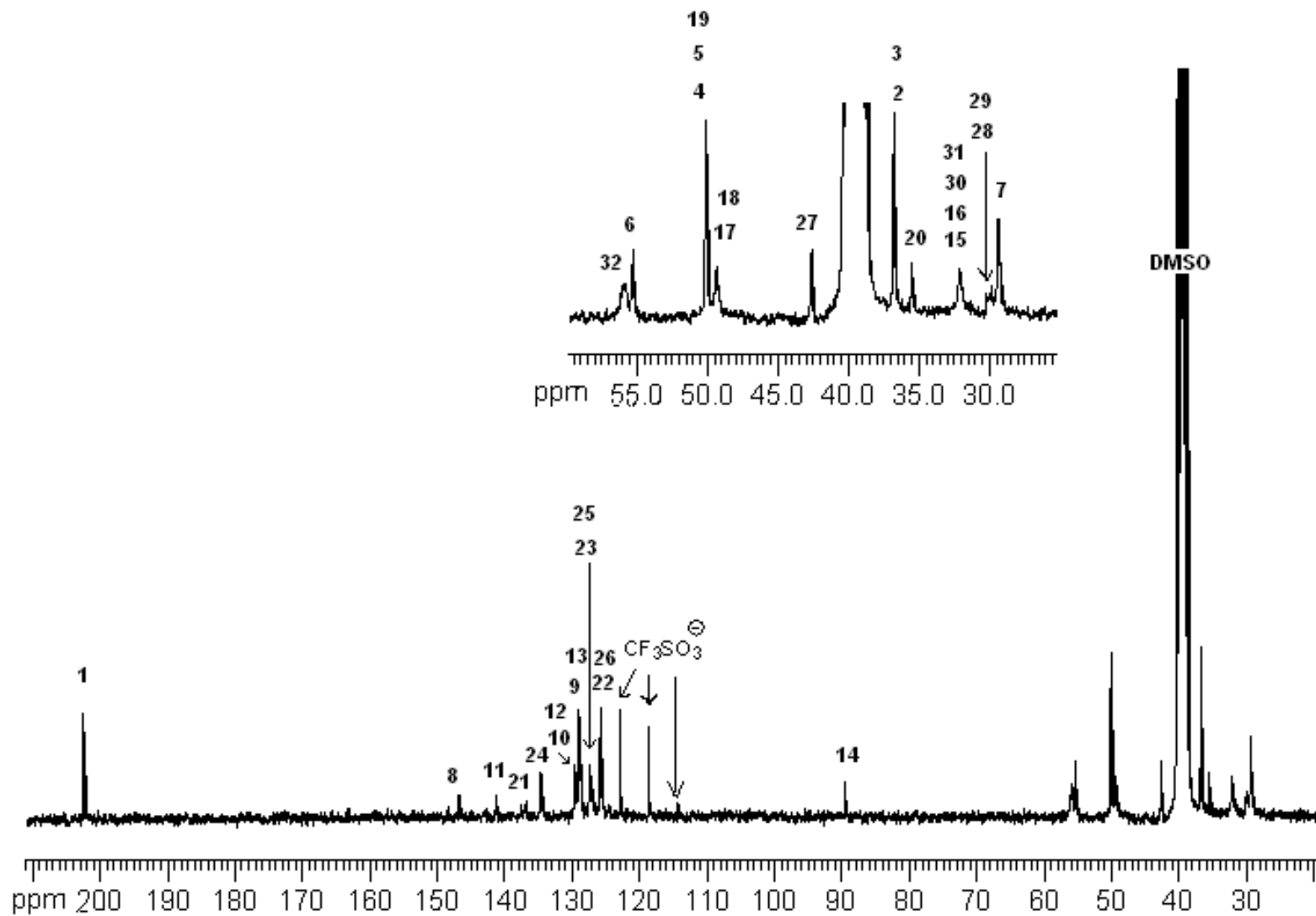
2. Espectro de RMN ^{13}C 1-fenetil-4-piperidona (38) en DMSO-d6.



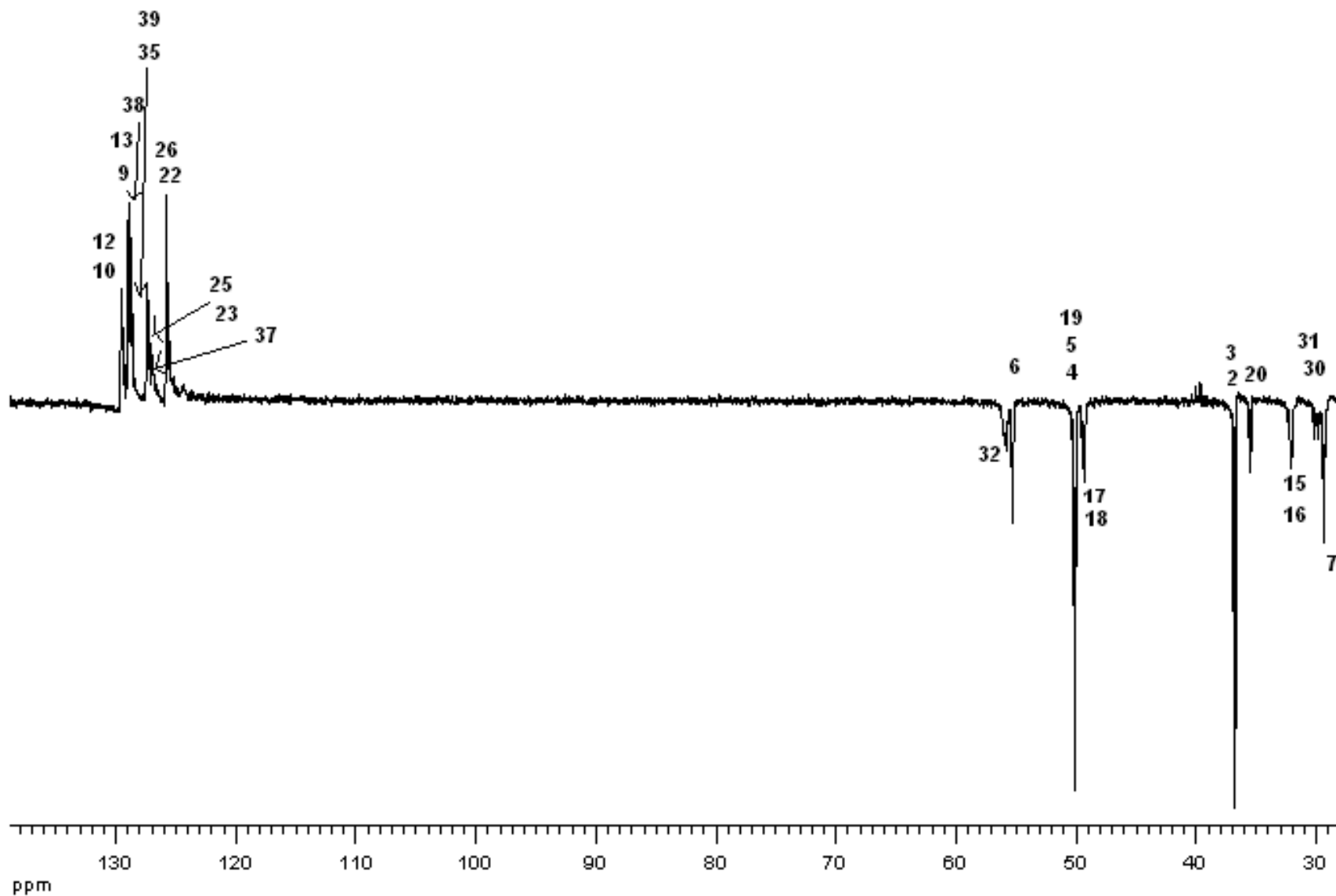
3. Espectro de RMN ^1H Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d₆.



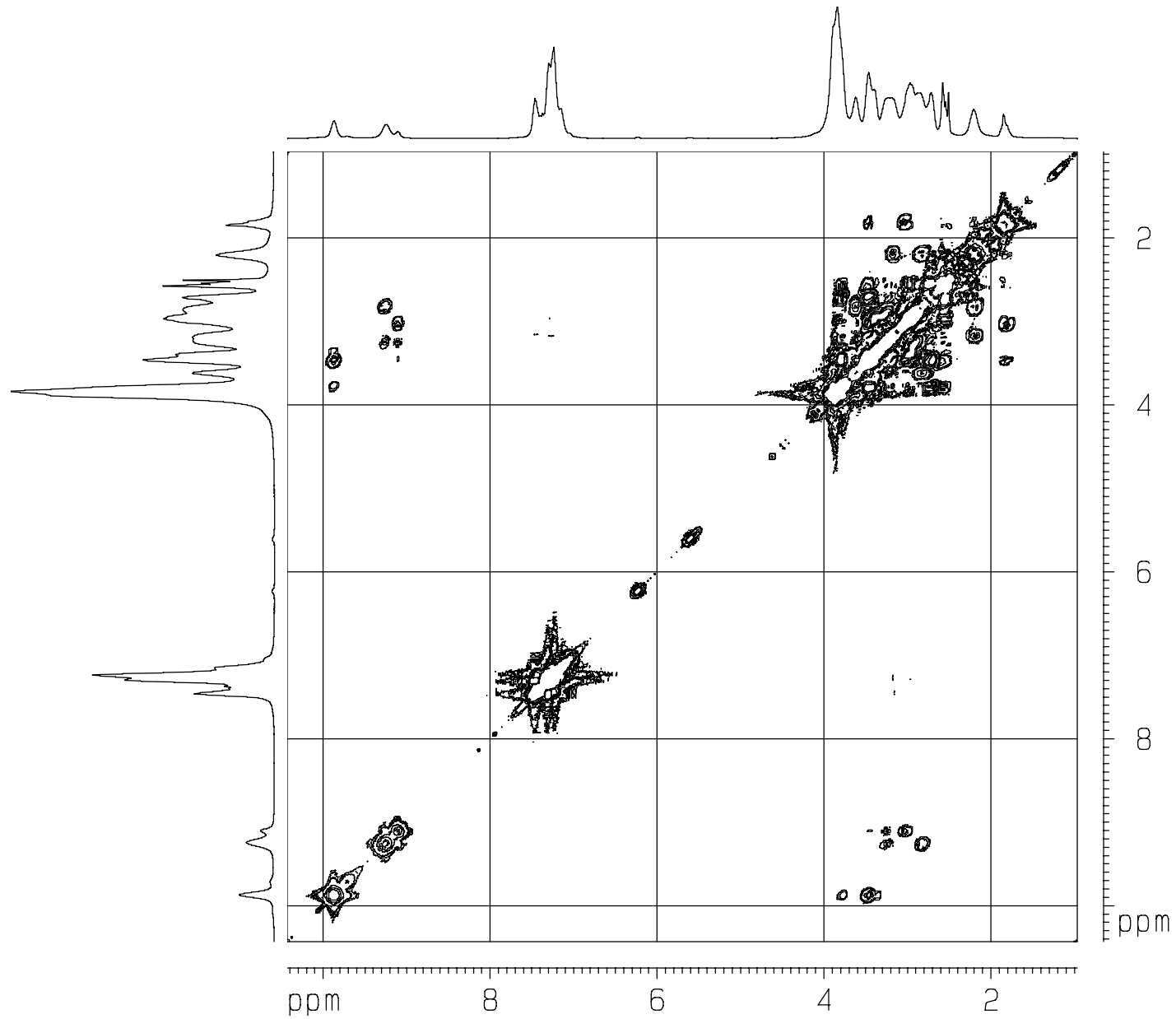
4. Espectro de RMN ^{13}C Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.



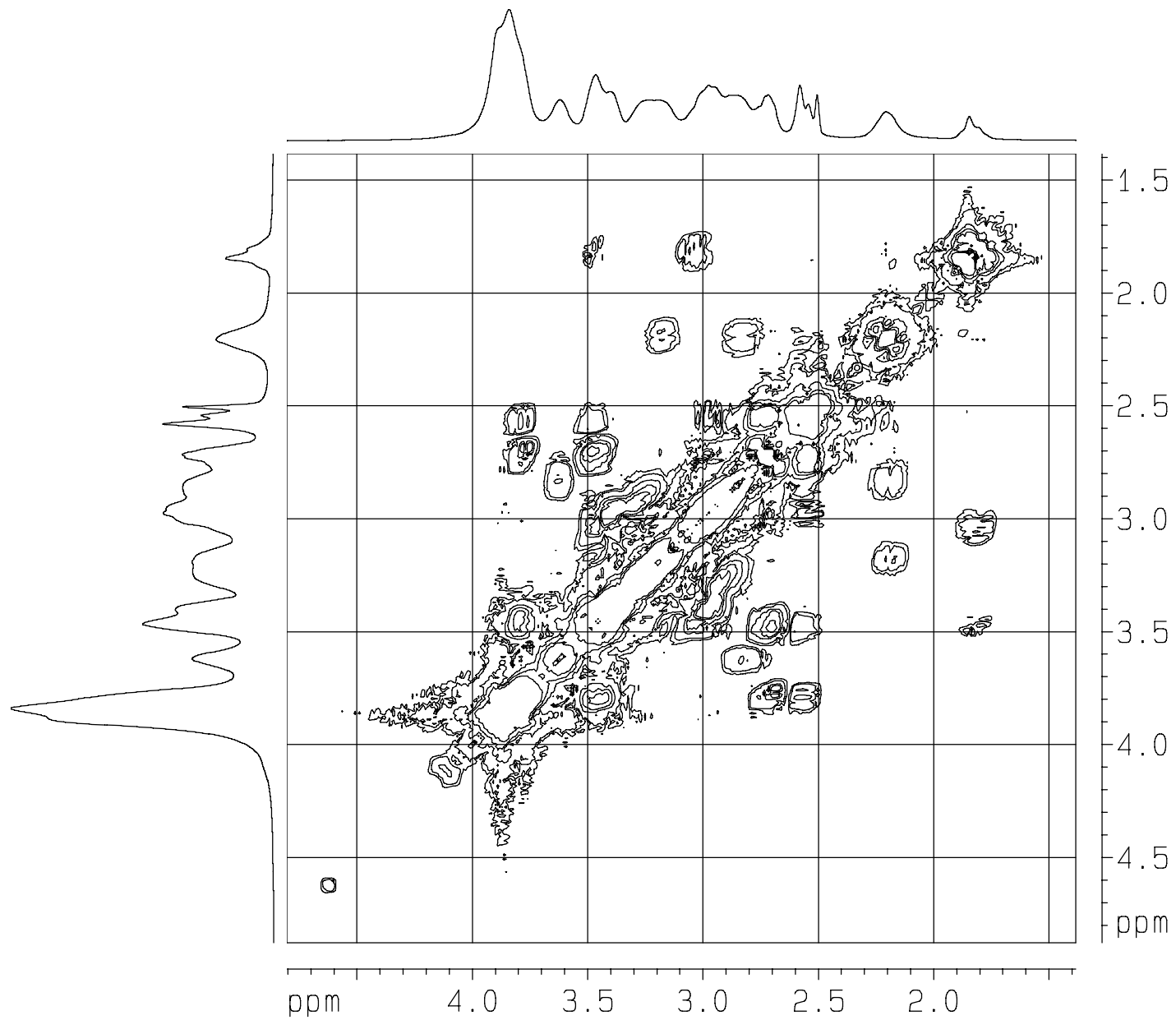
5. Espectro de RMN DEPT Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.



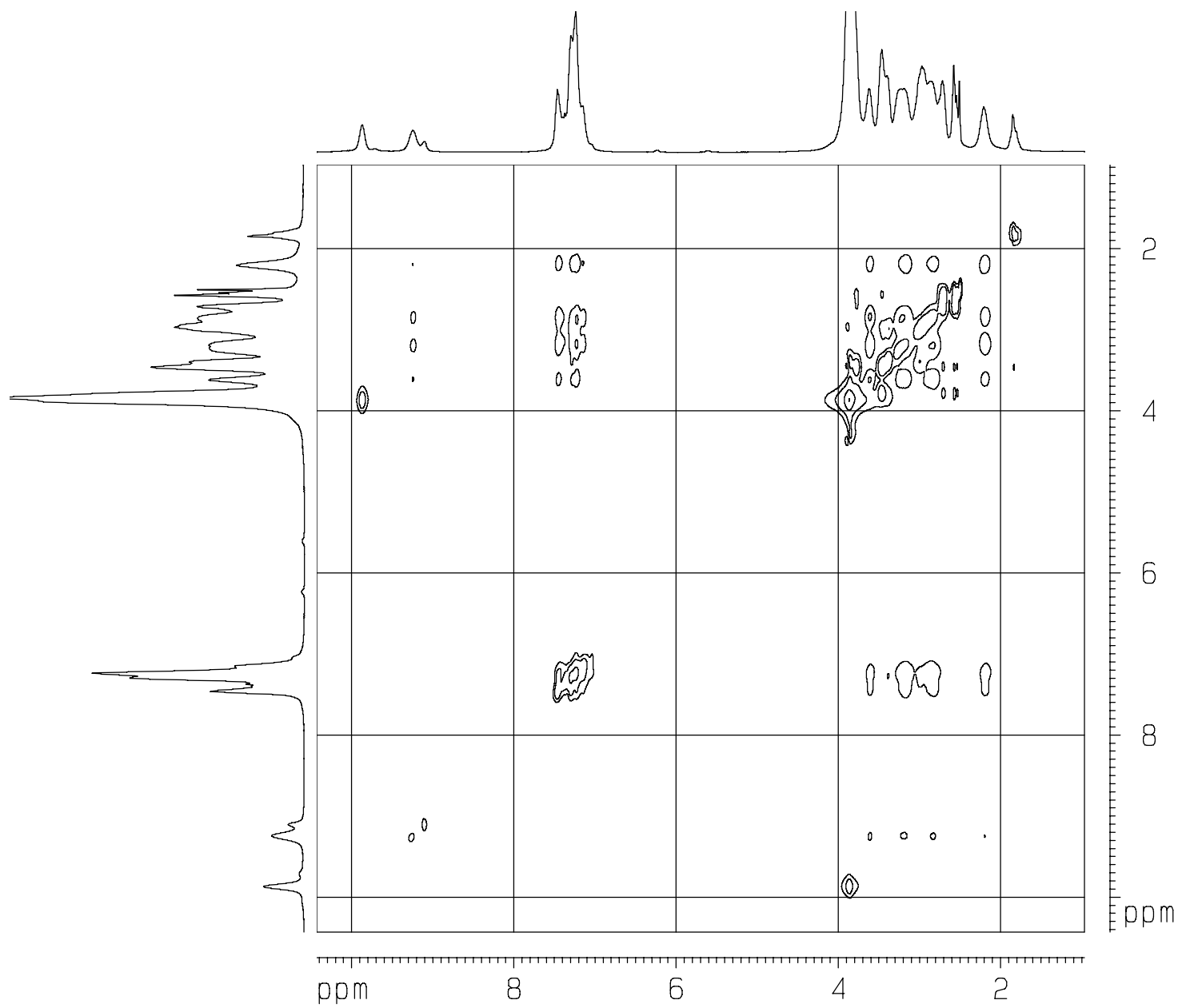
6. Espectro de RMN COSY Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.



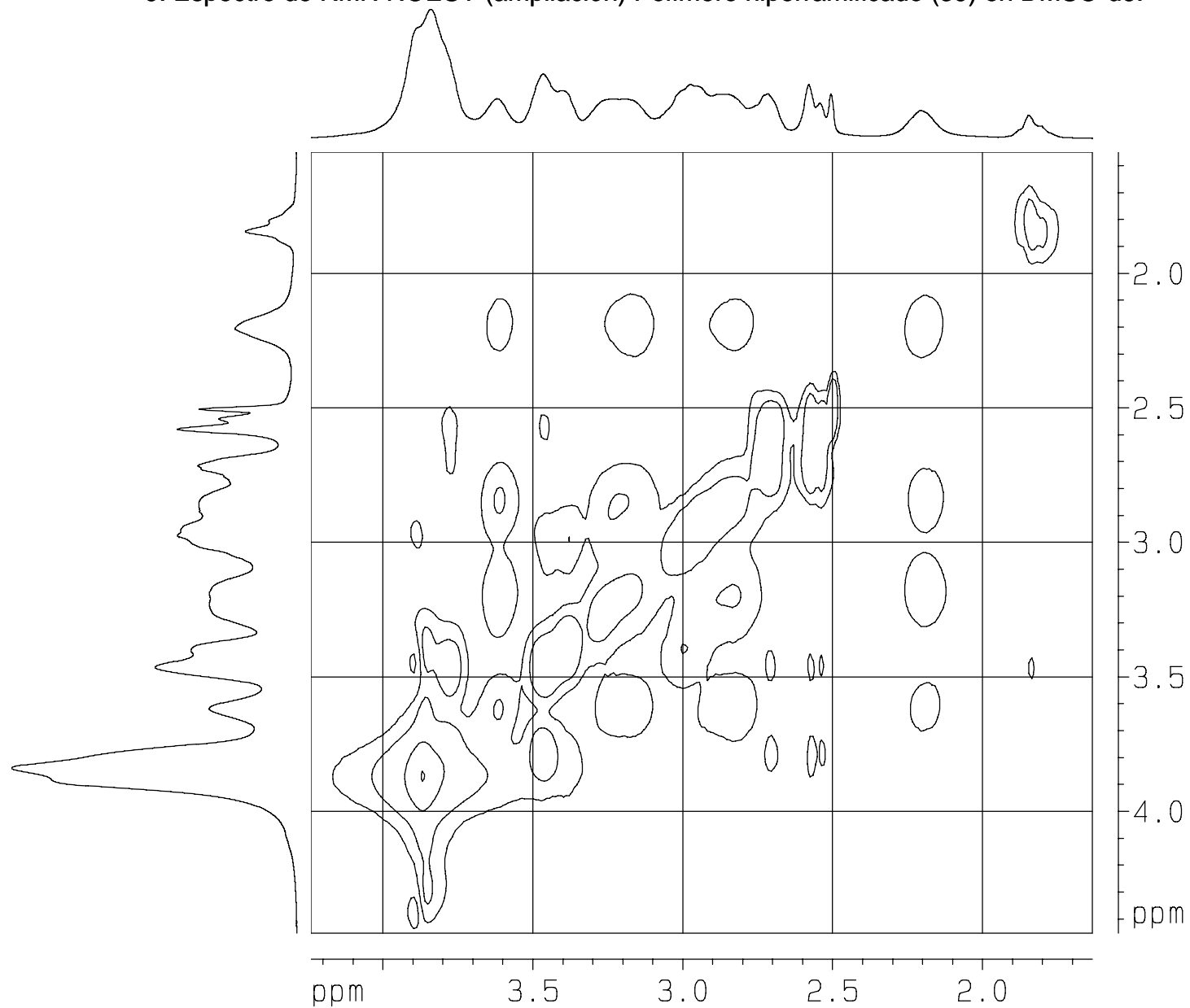
7. Espectro de RMN COSY (ampliación) Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.



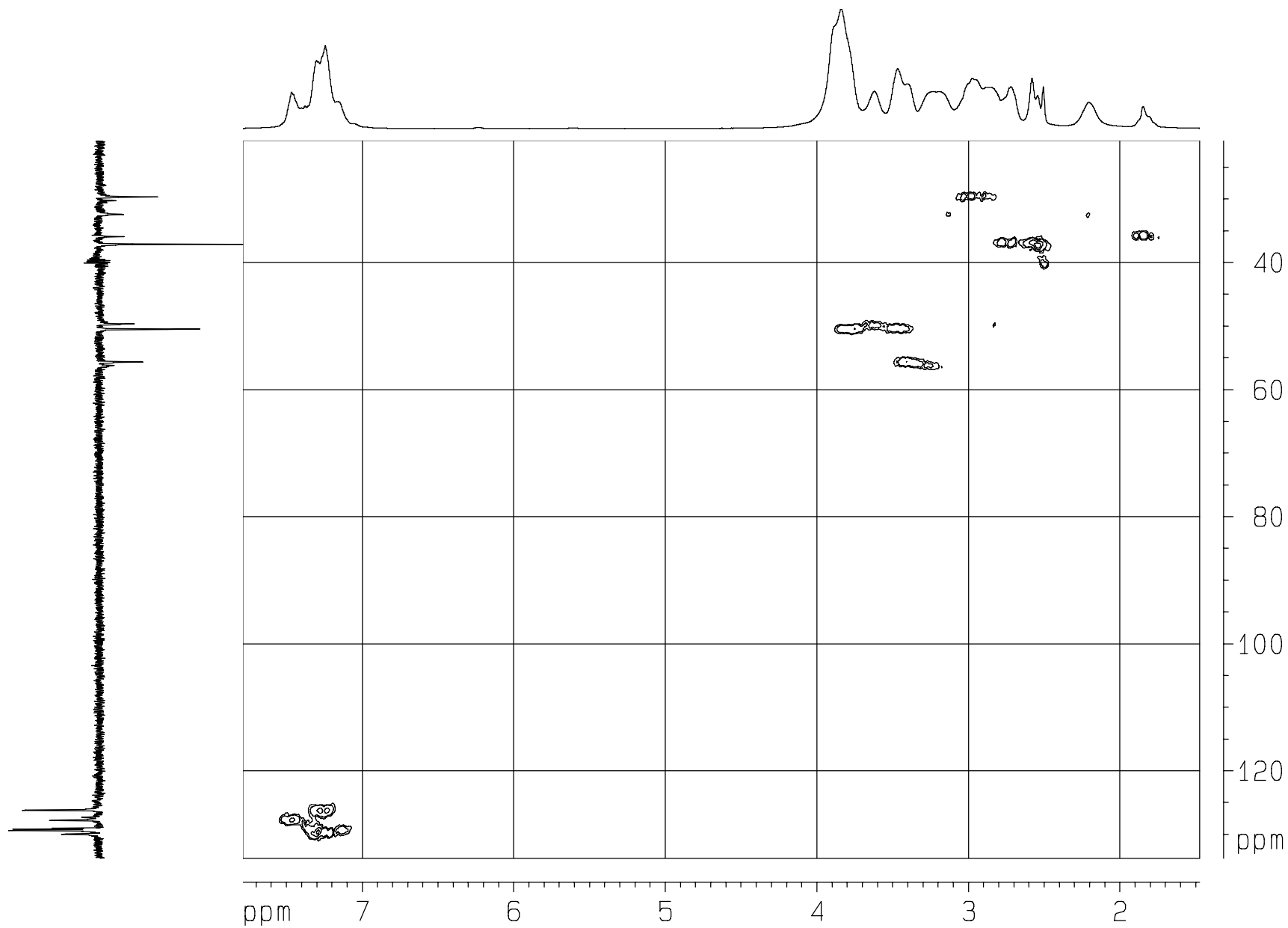
8. Espectro de RMN NOESY Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.



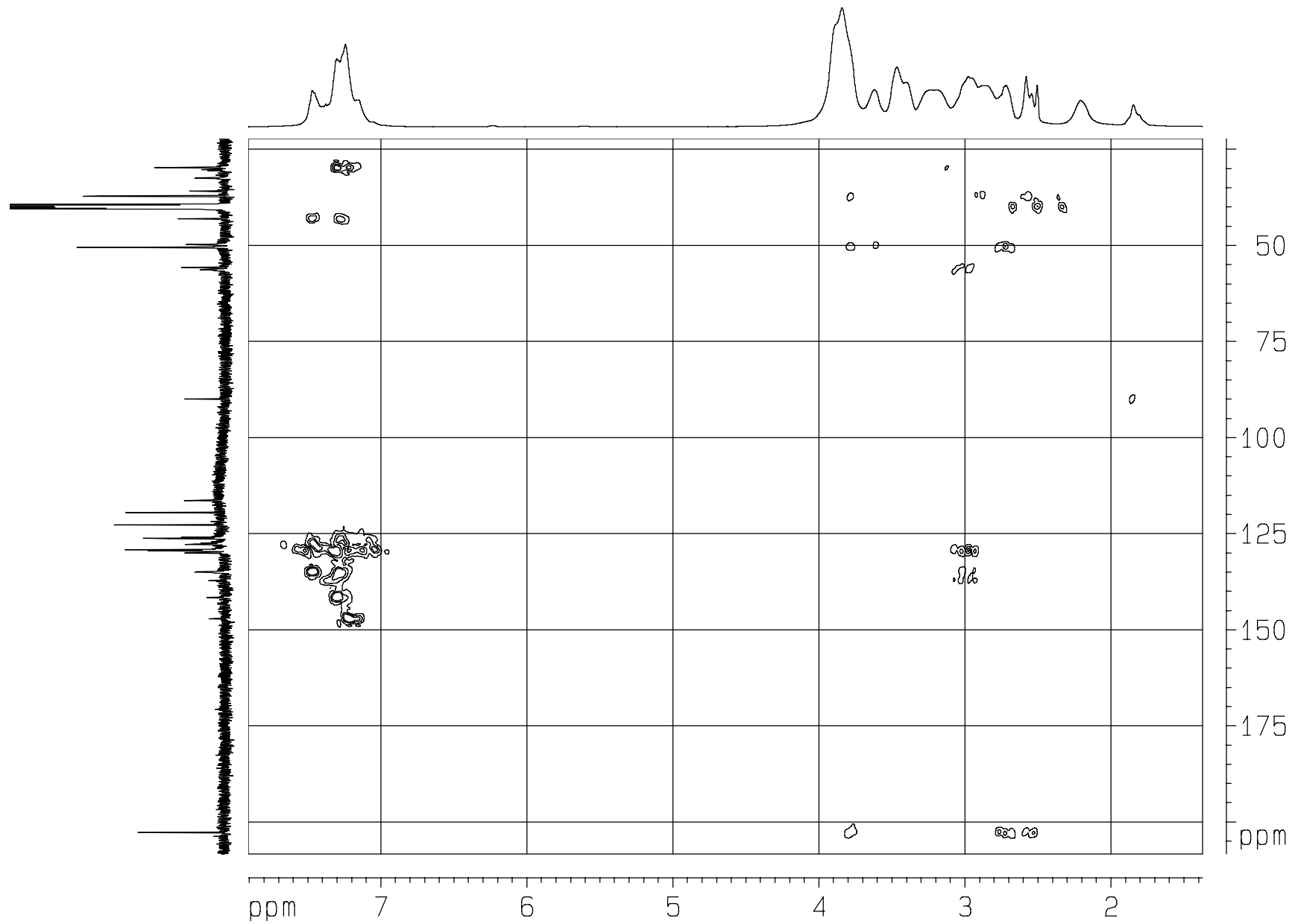
9. Espectro de RMN NOESY (ampliación) Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.



10. Espectro de RMN HMQC Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.



11. Espectro de RMN HMBC Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.



13. RMN HMBC (ampliación) Polímero hiperramificado (39) en DMSO-d6.

