



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**POSGRADO DE CIENCIAS QUÍMICAS
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)**

TESIS

**NUEVOS MONÓMEROS URETANO-CARBONATO
POTENCIALMENTE POLIMERIZABLES.**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:

LIC. QUÍMICA. MARÍA ISABEL MARTÍNEZ DE LA LUZ

**DIRECTOR DE TESIS
DRA. DELIA LÓPEZ VELAZQUEZ**

PUEBLA, PUEBLA.

Marzo 2019

ε

A mi familia

Agradecimientos

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

Al CONACYT por la beca 820488, otorgada durante el periodo de trabajo de esta investigación 2017-2018.

A la VIEP por el apoyo económico otorgado por el proyecto 00019 y apoyo 0222/2019.

A mi asesora Dra. Delia López Velázquez por haberme brindado la oportunidad de trabajar con ella en el laboratorio de polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas, por sus invaluable conocimientos compartidos, por el apoyo y paciencia en todo momento para poder culminar dicha investigación.

Al comité tutoría y revisores de tesis, Dr. Guillermo Soriano Moro, Dra. María del Carmen Gutiérrez Hernández, Dr. Jenaro Varela Caselis, Dra. Judith Cardoso Martínez, Dr. Jorge Juárez Posadas, que con sus valiosos comentarios y sugerencias ayudaron a enriquecer este trabajo.

De igual manera agradezco el apoyo para el análisis de los materiales, al Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriot (IFUAP) por la realización de análisis de DRTX de monocristal. Al Dr. Alberto García Aguilar y a la M.I.Q Maribel López Badillo. (Facultad de Ing. Quím. BUAP) por estudios de DSC de los compuestos obtenidos.

A todos y cada una de las personas que directa o indirectamente colaboraron en este trabajo.

A todo el equipo de trabajo del laboratorio de polímeros de la Facultad de Ciencias. Quím.

Índice

Resumen	xvi
Objetivos	xvii
Objetivo general	xvii
Objetivos particulares	xvii
Hipótesis de investigación	xvii
Capítulo 1 Antecedentes	1
1.1. Introducción	2
1.2. Poliuretanos	3
1.2.1. Síntesis de poliuretano	3
1.2.2. Método del prepolímero	4
1.2.4. Química del isocianato	5
1.3. Policarbonatos	9
1.3.1. Síntesis del policarbonato.	9
Capítulo 2	11
Desarrollo Experimental	11
2.1. Síntesis del monómero bis (4-hidroxifenil) 1,4-fenilendicarbamato (m_i)	12
2.1.2. Síntesis del monómero m_i (Ruta 1a)	13
Purificación del monómero m_i.	14
2.1.3. Síntesis del monómero m_i (Ruta 1b).	16
Síntesis del intermediario bis (4- (benciloxi) fenil) 1,4-fenilenodicarbamato (4B14PhD)	16
2.2. Síntesis para la obtención del monómero oxibis (etano-2,1-diil) bis ((4-hidroxifenil) carbamato) (m_j)	18
2.2.1. Síntesis del monómero m_j (Ruta 2a).	19
2.2.2. Síntesis del monómero m_j (Ruta 2b)	20

Reacción de protección del grupo OH utilizando cloruro de benzoilo.	20
Reacción de protección del grupo OH utilizando cloruro de bencilo.	21
Desprotección de los ácidos por hidrólisis con 5 % Pd-C.	23
Recuperación del crudo de reacción	23
2.3. Síntesis del monómero bis (4-(((aliloxi) carbonil) oxi) fenil) 1,4-fenilenodicarbamato (m_k)	24
2.3.1. Síntesis del monómero m_k (Ruta 3a)	25
2.3.2. Síntesis del monómero m_k (Ruta 4a)	26
2.4. Síntesis del monómero oxibis (etano-2,1-diil) bis ((4 - (((aliloxi) carbonil) oxi) fenil) carbamato) (m_i)	27
2.5. Síntesis de polimerización por policondensación.	28
2.5.1. Síntesis de polimerización del monómero m_i .	29
2.5.2. Síntesis de polimerización del monómero m_j .	30
2.6. Síntesis de polimerización por poliadición.	30
2.6.1. Síntesis de polimerización del monómero m_i .	32
2.6.2. Síntesis de polimerización monómero m_k -DGBA	32
Capítulo 3	33
Resultados y discusión	33
3.1. Equipos utilizados en los diferentes análisis de los compuestos.	34
Espectroscopía IR	34
Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H , ^{13}C)	34
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	34
Difracción de rayos X	34
3.2. Pruebas de solubilidad	35
3.3. Análisis estructural del monómero m_i .	37
3.3.2. Resonancia magnética nuclear del monómero m_i .	38
3.4. Análisis Térmico del monómero m_i .	40
3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido	40
3.6. Pruebas del intermediario 4B14PhD	45

3.6.1. Análisis estructural del intermediario 4B14PhD.	45
Espectro de IR del 4B14PhD	45
Resonancia magnética nuclear del 4B14PhD.	46
3.6.2. Análisis térmico del 4B14PhD.	49
3.7. Caracterización del monómero m_j	50
3.7.1. Análisis estructural del monómero m_j	50
Espectro de IR del monómero m_j	50
Resonancia magnética nuclear del monómero m_j	51
3.8. Caracterización del monómero m_j por la Ruta 2b.	53
3.8.1. Análisis estructural del 4AcePhBz	54
Espectro de IR del 4AcePhBz	54
Resonancia magnética nuclear del 4AcePhBz.	54
3.8.2. Análisis térmico del 4AcePhBz	57
3.8.3. Análisis por DRX del 4AcePhBz	57
3.9. Análisis estructural del 4BPhAce.	59
Espectro de IR del 4BPhAce.	59
Resonancia magnética nuclear del 4BPhAce.	60
3.9.1. Análisis térmico del 4BPhAce.	62
3.9.2. Análisis de DRX del 4BPhAce.	63
3.10. Caracterización del monómero m_k.	66
3.10.1. Análisis estructural del monómero m_k	66
Resonancia magnética nuclear del m_k.	67
3.10.2. Análisis térmico del monómero m_k.	69
3.11. Caracterización del monómero m_l.	72
3.11.1. Análisis estructural del monómero m_l.	72
Espectro de IR del monómero m_l.	72
Resonancia magnética nuclear del monómero m_l.	73
3.11.2. Análisis por DRX del monómero m_l.	75
3.12. Polimerizaciones	78

3.12.1. Polimerización del monómero m_i	78
Análisis estructural del polímero m_i.	78
Espectro de IR del polímero m_i.	78
Resonancia magnética nuclear del polímero m_i-DGBAC.	79
3.12.2. Polimerización del monómero m_j	80
3.12.3. Polimerización del monómero m_k.	80
Análisis estructural del polímero m_j-DGBAC.	83
Espectro de IR del polímero m_j-DGBAC.	83
Capítulo 4	84
Conclusiones	84
4.1. Conclusiones	85
4.1.1. Conclusión general	85
4.1.2. Conclusiones particulares	85
Referencia Bibliográfica	86
Apéndice	88

Índice de figuras

Figura 1. Derivados potenciales de los monómeros m_i y m_j.	XVIII
Figura 2. Ejemplos de monómero y polímero.	2
Figura 3. Enlace uretano.	3
Figura 4. Ruta de prepolímero para la formación de poliuretanos (elastómeros).	4
Figura 5. Primeros pasos para la preparación de poliuretanos (elastómeros).	5
Figura 6. Resonancia del grupo isocianato.	5
Figura 7. Reacción primaria del isocianato	5
Figura 8. Formación del uretano.	5
Figura 9. Reacción entre el isocianato y agua.	6
Figura 10. Reacciones secundarias en la formación de poliuretanos.	6
Figura 11. Reacción entre el isocianato y una amina terciaria.	7
Figura 12. Síntesis de poliuretanos utilizando complejos de estaño.	7
Figura 13. Isocianatos más comúnmente usados en la síntesis de poliuretano como segmentos duros.	8
Figura 14. Los polioles (poliéter / poliéster) más comúnmente utilizados como segmentos blandos.	8
Figura 15. Estructura general del policarbonato.	9
Figura 16. Ejemplos de sustituyentes "R".	9
Figura 17. Policarbonato a partir de bisfenol a y fosgeno.	9

Figura 18. Rutas de síntesis para la obtención de policarbonatos.	10
Figura 19. Estructura del monómero m_i.	12
Figura 20. Sistema de reacción de síntesis del monómero m_i.	14
Figura 21. Purificación de m_i por columna cromatográfica.	15
Figura 22. Cristal de m_i.	15
Figura 23. Sistema de reacción para la obtención del m_i por la ruta 1b.	17
Figura 24. Estructura del monómero m_j.	18
Figura 25. Estructura del monómero m_k.	24
Figura 26. Estructura del monómero m_l.	27
Figura 27. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención del monómero m_i.	36
Figura 28. Espectro de FTIR del monómero m_i.	37
Figura 29. Espectro de RMN ^1H (500 MHz) del monómero m_i.	38
Figura 30. Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz) del monómero m_i.	39
Figura 31. Espectro de RMN COSY (500 MHz) del monómero m_i.	40
Figura 32. Termograma del monómero m_i.	41
Figura 33. Estructura del monocristal de m_i.	42
Figura 34. Empaquetamiento del monocristal m_i.	43
Figura 35. Arreglo de monómero m_i en estado sólido.	43
Figura 36. Mecanismo propuesto para la obtención de 4B14PhD.	44
Figura 37. Espectro de FTIR del intermediario 4B14PhD	46
Figura 38. Espectro de RMN ^1H (500 MHz) del intermediario 4B14PhD	47
Figura 39. Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz) del intermediario 4B14PhD.	48
Figura 40. Termograma del intermediario 4B14PhD.	49
Figura 41. Espectro de FTIR del monómero m_j.	50
Figura 42. Espectro de RMN ^1H (500 MHz) del monómero m_j.	51
Figura 43. Espectro de RMN ^{13}C (125MHz) del monómero m_j.	52
Figura 44. Espectro de RMN COSY (500 MHz) del monómero m_j.	53
Figura 45. Espectro de FTIR del 4AcePhBz.	54
Figura 46. Espectro de RMN ^1H (500 MHz) del compuesto 4AcePhBz.	55

Figura 47. Espectro de RMN ¹³C (125 MHz) del 4AcePhBz.	56
Figura 48. Termograma del 4AcePhBz	57
Figura 49. Monocristal 4AcePhBz	58
Figura 50. Estructura cristalina del 4AcePhBz	59
Figura 51. Empaquetamiento del 4AcePhBz.	59
Figura 52. Espectro de FTIR del 4AcePhBz.	60
Figura 53. Espectro de RMN ¹H (500 MHz) del 4BPhAce.	61
Figura 54. Espectro de RMN ¹³C (125 MHz) del 4BPhAce.	62
Figura 55. Termograma del 4BPhAce..	63
Figura 56. Monocristal del 4BPhAce..	63
Figura 57. Empaquetamiento del monocristal del 4BPhAce..	64
Figura 58. Estructura del monocristal del 4BPhAce..	64
Figura 59. Espectro de FTIR del monómero m_k.	66
Figura 60. Espectro de RMN ¹H (500 MHz) del monómero m_k.	67
Figura 61. Espectro de RMN ¹³C (125 MHz) del monómero m_k.	68
Figura 62. Termograma del monómero m_k.	69
Figura 63. Monocristal del monómero m_k.	69
Figura 64. Estructura cristalina del monómero m_k.	70
Figura 65. Empaquetamiento del monocristal m_k.	70
Figura 66. Espectro de FTIR del monómero m_i.	72
Figura 67. Espectro de RMN ¹H (500 MHz) del monómero m_i.	73
Figura 68. Espectro de RMN ¹³C (125 MHz) del monómero m_i.	74
Figura 69. Cristales del monómero m_i.	75
Figura 70. Estructura cristalina del monocristal m_i.	75
Figura 71. Empaquetamiento del monocristal m_i.	76
Figura 72. Espectro de FTIR del policondensado m_i.	78
Figura 73. Espectro de RMN ¹H (500 MHz) del poliuretano-carbonato.	79
Figura 74. Espectro de RMN ¹H (500 MHz) del poliuretano-carbonato 2.	80
Figura 75. Propuesta de la estructura del polimero de m_k-dgbac.	81

Figura 76. Polímero m_k-dgbac.	81
Figura 77. Síntesis del polímero m_l-dgbac 50-50.	82
Figura 78. Polímero m_l-dgbac.	82
Figura 79. Espectro de FTIR del polímero m_l- dgbac.	83
Figura 80. Espectro de FTIR del monómero m_i por la ruta 1b.	89
Figura 81. Espectro de FTIR del monómero m_i por la ruta 1a	89
Figura 82. Espectro de FTIR de diferentes síntesis del monómero m_i.	89
Figura 83. Termograma del monómero m_i.	89
Figura 84. Espectro de RMN¹H (500MHZ) del monómero m_i por ruta 1b.	89
Figura 85. Espectro de RMN¹³C (125MHZ) del monómero m_i por ruta 1b.	89

Índice de tablas

Tabla 1. Serie de experimentos para el monómero m_i.	13
Tabla 2. Rendimientos experimentales del monómeros m_i.	15
Tabla 3. Serie de experimentos del 4B14PhD.	16
Tabla 4. Rendimientos experimentales del 4B14PhD.	17
Tabla 5. Reactivos utilizados en la desprotección del 4B14PhD.	17
Tabla 6. Rendimiento experimental de m_i.	18
Tabla 7. Serie de experimentos para la obtención de m_j.	20
Tabla 8. Rendimientos experimentales del m_j.	20
Tabla 9. Obtención del 4AcePhBz.	21
Tabla 10. Rendimientos experimentales del 4AcePhBz.	21
Tabla 11. Reactivos utilizados para la obtención del 4AcePhBz	22
Tabla 12. Rendimientos experimentales del 4BPhAce.	23
Tabla 13. Reactivos utilizados para la obtención del monómero m_k.	25

Tabla 14. Rendimiento experimental de monómero m_k.	25
Tabla 15. Reactivos utilizados para la síntesis de m_k.	26
Tabla 16. Rendimiento experimental de monómero m_k.	26
Tabla 17. Reactivos para la obtención de m_i.	27
Tabla 18. Rendimiento experimental de monómero m_i.	28
Tabla 19. Síntesis de polimerizaciones	32
Tabla 20. Síntesis de polimerizaciones.	32
Tabla 21. Solubilidad de reactivos y producto.	35
Tabla 20. Información del espectro de rmn^1h para el monómero m_i.	39
Tabla 21. Datos de cristal y refinamiento del monómero m_i.	42
Tabla 22. Solubilidad del 4B14PhD.	45
Tabla 23. Información del espectro de RMN 1H para el intermediario para obtener m_i.	48
Tabla 24. Información del espectro de RMN 1H para el intermediario para obtener m_j.	52
Tabla 25. Información del espectro de RMN 1H para 4AcePhBz.	56
Tabla 26. Datos de cristal y refinamiento del 4AcePhBz z.	58
Tabla 27. Información del espectro de RMN 1H para 4BPhAce	61
Tabla 28. Datos de cristal y refinamiento del 4BPhAce.	65
Tabla 29. Información del espectro de RMN 1H del monómero m_k.	68
Tabla 30. Datos de cristal y refinamiento del monómero m_k.	71
Tabla 31. Información del espectro de RMN 1H del monómero m_i.	74

Índice de esquemas

Esquema. 1 ruta 1a, síntesis del monómero m_i .	12
Esquema. 2 ruta 1b, síntesis del monómero m_j .	13
Esquema. 3 ruta de síntesis 2a para la obtención de m_j .	18
Esquema. 4 ruta de síntesis 2b para la obtención de m_j .	19
Esquema. 5 síntesis para la obtención de 4AcePhBz.	21
Esquema. 6 síntesis para la obtención de 4BPhaAce.	22
Esquema. 7 ruta 3a, síntesis para la obtención del monómero m_k .	24
Esquema. 8 ruta de síntesis para la obtención del monómero m_k .	24
Esquema. 9 ruta de síntesis para la obtención del monómero m_l .	27

Esquema. 10 síntesis del poliuretano-carbonato a partir del monómero m_i.	29
Esquema. 11 síntesis del poliuretano-carbonato a partir del monómero m_j.	29
Esquema. 12 síntesis del polímero m_i-DGBAC 50-50.	31
Esquema. 13 síntesis de polimerización en masa de m_k-DGBAC.	31

Abreviaturas

%T	Porcentaje de transmitancia
4-ACPH	4-alílcarbonato fenol
Ar	Argón
ATR	Reflectancia Total Atenuada
BPO	Peróxido de benzoílo
CFA	Cloroformiato de alilo
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano

Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
g	gramos
mL	Mililitros
N ₂	Nitrógeno molecular
OH	Grupo hidroxilo
PC	Policarbonato
PU	Poliuretano
T _m	Temperatura de fusión
ppm	Partes por millón
PS	Poliestireno
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
v	Número de onda
m _i	bis (4-hidroxifenil) 1,4-fenilenodicarbamato
m _j	oxibis (etano-2,1-diil) bis ((4-hidroxifenil) carbamato)
4B14PhD	bis (4- (benciloxi) fenil) 1,4-fenilenodicarbamato
m _k	bis (4 - (((aliloxi) carbonil) oxi) fenil) 1,4-fenilenodicarbamato
m _l	oxibis (etano-2,1-diil) bis ((4 - (((aliloxi) carbonil) oxi) fenil) carbamato)
DGBAC	Dietilenglicol bisalilcarbonato
DRX	Difracción de rayos x
DSC	Colorimetría diferencial de barrido
PE	Polietileno
PP	polipropileno
PVC	Policloruro de vinilo
HCl	Ácido clorhídrico
H ₂ O	Agua
I	Iniciador

DP	Grado de polimerización
PC	Policarbonato
DMSO	Dimetilsulfoxido
Pd-C	Paladio soportado en carbono

Resumen

En este trabajo se diseñaron y se establecieron las rutas de síntesis de nuevos monómeros, como el bis(4-hidroxifenil)1,4-fenilenodicarbamato “ m_i ” y

oxibis(etano-2,1-diil)bis((4-hidroxifenil)carbamato) “ m_j ”, los cuales se caracterizan por tener grupos hidroxilo (-OH) en cada uno de los extremos, lo que los hace susceptibles de polimerizar por condensación.

El diseño de estos monómeros m_i y m_j permitieron obtener diferentes derivados tales como compuestos de bajo peso molecular, en esta investigación se obtuvieron los siguientes compuestos: bis (4-(((aliloxi)carbonil)oxi)fenil) 1,4-fenilenodicarbamato “ m_k ” y el oxibis (etano-2,1-diil) bis((4-(((aliloxi)carbonil)oxi)fenil)carbamato) “ m_i ”, es importante destacar que los compuestos mencionados son monómeros, los cuales se caracterizan por tener grupos $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ en cada uno de los extremos, lo cual pueden polimerizar adición.

Se realizó la polimerización de los 4 monómeros obtenidos, dando como resultado polímeros lineales y reticulados.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar monómeros con grupos uretano y grupos extremos polimerizables.

Objetivos particulares

Determinar las condiciones de síntesis de nuevos monómeros del tipo: **HO-A-OH**, **HO-B-OH** y sus derivados.

Caracterizar el monómero m_i y m_j y sus derivados por métodos espectroscópicos (FTIR, RMN), Termogravimétrico (DSC).

Determinar las condiciones de formación del monocristal.

Caracterizar por DRX los monocristales de los monómeros obtenidos.

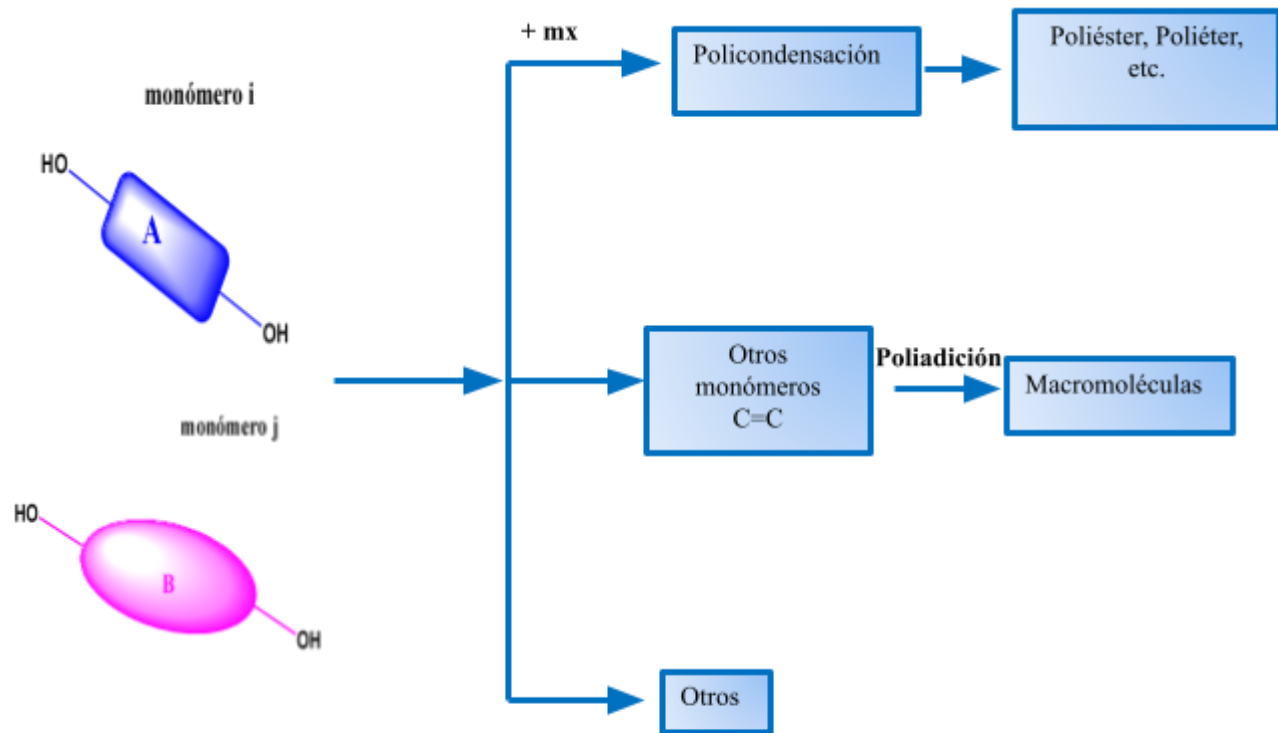
Probar la polimerizabilidad del monómero m_i y m_j sintetizado por policondensación.

Probar la polimerizabilidad del monómero m_k y m_l sintetizado por poliadición.

Caracterizar el polímero sintetizado por métodos espectroscópicos (FTIR, RMN)

Hipótesis de investigación

Se propone que los monómeros m_i y m_j con dos grupos extremos OH podrían reaccionar con dietilenglicol biscloroformiato para formar nuevos materiales de bajo y alto pesos molecular. Pero también podrían modificarse químicamente para obtener derivados de bajo peso molecular (m_k , m_l).



Donde:

Capítulo 1

Antecedentes

1.1.Introducción

En la actualidad, los polímeros no sólo han sido utilizados como materiales a gran escala a niveles industriales, sino también se les ha dado una gran aplicación en campos de alta especialidad tecnológica, por ejemplo, en la nanotecnología, óptica y biomateriales. La importancia de los polímeros reside especialmente en la variedad de aplicaciones que el ser humano le puede dar a estos compuestos. Así, los polímeros están presentes en muchos de los alimentos o materias primas que consumimos, también en los textiles, en materiales utilizados para la construcción, materiales cotidianos como productos desechables (poliestireno), envases de bebidas (polietileno y polietilén tereftalato), tecnología médica: válvulas de corazón (poliuretano), fibras ópticas (policarbonato), y en una gran diversidad de productos químicos.

Los polímeros se pueden separar en homopolímeros, compuestos de una sola unidad repetitiva de monómero y copolímeros, compuestos de diferentes unidades de monómeros.

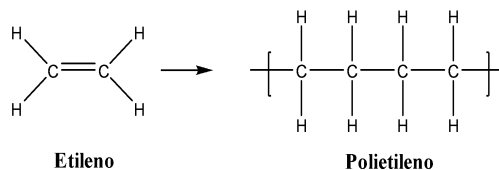


Figura 2. Ejemplos de monómero y polímero.

Algunos polímeros son de origen natural, como la celulosa, seda y proteínas, y otros son de origen sintético, como el nylon, poliestireno y polietileno ^[1]. Los polímeros se clasifican en dos grandes grupos: termorrígidos y termoplásticos ^[2]. Los polímeros termoplásticos, conocidos comúnmente como plásticos, son polímeros lineales o ramificados, que funden cuando se eleva su temperatura y fluyen como líquidos viscosos. Estos polímeros pueden ser moldeados en, prácticamente, cualquier forma usando procesos como moldeo por inyección y extrusión. Dentro de los termoplásticos se encuentran las poliolefinas (polietileno (PE) y polipropileno (PP)), el poliestireno (PS) y el policloruro de vinilo (PVC) entre otros. En tanto que, los polímeros termorrígidos son, normalmente, materiales rígidos con cadenas poliméricas entrecruzadas, por lo cual su movimiento es limitado. Al elevarse su temperatura no se funden sólo se degradan ^[3].

Los polímeros sintéticos se producen mediante un proceso denominado polimerización. En este proceso se produce la reacción de monómeros que pasan a formar parte de una larga cadena macromolecular ^[4-6]. Existen dos tipos de polimerización: de adición o crecimiento de cadena y de condensación o crecimiento por pasos. Se dice que una polimerización es por adición, si la molécula entera de monómero pasa a formar parte del polímero, por lo que no se forman subproductos. Por otro lado, llamamos polimerización por condensación, si parte de la molécula de monómero se pierde cuando el monómero pasa a formar parte del polímero, aparecen subproductos de la reacción en forma de moléculas sencillas (H₂O, o HCl, generalmente) ^[7-9].

1.2. Poliuretanos

El descubrimiento del poliuretano fue realizado por Otto Bayer y sus colaboradores de I.G. Farbenindustrie en Leverkusen, Alemania en 1937. Esto siguió como una respuesta competitiva al trabajo de Caruthers de Du Point, EE. UU., sobre las poliamidas o nylons ^[10]. Los poliuretanos (PU) son una amplia clase de polímeros que tienen el enlace uretano como característica común.

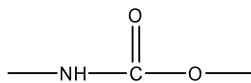


Figura 3. Enlace uretano.

1.2.1. Síntesis de poliuretano

Los poliuretanos se sintetizan generalmente a partir de la reacción de polioles y diisocianatos, por lo que sus propiedades pueden modificarse con la ayuda de las diversas estructuras de los monómeros involucrados en el proceso de polimerización. Debido a la fácil variación de estos dos componentes, los poliuretanos se adaptaron fácilmente para aplicaciones diversificadas que van desde espumas flexibles para colchones de cama y asientos de automóviles, hasta espumas rígidas para aislamiento térmico, recubrimientos resistentes a los rasguños y la corrosión, fibras de elastómero para textiles y componentes de adhesivos y selladores ^[11-13]. En el caso de la industria médica se encuentra en etapa de desarrollo se destacan su uso en la fabricación de parches, apósitos, catéteres y

El método de un paso de preparación de poliuretano se representa esquemáticamente en la Figura 5. En este método, la polimerización se lleva a cabo mezclando simultáneamente el polioliol, el diisocianato y el extensor de cadena (en presencia de catalizador).

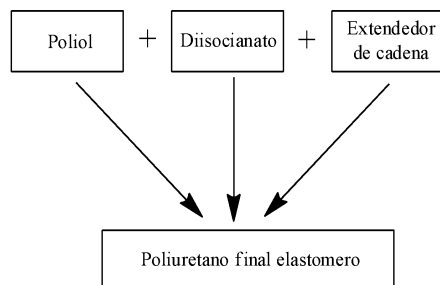


Figura 5. Primeros pasos para la preparación de poliuretanos (elastómeros).

1.2.4. Química del isocianato

La química involucrada en la síntesis de poliuretano se centra en el grupo isocianato. El grupo isocianato tiene varias estructuras de resonancia [18]:

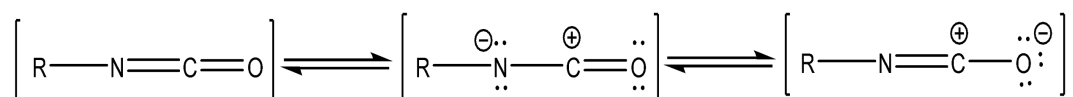


Figura 6. Resonancia del grupo isocianato.

Debido a la existencia de estructuras múltiples, son posibles varias clases de reacción que involucren al grupo isocianato. La reacción primaria es una reacción de inserción que se produce mediante un ataque nucleófilo en el átomo de carbono en el grupo isocianato, como se muestra en la en la Figura 7 para la reacción de un alcohol con un isocianato.

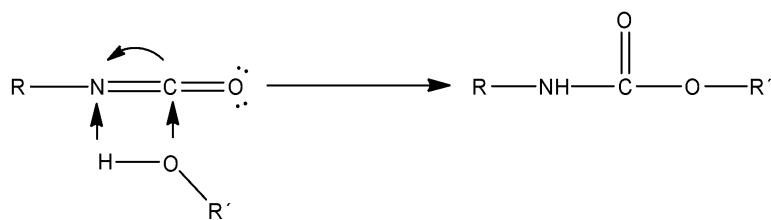


Figura 7. Reacción primaria del isocianato

El producto de esta reacción es un enlace éster de carbamato, que se conoce más comúnmente como enlace uretano. Los isocianatos también pueden reaccionar con las aminas de manera similar para formar enlaces urea:

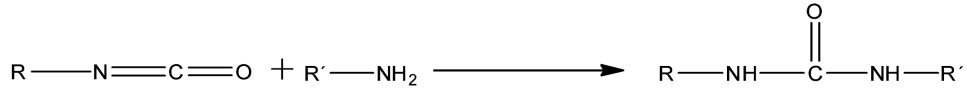


Figura 8. Formación del uretano.

La reacción del agua con un isocianato es un caso especial de reacción alcohol / isocianato. A veces, el agua es un componente de reacción deseable, como en la producción de espumas, ya que produce dióxido de carbono como producto de reacción.

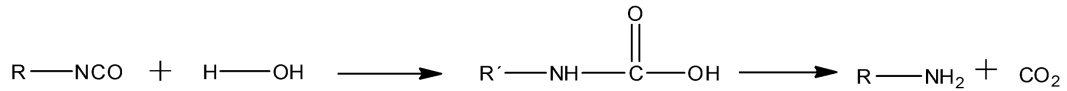


Figura 9. Reacción entre el isocianato y agua.

La amina reacciona rápidamente con isocianato adicional para formar un enlace urea. Las reacciones secundarias indeseables en la síntesis de poliuretanos incluyen tanto las reacciones de inserción como la formación de oligómeros y, en menor medida, la formación de carbodiimidas. Tanto el enlace uretano como la urea son capaces de ataques nucleofílicos en el isocianato, particularmente a temperaturas elevadas. Los productos de estas reacciones son llamados alofanatos y biurets respectivamente.

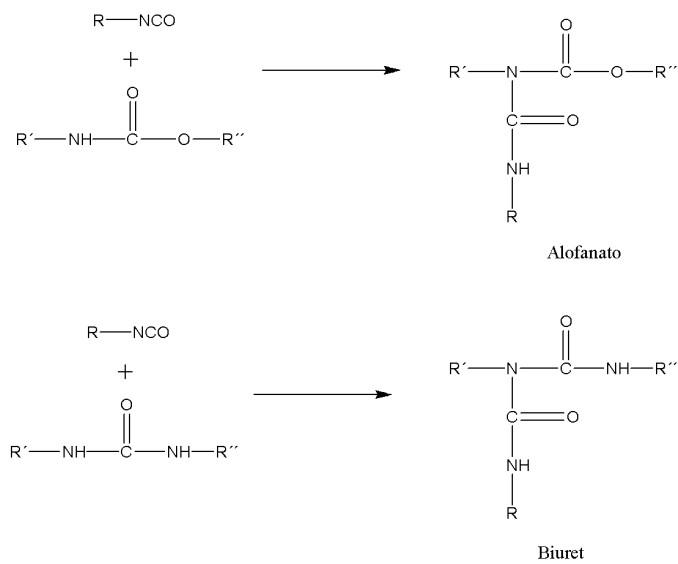


Figura 10. Reacciones secundarias en la formación de poliuretanos.

La dirección y el tipo de reacción de uretano se rigen por el catalizador utilizado y las condiciones de reacción. Las aminas terciarias y los compuestos de alquil estaño son los catalizadores más comúnmente utilizados. Las aminas terciarias catalizan tanto la reacción del hidroxilisocianato como la reacción del agua-isocianato. Los catalizadores de alquil estaño, por otro lado, son específicos hacia la reacción de hidroxilo-isocianato en su actividad catalítica. Los catalizadores de estaño son más efectivos que las aminas para producir elastómeros de poliuretano.

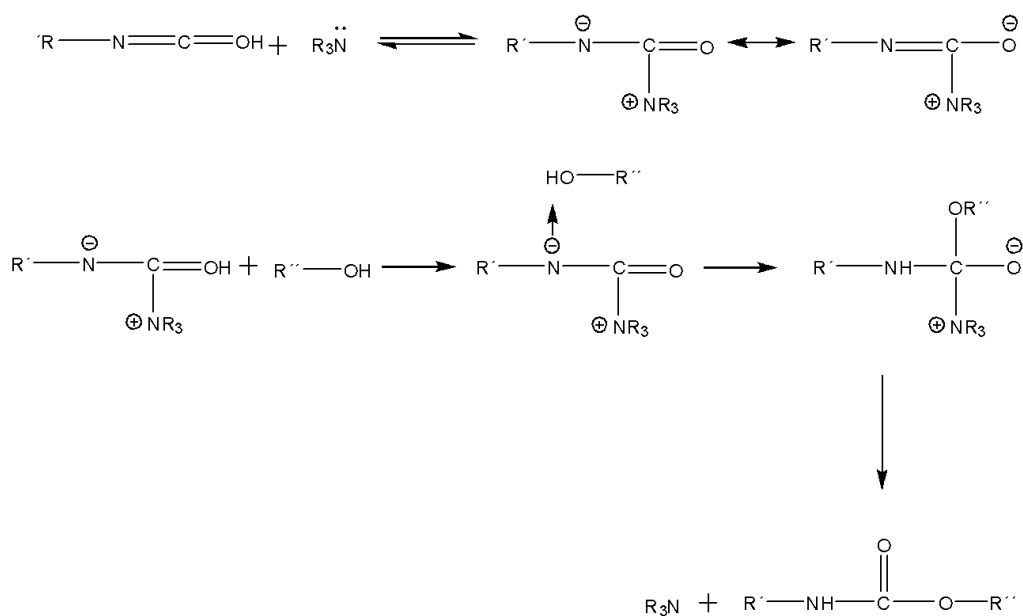


Figura 11. Reacción entre el isocianato y una amina terciaria.

Los compuestos de estaño divalentes actúan catalíticamente al coordinar primero el grupo hidroxilo y luego el grupo isocianato. Si bien no se conoce el mecanismo exacto, se ha propuesto el siguiente mecanismo

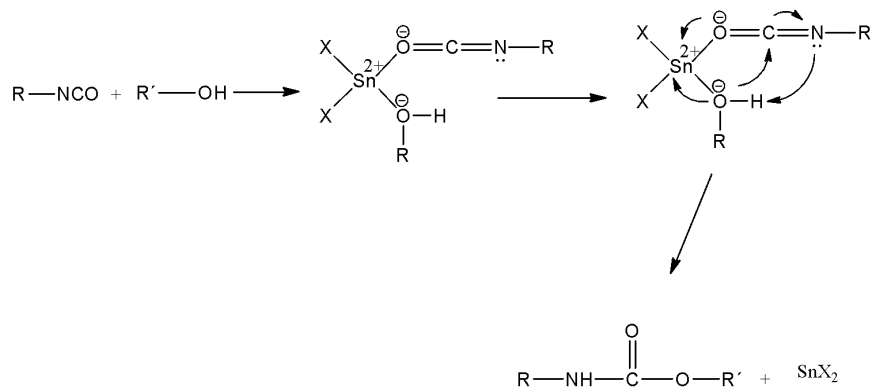


Figura 12. Síntesis de poliuretanos utilizando complejos de estaño.

Los poliuretanos pueden presentar segmentos flexibles como segmentos duros. El segmento duro (rígido) consiste en una cadena de diisocianato extendida con un diol o diamina de bajo peso molecular. El segmento blando (flexible) es un macroglicol de cadena larga. Los materiales comunes utilizados en la síntesis de poliuretano se describen a continuación.

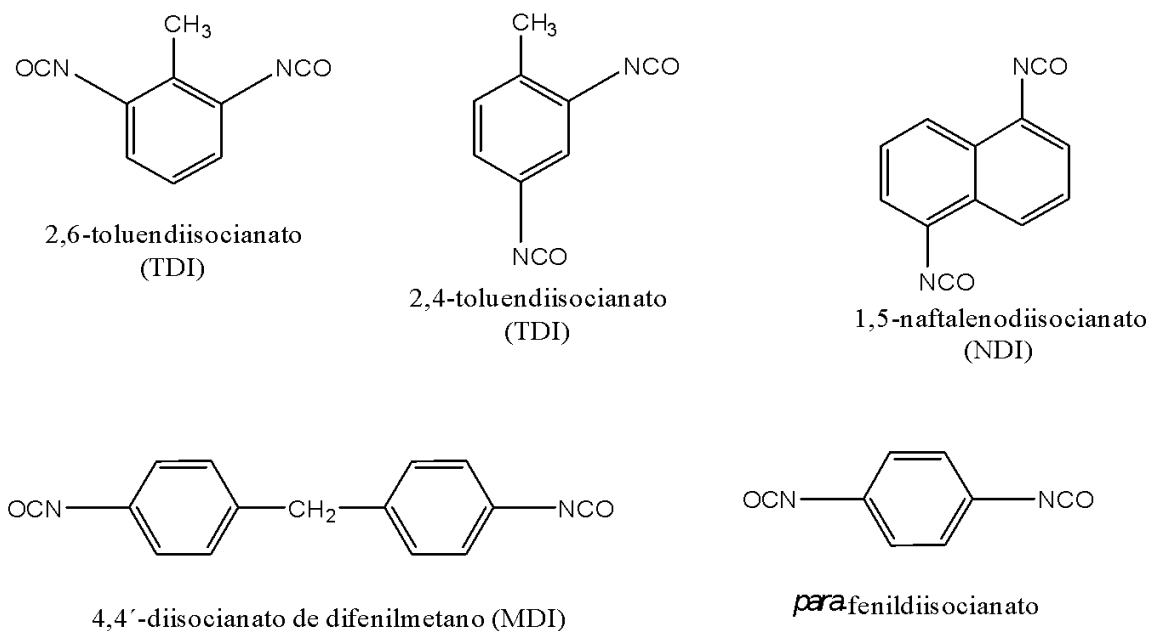


Figura 13. isocianatos más comúnmente usados en la síntesis de poliuretano como segmentos duros.

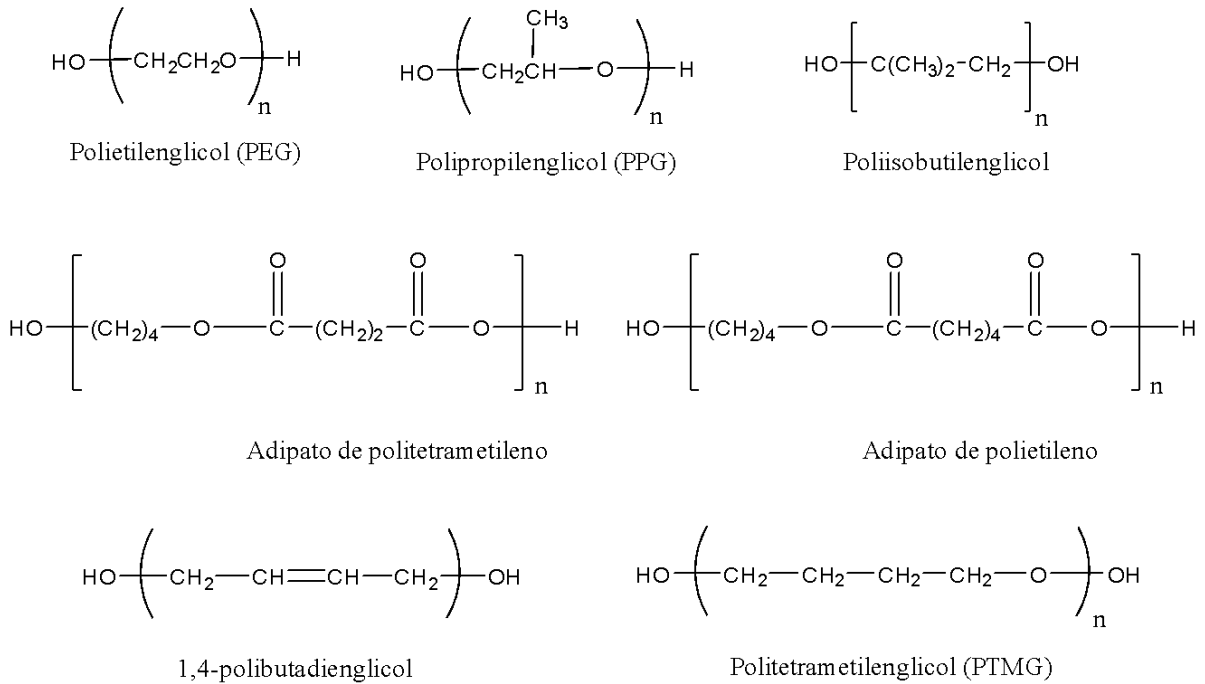


Figura 14. Los polioles (poliéter / poliéster) más comúnmente utilizados como segmentos blandos.

1.3. Policarbonatos

El policarbonato toma su nombre de los grupos carbonato en su cadena principal que forma parte de su unidad monomérica, a continuación, se muestra la estructura general de este tipo de polímero^[19-21]:

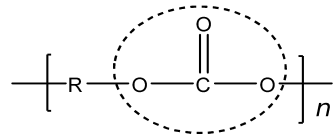


Figura 15. Estructura general del policarbonato.

Donde el sustituyente R definirá el tipo de PC, entre los que podemos encontrar alifáticos, aril-alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos.

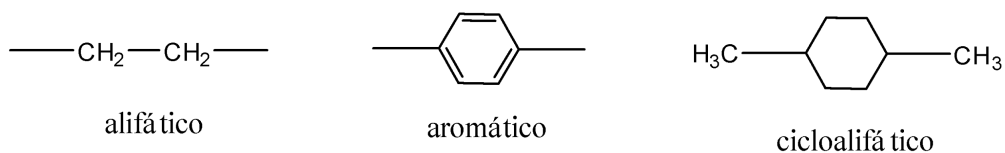


Figura 16. Ejemplos de sustituyentes "R".

1.3.1. Síntesis del policarbonato.

El policarbonato es el resultado de la reacción entre derivados del ácido carbónico y el Bisfenol A ^[22-24], se ha llamado policarbonato de bisfenol A, porque se elabora a partir de bisfenol A y fosgeno.

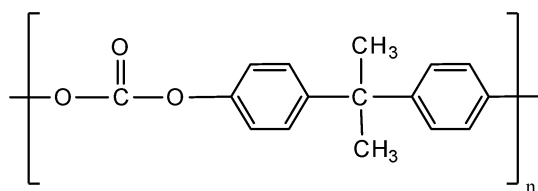


Figura 17. Policarbonato a partir de bisfenol A y fosgeno.

Otra manera de obtención de policarbonatos es partiendo de otros compuestos como se muestra en la tabla siguiente:

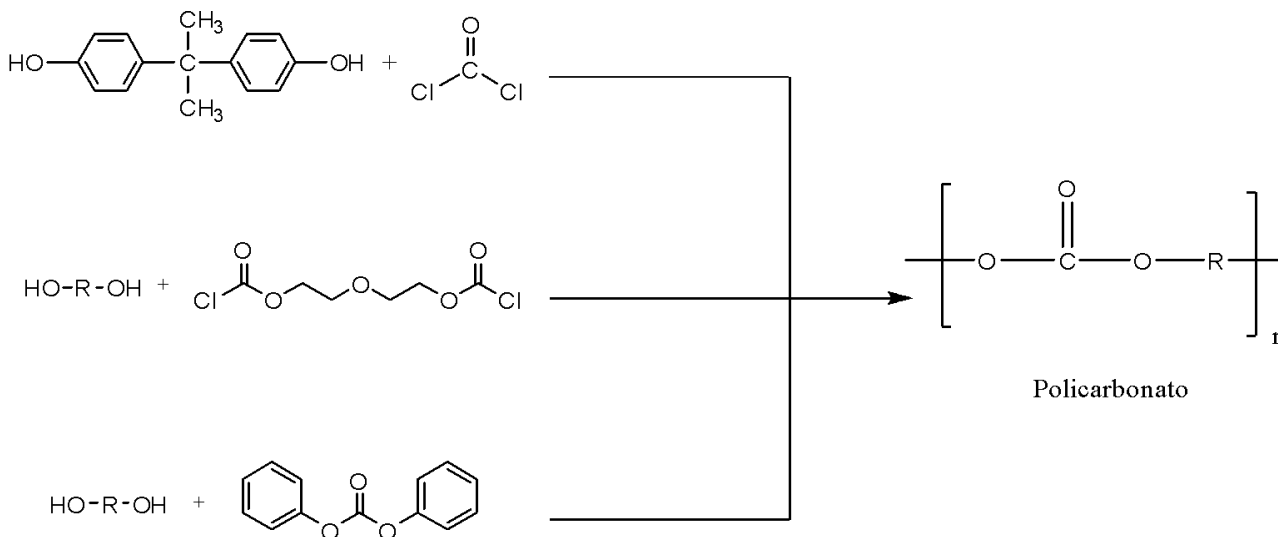


Figura 18. Rutas de síntesis para la obtención de policarbonatos.

La resina de policarbonato es un plástico, usado en la fabricación de discos compactos, en ventanas inastillables, lentes livianos para anteojos, focos de autos, placas resistentes al impacto, entre otros. Su forma comercial es un producto granulado de grano uniforme, color natural transparente, incoloro hasta ligeramente amarillo y asimismo puede colorearse fácilmente. Este polímero pertenece al grupo de los termoplásticos, en la rama de la ingeniería estructural se ha tornado muy solicitado por su transparencia como el vidrio y su buena resistencia al impacto entre otras características más.

La importancia de este tipo de polímeros radica en la amplia gama de aplicaciones que tienen, es por ello la importancia de sintetizar monómeros que contengan grupos uretano-carbonato que permitan obtener polímeros con propiedades tanto del uretano como del carbonato, se espera que con este tipo de monómeros se obtengan polímeros que presenten un segmento rígido y un segmento flexible

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales de la síntesis de todos los compuestos preparados en esta tesis. Se presentan las reacciones generales, así como las tablas de condiciones de reacción. Cuando fue necesario se trabajaron varias rutas de síntesis para el compuesto a sintetizar, estas rutas se probaron en el laboratorio.

A cada reacción de los nuevos compuestos obtenidos se le realizaron repetidas síntesis para determinar su reproducibilidad e incrementar la cantidad de producto. Cuando fue necesario

se probaron diversos métodos de purificación con el fin de obtener compuestos con purezas mayores al 90 %. Al compuesto puro se caracterizó para verificar su composición química y propiedades químicas por diferentes análisis; prueba de solubilidad, IR, RMN (^1H , ^{13}C , COSY), DSC, y DRX de monocristal.

2.1. Síntesis del monómero bis (4-hidroxifenil) 1,4-fenilendicarbamato (m_1)

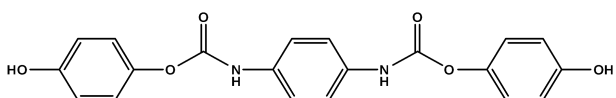
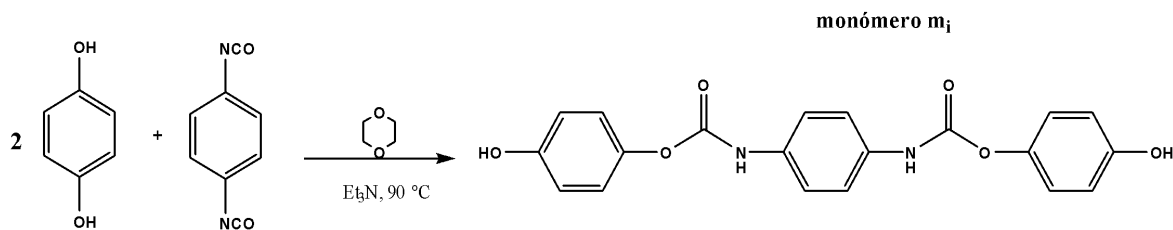
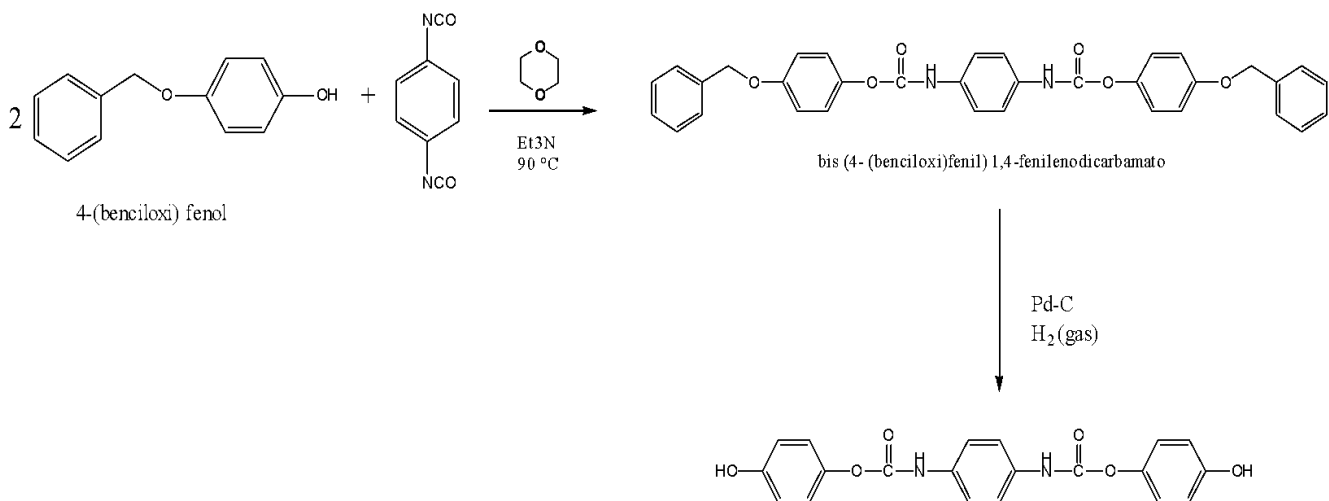


Figura 19. Estructura del monómero m_1 .

El compuesto m_1 se preparó por dos rutas de síntesis (ver Esquema 1 y 2). Posteriormente se describe el procedimiento experimental de cada una de las rutas.



Esquema. 1 Ruta 1a, síntesis del monómero m_1 .



Esquema. 2 Ruta 1b, síntesis del monómero m_1 .

2.1.2. Síntesis del monómero m_i (Ruta 1a)

La reacción de síntesis del monómero m_i se realizó bajo un flujo continuo de Argón, utilizando los reactivos y las cantidades mostradas en la tabla 1 en dioxano por un tiempo aproximado de 6 horas (para el caso de las síntesis donde se utilizó trietilamina) y 12 horas (cuando no se utilizó trietilamina) con agitación constante y a una temperatura de 90 °C. Es importante mencionar que los reactivos utilizados son grado reactivo y no se someten a ningún proceso de purificación. Solo se ha purificado el dioxano previamente para asegurar que se encuentre anhidro.

Tabla 1. Serie de experimentos para el monómero m_i (ruta 1a).

Síntesis	Hidroquinona		1,4-diisocianato de benceno		Trietilamina			Dioxano
	g	mol 1×10^3	g	mol 1×10^3	g	mol 1×10^3	mL	mL
1	0.075	0.688	0.054	0.340	-	-	-	5
2	0.158	1.435	0.114	0.717	-	-	-	5
3	0.316	2.860	0.222	1.434	0.145	1.434	0.207	5
4	0.316	2.860	0.222	1.434	0.145	1.434	0.207	5
5	0.158	1.435	0.114	7.176	0.072	0.717	0.103	5
6	0.316	2.860	0.222	1.434	0.145	1.434	0.207	5
7	0.316	2.860	0.222	1.434	0.145	1.434	0.207	5

Se pesaron los reactivos y el material a utilizar se secó previamente a una temperatura de 40 °C, en un inicio se agrega una bala de agitación, el sistema de reacción es montado utilizando grasa silicona para sellar las conexiones entre los materiales. Una vez teniendo el sistema de reacción se hace pasar un flujo constante de Argón durante unos minutos el cual se incrementa para poder añadirlos los reactivos al reactor. Primero se añaden 5 mL de dioxano destilado y posteriormente hidroquinona y trietilamina, por último, se adiciona el 1,4-diisocianato de benceno, la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 80-90 °C con agitación constante. Después de unos minutos se observó que el medio de reacción adquiere un color blanco y así se mantuvo durante todo el tiempo de reacción.



Una vez concluido el tiempo de reacción se realizó la purificación del crudo obtenido.

Purificación del monómero m_1 .

Se inició la purificación del crudo obtenido llevando a cabo la destilación del dioxano restante, en seguida se realizaron lavados con agua para eliminar el exceso de hidroquinona y posteriormente se realizó un proceso de liofilización para que posteriormente, el producto obtenido se llevó a cromatografía en columna, el procedimiento se describe a continuación.

Al crudo de reacción se le hizo una cromatoplaaca y se comparó con una cromatoplaaca de hidroquinona. Para esta cromatografía en placa fina, se usan cromatoplaacas de gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil se usó un sistema de elución de acetato de etilo: hexano (60/40). Se observó que aun presentaba restos de hidroquinona por lo que se procedió a realizar la purificación de la mezcla por cromatografía en columna. La primera fracción no presentaba compuesto alguno, la segunda fracción contiene el monómero uretano de nuestro interés (m_1).



Una vez que se obtuvo el monómero puro se procedió a secar en la estufa a 40 °C durante 24 horas, para posteriormente realizar la caracterización correspondiente.

Tabla 2. Rendimientos experimentales del monómero m_i (ruta 1a).

Síntesis	Producto crudo	Rendimiento experimental	Producto puro	Rendimiento experimental
	g	%	g	%
1	0.098	81.6	0.043	35.80
2	0.220	88.0	0.071	28.60
3	0.442	88.4	0.179	35.96
4	0.454	90.9	0.189	37.86
5	0.210	84.0	0.114	45.96
6	0.460	92.0	0.230	46.02
7	0.460	85.7	0.223	44.62

Una vez realizada la caracterización se corroboró por técnicas de espectroscópicas RMN (^1H , ^{13}C , COSY), IR y por DSC que se tenía el monómero m_i , se procedió a obtener el monocristal, la cristalización se llevó en una solución de etanol.



Posteriormente se realizaron ajustes a la síntesis de obtención del monómero, donde ya no fue necesario realizar el proceso de liofilización al crudo de reacción, es decir, una vez que se concluye el tiempo de reacción el crudo se lleva a purificar por columna cromatográfica.

Para la obtención de este mismo monómero m_i se realizó otra ruta de síntesis (ruta 1b) como se mostró en el Esquema 2, a continuación, se describe.

2.1.3. Síntesis del monómero m_i (Ruta 1b).

Síntesis del intermediario bis (4- (benciloxi) fenil) 1,4-fenilenodicarbamato (4B14PhD)

Para obtener el monómero m_i por la ruta 1b, primero se obtiene el intermediario, para ello se llevó a cabo la reacción bajo un flujo continuo de Argón, utilizando los reactivos y las cantidades mostradas en la Tabla 3 en dioxano anhidro por un tiempo aproximado de 6 horas con agitación constante y a una temperatura de 90 °C. En este caso se realizó la destilación del dioxano y de la piridina para asegurar que se encuentre anhidro como ya se mencionó en la ruta de síntesis 1a.

Tabla 3. Serie de experimentos del 4B14PhD.

Síntesis	4-benciloxifenol		1,4-diisocianato de benceno		Bicarbonato de sodio		Piridina		
	g	mol 1×10^3	g	mol 1×10^4	g	mol 1×10^4	g	mol 1×10^4	mL
1	0.214	1.060	0.086	5.340	0.044	5.340	-	-	-
2	0.214	1.060	0.086	5.340	-	-	0.042	5.340	0.043
3	0.428	2.130	0.171	0.106	0.008	0.106	-	-	-
4	0.856	4.270	0.341	0.213	0.178	0.213	-	-	-

El crudo de reacción se le hizo una cromatoplaque y se comparó con una cromatoplaque de 4-benciloxifenol. Para esta cromatografía en placa fina, se usan cromatoplaques de gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil se usó un sistema de elución de acetato de etilo: hexano (20/80). Se observó que aun presentaba restos de 4-benciloxi fenol por lo que se purifico por cromatográfica columna.

Una vez que se obtuvo el monómero purificado se procedió a secar en la estufa a 40 °C durante 24 horas, para posteriormente realizar las pruebas de caracterización correspondientes.

Tabla 4. Rendimientos experimentales del 4B14PhD.

Síntesis	Producto crudo	Rendimiento experimental	Producto puro	Rendimiento experimental
	g	%	g	%
1	0.2832	94.40	0.2618	87.26
2	0.2732	91.06	0.2581	86.03

3	0.5722	96.64	0.4421	74.40
4	0.9921	83.36	0.8214	69.01

En la caracterización por RMN (^1H , ^{13}C), IR y DSC se corroboró que se tenía el intermediario, así que se procedió a realizar la hidrólisis del compuesto.

Para la desprotección se agregó el intermediario en un matraz de bola de una boca, disolviendo el compuesto en acetato de etilo, una vez disuelto se agrega el Pd-C, 5 wt % en un 40 % y unas gotas de ácido acético. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente con agitación continua en presencia de una atmósfera de H_2 .

Tabla 5. Reactivos utilizados en la desprotección del 4B14PhD.

Síntesis	4B14PhD		5 % Pd-C		Acetato de etilo
	g	mol 1×10^4	g	mol 1×10^4	mL
1	0.100	1.78	0.118	2.10	10
2	0.260	4.63	0.306	5.47	10



Finalizada la reacción se procedió a recuperar el compuesto, para ello se filtró el crudo de reacción a vacío y posteriormente se evaporó el disolvente para obtener el **m_i**. El compuesto se secó en la estufa a 40 °C por 24 horas, para posteriormente realizar la caracterización correspondiente.

Tabla 6. Rendimiento experimental de m_i.

Síntesis	Producto puro	Rendimiento experimental
	g	%
1	0.020	32.20
2	0.054	31.80

2.2. Síntesis para la obtención del monómero oxibis (etano-2,1-diil) bis ((4-hidroxifenil) carbamato) (**m_j**)

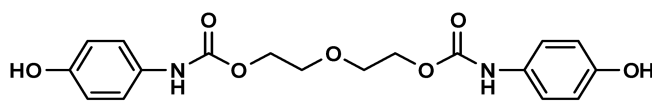
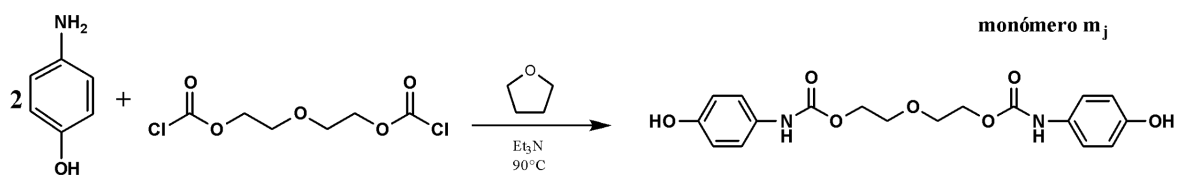
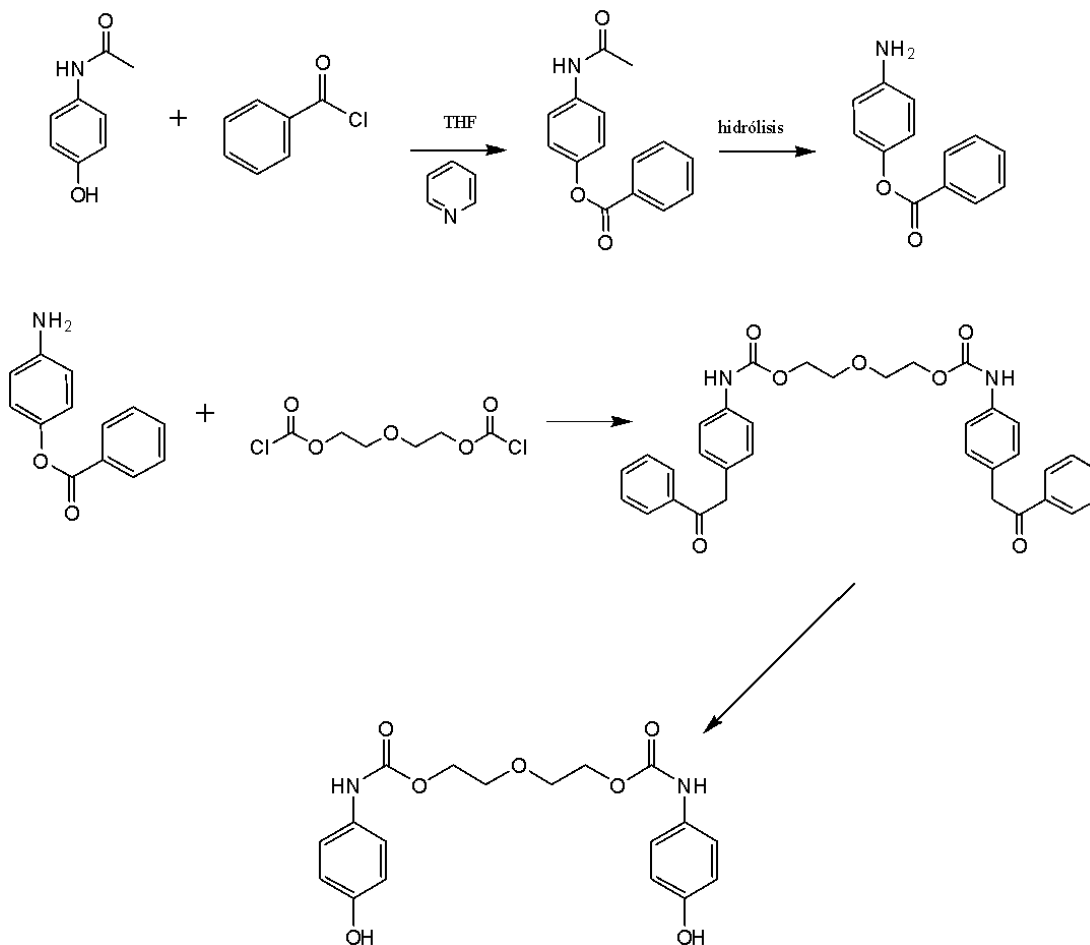


Figura 24. Estructura del monómero **m_j**.

El compuesto **m_j** se preparó por dos rutas de síntesis (ver esquema 3 y 4), en los esquemas 3 y 4 se muestran estas rutas probadas en el laboratorio. Posteriormente se describe el procedimiento experimental de cada una de las rutas.



Esquema. 3 Ruta de síntesis 2a para la obtención de m_j .



Esquema. 4 Ruta de síntesis 2b para la obtención de m_j .

2.2.1. Síntesis del monómero m_j (Ruta 2a).

La reacción de síntesis de m_j se llevó a cabo en un matraz de 50 mL de una boca previamente seco, utilizando los reactivos y las cantidades mostradas en la Tabla 7, se agregó el 4-aminofenol y tetrahidrofurano como disolvente, se adicionaron unas gotas de trietilamina, la reacción se puso en agitación constante al transcurrir 20 minutos el matraz de reacción se colocó en un baño de agua fría para enseguida adicionar el

dietilbiscloroformiato, una vez adicionado se deja el matraz 10 minutos más en agua fría para posteriormente quitar el baño y la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por 3 horas.

Tabla 7. Serie de experimentos para la obtención de m_j .

Síntesis	4-aminofenol		Dietilenglicol bis cloroformiato			Trietilamina			THF
	g	mol 1×10^3	g	mol 1×10^3	mL	g	mol 1×10^3	mL	mL
1	0.472	4.32	0.5	2.16	0.434	0.218	2.16	0.311	10
2	0.472	4.32	0.5	2.16	0.434	0.218	2.16	0.311	10
3	0.944	8.65	1.0	4.32	0.860	0.437	4.32	0.624	10
4	0.944	8.65	1.0	4.32	0.860	0.437	4.32	0.624	10

Finalizada la reacción, el crudo se purificó por cromatográfica en columna, utilizando un sistema de elución de acetato de etilo/hexano en una relación 50:50. Una vez que se obtuvo el monómero purificado se procedió a secar en la estufa a 40 °C durante 24 horas, para realizar la caracterización por espectroscopia de IR, RMN (^1H y ^{13}C) y DSC.

Tabla 8. Rendimientos experimentales del m_j .

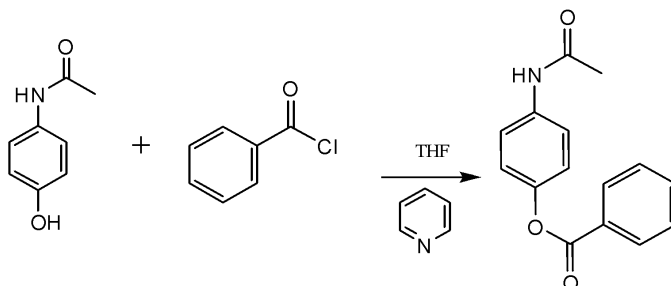
Síntesis	Producto crudo	Rendimiento experimental	Producto puro	Rendimiento experimental
	g	%	g	%
1	0.772	94.95	0.582	71.55
2	0.764	93.92	0.678	83.44
3	1.428	89.25	1.219	76.82
4	1.452	90.71	1.260	78.76

2.2.2. Síntesis del monómero m_j (Ruta 2b)

En el caso de esta ruta de síntesis consiste en una serie de pasos, para la obtención del monómero m_j se divide en etapas: i) Protección del grupo OH, ii) reducción para obtener la amina, iii) formación del monómero uretano y iv) desprotección para obtener el hidroxiouretano. Para el caso de la protección del grupo OH se realizaron dos rutas de síntesis de protección (ver Esquema 5 y 6).

Reacción de protección del grupo OH utilizando cloruro de benzoílo.

La reacción se llevó a cabo de la siguiente manera: en un matraz de 100 mL de dos bocas previamente seco se añadió 4-acetamidofenol y THF anhidro para solubilizar, se puso en agitación continua, cuando estuvo completamente disuelta se agregó piridina destilada o bicarbonato de sodio y se dejó en agitación continua por 40 minutos, al transcurrir ese tiempo se colocó el matraz del medio de reacción en un baño con hielo y se agregó gota a gota el cloruro de benzoílo y la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por 2 horas, las cantidades utilizadas se muestran en la Tabla 9.



Esquema. 5 Síntesis para la obtención de 4AcePhBz.

Tabla 9. Obtención del 4AcePhBz.

Síntesis	4-acetamidofenol		Cloruro de benzoílo			Piridina			Bicarbonato de sodio		THF
	g	mol 1×10^3	g	mol 1×10^3	mL	g	mol 1×10^3	mL	G	mol 1×10^3	mL
1	1.0	6.615	0.975	6.93	0.806	0.548	6.93	0.558	-	-	10
2	1.0	6.615	0.975	6.93	0.806	-	-	-	0.582	6.931	10
3	0.9	5.950	0.878	6.23	0.725	0.493	6.23	0.502			10
4	1.0	6.615	0.975	6.93	0.806	-	-	-	0.582	6.931	10

Se llevó a cabo la purificación del crudo de reacción se realizó por cromatográfica en columna con un sistema de elución acetato de etilo/hexano 60:40 y posteriormente se analizó el producto por RMN (^1H y ^{13}C), IR y DSC.

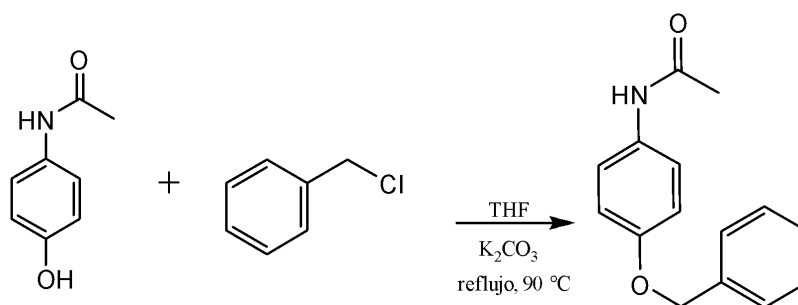
Tabla 10. Rendimientos experimentales del 4AcePhBz.

Síntesis	Producto crudo	Rendimiento experimental	Producto puro	Rendimiento experimental
	g	%	g	%
1	1.352	76.81	1.093	62.45
2	1.332	75.65	1.191	67.67
3	1.021	64.12	0.997	62.40
4	1.492	84.70	1.391	79.32

Se obtuvo el monocristal el cual se caracterización por DRX de monocristal.

Reacción de protección del grupo OH utilizando cloruro de bencilo.

En un matraz de dos bocas previamente seco se agrega DMF (destilado), en seguida se adiciona el 4-amidofenol una vez que se solubiliza se agrega el carbonato de potasio con agitación constante. La solución es heterogénea, la reacción se lleva a cabo a reflujo en atmósfera inerte, cuando alcanza los 90°C se adiciona el cloruro de bencilo, El tiempo de reacción fue de 24 horas.



Esquema. 6 Síntesis para la obtención de 4BPhAce.

Una vez finalizada la reacción se procedió a recuperar el compuesto, se preparó una solución acida. El crudo de reacción se traspasó a un vaso Erlenmeyer en el cual se adiciono unas gotas de la solución acida y se puso en agitación, se midió el pH=8, en seguida se agregó agua, se observaron 2 fases el compuesto esperado se encontró en la parte superior (polvo muy fino y poroso color café claro) en la parte inferior se esperaba que fuese DMF y la sal de K₂CO₃. Para finalizar el compuesto se filtró utilizando un Kitasato y al solido se le realizaron varios lavados con agua con el fin de eliminar restos de DMF y K₂CO₃.

Posteriormente se filtró al vacío, como se observa coloración en el crudo se procedió a disolver el crudo de reacción en acetona y se filtró utilizando carbón activado, y en seguida se evaporo. El secado de la muestra se realizó en vacío.

Tabla 11. Reactivos utilizados para la obtención del 4BPhAce.

Síntesis	4-acetamidofenol		Cloruro de bencilo			Carbonato de potasio		Tetrahidrofurano
	g	mol 1 X 10 ³	g	mol 1 X 10 ³	mL	g	mol 1 X 10 ³	mL
1	1	6.615	0.975	6.93	0.806	-	-	10
2	1	6.615	0.975	6.93	0.806	0.582	6.931	10

Una vez finalizada la reacción el crudo se purificó por columna cromatográfica con un sistema de elución acetato de etilo/hexano 40:60 y posteriormente se analizó el producto por RMN (¹H y ¹³C), IR y DSC.

Tabla 12. Rendimientos experimentales del 4BPhAce.

Síntesis	Producto crudo	Rendimiento experimental	Producto puro	Rendimiento experimental
	g	%	g	%
1	1.245	78.00	0.681	42.66
2	1.401	87.70	1.200	75.18

Se obtuvo el monocristal el cual se caracterizó por DRX. Una vez que se confirmó que se obtuvo el producto deseado se procedió a realizar la desprotección del grupo amida. Para la realización de desprotección se probaron varias alternativas, desde reacciones de desprotección ácidas y básicas, hasta el uso de Pd-C. En seguida se describe la de paladio.

Desprotección de los ácidos por hidrólisis con 5 % Pd-C.

En seguida se describe el proceso experimental para la obtención del compuesto 4-aminofenil benzoato. En un matraz de 50 mL seco, de tres bocas se adicionó dioxano anhidro, posteriormente se agregó 4-acetamidofenil benzoato. Finalmente se adicionó Pd-C, 5 %. La mezcla de reacción se dejó a temperatura ambiente y agitación continua, con atmósfera de H₂ (gas).

Recuperación del crudo de reacción

El crudo de reacción se filtra a vacío y a temperatura ambiente, con papel filtro Whatman No 2, para eliminar el Pd-C, se realizan tres lavados de acetona. Posteriormente la solución filtrada se evapora y el sólido obtenido se seca en la estufa a una temperatura de 40 °C.

El compuesto que se obtiene es el mismo del que se parte, no se logra la hidrólisis de la acetamida.

El esquema 4 de ruta de síntesis 3b no se logró obtener el monómero m_j , solo se llegó hasta este paso debido a que no se logró realizar la hidrólisis para ninguno de los dos compuestos de protección, se siguen realizando experimentos.

Una vez que se caracterizó, tanto al monómero m_i y m_j se procedió a realizar otra serie de síntesis para obtener compuestos derivados de estos monómeros, a continuación, se describe su obtención:

2.3. Síntesis del monómero bis (4-(((aliloxi) carbonil) oxi) fenil) 1,4-fenilenodicarbamato (m_k)

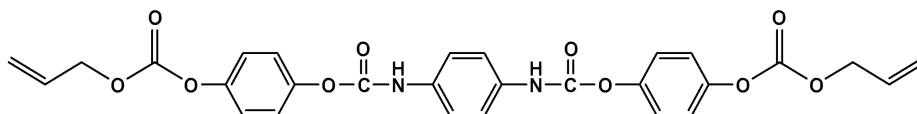
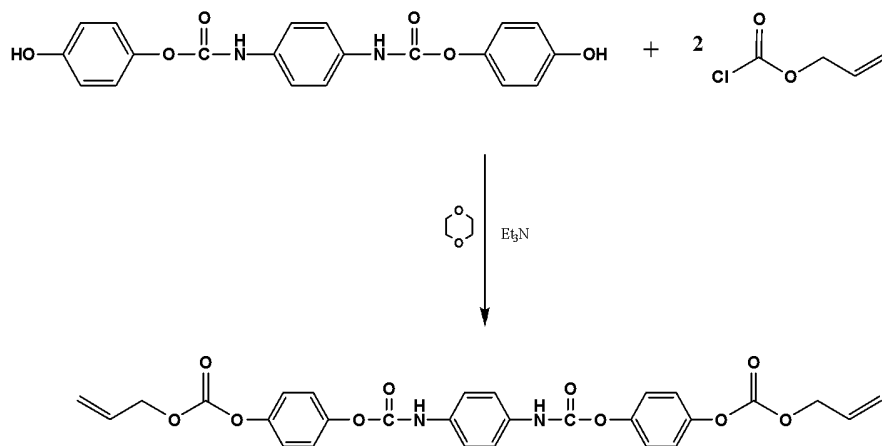
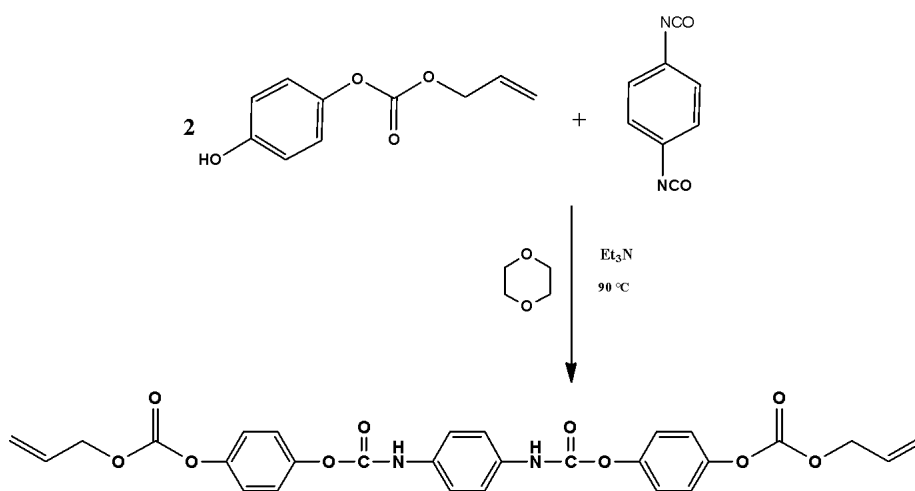


Figura 25. Estructura del monómero m_k .

El compuesto m_k se preparó por dos rutas de síntesis (ver esquema 5 y 6), en los esquemas ya mencionados se muestran estas rutas probadas en el laboratorio. Posteriormente se describe el procedimiento experimental de cada una de las rutas.



Esquema. 7 Ruta 3a, síntesis para la obtención del monómero m_k .



Esquema. 8 Ruta de síntesis para la obtención del monómero m_k .

2.3.1. Síntesis del monómero m_k (Ruta 3a)

La reacción de síntesis del monómero k se realizó de la siguiente manera: en un matraz de una boca de 100 mL previamente seco se agrega el m_i , añadiendo dioxano como disolvente, el compuesto m_i es parcialmente soluble en dioxano, en seguida se agrega unas gotas de trietilamina, al transcurrir 20 min se añade gota a gota el cloroformiato de alilo (para esto el matraz de reacción se coloca en una baño de agua fría, al finalizar el goteo se deja 5 minutos más el matraz de reacción) la reacción se lleva acabo a temperatura ambiente por 3 horas.

Tabla 13. Reactivos utilizados para la obtención del monómero m_k .

Síntesis	Monómero i	Cloroformiato de alilo	Trietilamina	Dioxano
----------	------------	------------------------	--------------	---------

	g	mol 1 X 10 ⁴	g	mol 1 X 10 ⁴	mL	g	mol 1 X 10 ⁴	mL	mL
1	0.08	2.103	0.050	4.203	0.044	0.021	2.103	0.030	5
2	0.06	1.577	0.038	3.154	0.033	0.015	1.577	0.021	5
3	0.20	5.250	0.126	1.051	0.112	0.053	1.051	0.076	5
4	.020	5.250	0.126	1.051	0.112	0.053	1.051	0.076	5

Al crudo se reacción se le realizaron lavados con etanol varias veces con el fin de eliminar el exceso de cloroformiato de alilo ya que es soluble en etanol y así se puede eliminar, también se eligió debido a que el monómero m_i es insoluble en etanol, lo que permitió utilizarlo. Al final el monómero m_k precipita y por medio de decantación se recupera el producto.

Cuando se obtuvo el m_k se procedió a secar en la estufa a 40 °C durante 24 horas, para posteriormente realizarles las pruebas de caracterización por medio de espectroscopia (RMN ¹H, ¹³C), IR y DSC.

Tabla 14. Rendimiento experimental de monómero m_k .

Síntesis	Producto puro	Rendimiento experimental
	g	%
1	0.095	82.65
2	0.071	82.52
3	0.240	85.71
4	0.230	82.14

Una vez realizada la caracterización se corroboró que se tenía el m_k , se procedió a obtener el monocristal, la cristalización se llevó en una solución de etanol/dicloro. La caracterización del monocristal se realizó por DRX de monocristal.

2.3.2. Síntesis del monómero m_k (Ruta 4a)

Otra manera de obtener m_k como se puede ver en el esquema 6, es partiendo de la siguiente síntesis: en un matraz de tres bocas previamente seco se adiciona el 4-ACPH ^[25] y como

disolvente se emplea dioxano, una vez disuelto se agregan unas gotas de trietilamina, al transcurrir 10 minutos se adiciona el 1,4-diisocianato de benceno. La reacción es realizada bajo un flujo continuo de Argón, utilizando los reactivos y las cantidades mostradas en la tabla por un tiempo aproximado de 6 horas con agitación constante y a una temperatura de 90 °C. Es importante mencionar que los reactivos utilizados son grado reactivo y no se someten a ningún proceso de purificación.

Tabla 15. Reactivos utilizados para la síntesis de m_k .

Síntesis	4ACPH		1,4-diisocianato de benceno		Trietilamina			Dioxano
	g	mol 1×10^3	g	mol 1×10^3	g	mol 1×10^3	mL	mL
1	0.50	2.57	0.203	1.270	0.128	1.270	0.183	10
2	0.50	2.57	0.203	1.270	0.128	1.270	0.183	10
3	0.50	2.57	0.203	1.270	0.128	1.270	0.183	10
4	0.50	2.57	0.203	1.270	0.128	1.270	0.183	10

Al crudo de reacción se le realizó una cromatoplaque y se comparó con una cromatoplaque de 4ACPH. Para esta cromatografía en placa fina, se usan cromatoplaques de gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil se usó un sistema de elución de acetato de etilo: hexano (50/50). Se observó que aun presentaba restos de 4ACPH por lo que se realizó una columna cromatográfica.

Una vez que se obtuvo el monómero puro se procedió a secar en la estufa a 40 °C durante 24 horas, para posteriormente realizarles las pruebas de caracterización por medio de espectroscopia (RMN ^1H , ^{13}C), IR y DSC.

Tabla 16. Rendimiento experimental de monómero m_k .

Síntesis	Producto puro	Rendimiento experimental
	g	%
1	0.318	45.68
2	0.428	61.42
3	0.459	65.93
4	0.427	61.34

2.4. Síntesis del monómero oxibis (etano-2,1-diil) bis ((4 - (((aliloxi) carbonil) oxi) fenil) carbamato) (m_1)

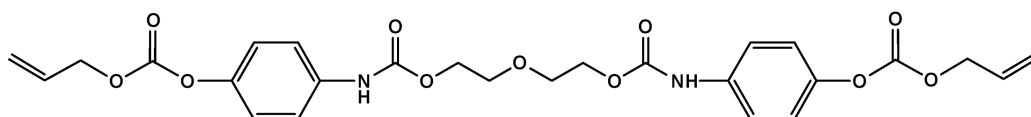
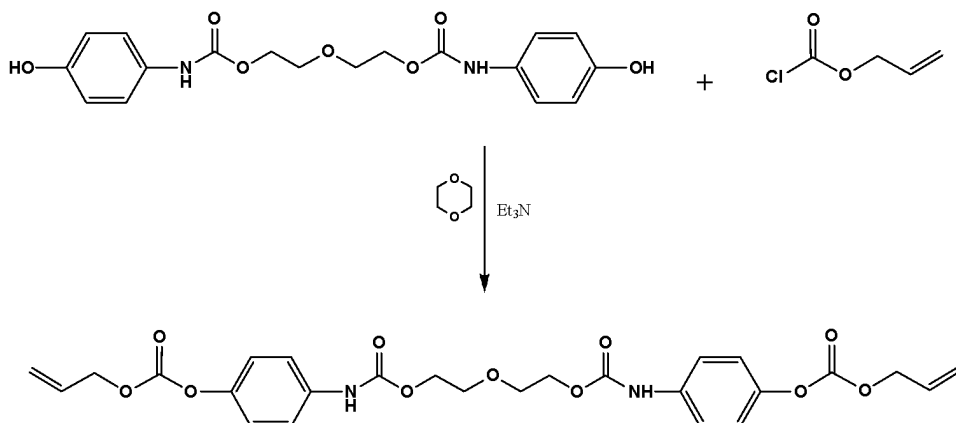


Figura 26. Estructura del monómero m_1 .

La reacción general para la obtención del monómero oxibis (etano-2,1-diil) bis ((4 - (((aliloxi) carbonil) oxi) fenil) carbamato) se muestra a continuación:



Esquema. 9 Ruta de síntesis para la obtención del monómero m_1 .

La reacción de síntesis del monómero m_1 se realizó de la siguiente manera: en un matraz de una boca de 100 mL previamente seco se agrega el m_1 , añadiendo dioxano como disolvente, el compuesto m_1 es soluble en dioxano, en seguida se agrega unas gotas de trietilamina, al transcurrir 20 min se añade gota a gota el cloroformiato de alilo (para esto el matraz de reacción se coloca en un baño de agua fría) al finalizar el goteo se deja 5 minutos más el matraz de reacción) la reacción se llevó acabo a temperatura ambiente por 3 horas.

Tabla 17. Reactivos para la obtención de m_i .

Síntesis	Monómero j		Cloroformiato de alilo			Trietilamina			Dioxano
	g	mol 1×10^4	g	mol 1×10^4	mL	g	mol 1×10^4	mL	mL
1	0.08	2.125	0.051	4.251	0.045	0.021	2.125	0.030	5
2	0.10	2.656	0.064	5.313	0.056	0.026	2.656	0.038	5
3	0.20	5.313	0.128	0.106	0.113	0.053	5.313	0.076	10
4	0.20	5.313	0.128	0.106	0.113	0.053	5.313	0.076	10

Al crudo de reacción se le realizó una extracción con diclorometano, posteriormente se evapora, una vez que se obtuvo el monómero m_i se procedió a secar en la estufa a 40 °C durante 24 horas, para posteriormente realizarles las pruebas de caracterización por medio de espectroscopia (RMN ^1H , ^{13}C), IR y DSC, finalizada la caracterización se corroboró que se tenía el monómero m_i .

Tabla 18. Rendimiento experimental de monómero m_i .

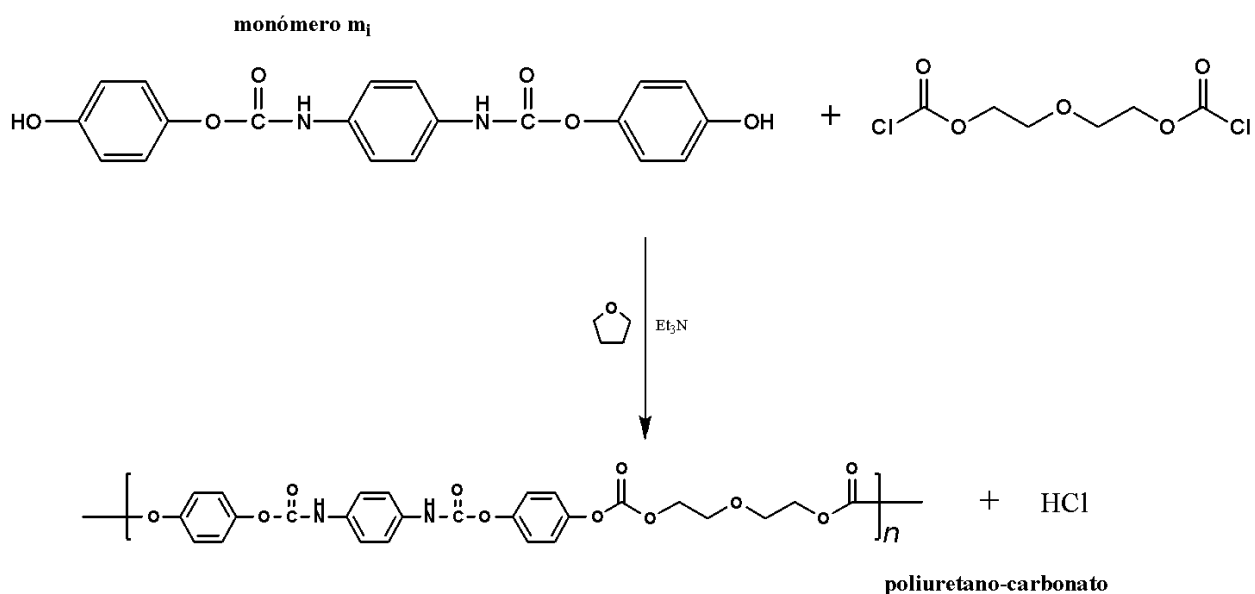
Síntesis	Producto puro	Rendimiento experimental
	g	%
1	0.0952	82.35
2	0.1251	86.57
3	0.2487	86.05
4	0.2303	79.68

Se procedió a obtener el monocristal, la cristalización se llevó en una solución de etanol.

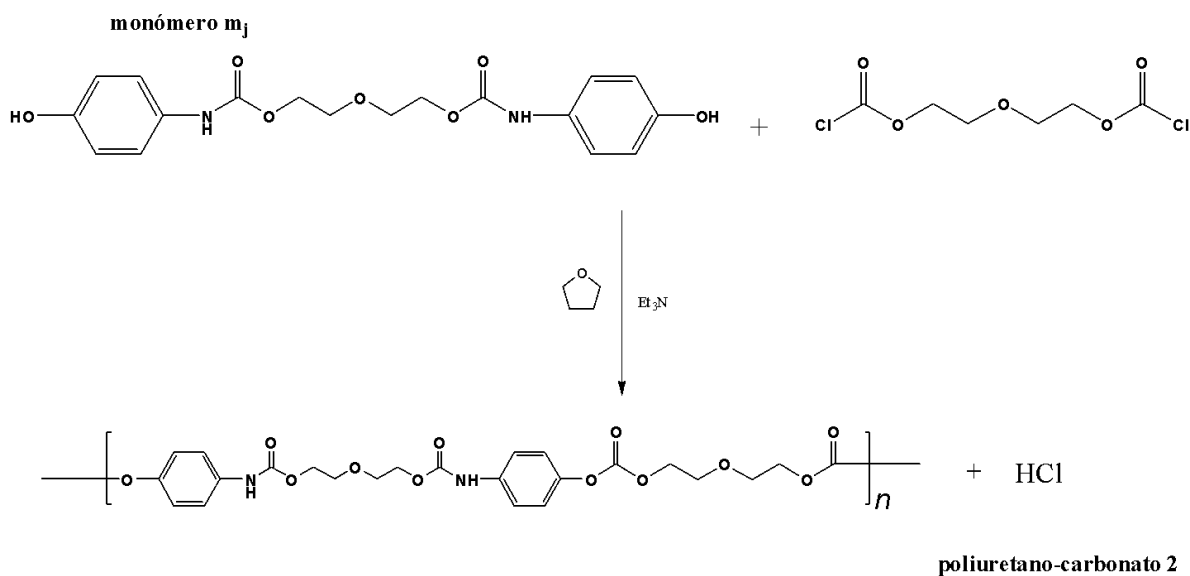
Una vez obtenido estos 4 monómeros se procedió a realizar su polimerización para obtener diferentes polímeros que a continuación se describirán.

2.5. Síntesis de polimerización por policondensación.

Para la prueba de polimerizabilidad de los monómeros m_i y m_j , se llevó a cabo la polimerización vía policondensación, los esquemas de reacción se presentan a continuación:



Esquema. 10 Síntesis del poliuretano-carbonato a partir del monómero m_i .



Esquema. 11 Síntesis del poliuretano-carbonato a partir del monómero m_j .

2.5.1. Síntesis de polimerización del monómero m_i .

La síntesis del policondensado se realiza en un matraz de 100 mL de una boca previamente seco, se agregó al matraz de reacción el monómero m_i y tetrahidrofurano como disolvente,

en seguida se agregaron unas gotas de trietilamina, al transcurrir 20 minutos, al matraz de reacción se le colocó un baño de agua fría y en seguida se adiciona gota a gota el dietilendiscloroformiato, finalizada la adición se deja unos 5 minutos más el baño de agua fría, la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente durante 6 horas.

Al momento de agregar gota a gota el dietilendiscloroformiato se forma un aglomerado de color café claro chicloso. La recuperación del polímero se llevó a cabo realizando lavados de etanol, el polímero se precipita y se decanta el etanol, para finalizar el polímero se llevó a secar a 40 °C en la estufa por un fin de semana. El polímero se caracterizó por RMN, FTIR y DSC.

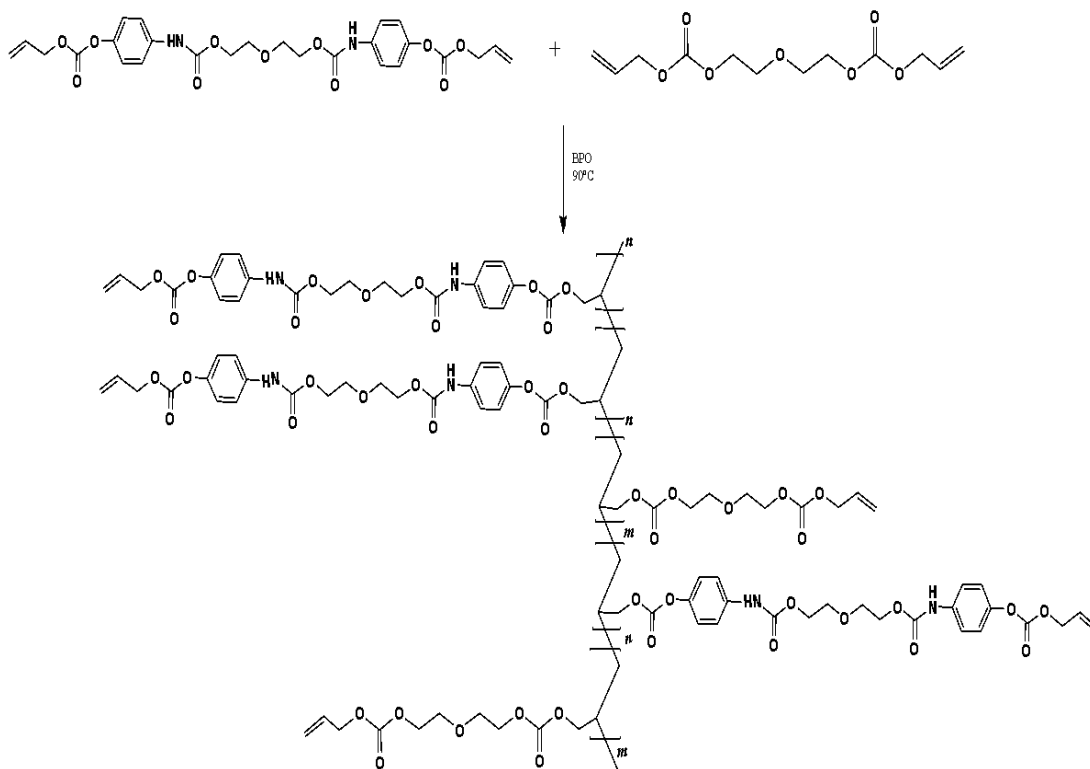
2.5.2. Síntesis de polimerización del monómero m_j .

Para la síntesis de este polímero, se utilizó el mismo procedimiento ya descrito para la polimerización del monómero m_i , la única diferencia es que en esta síntesis se empleó el monómero m_j , el tiempo de reacción fue de 6 horas a temperatura ambiente. Al momento de agregar gota a gota el dietilendiscloroformiato se forma un aglomerado de color blanco chicloso.

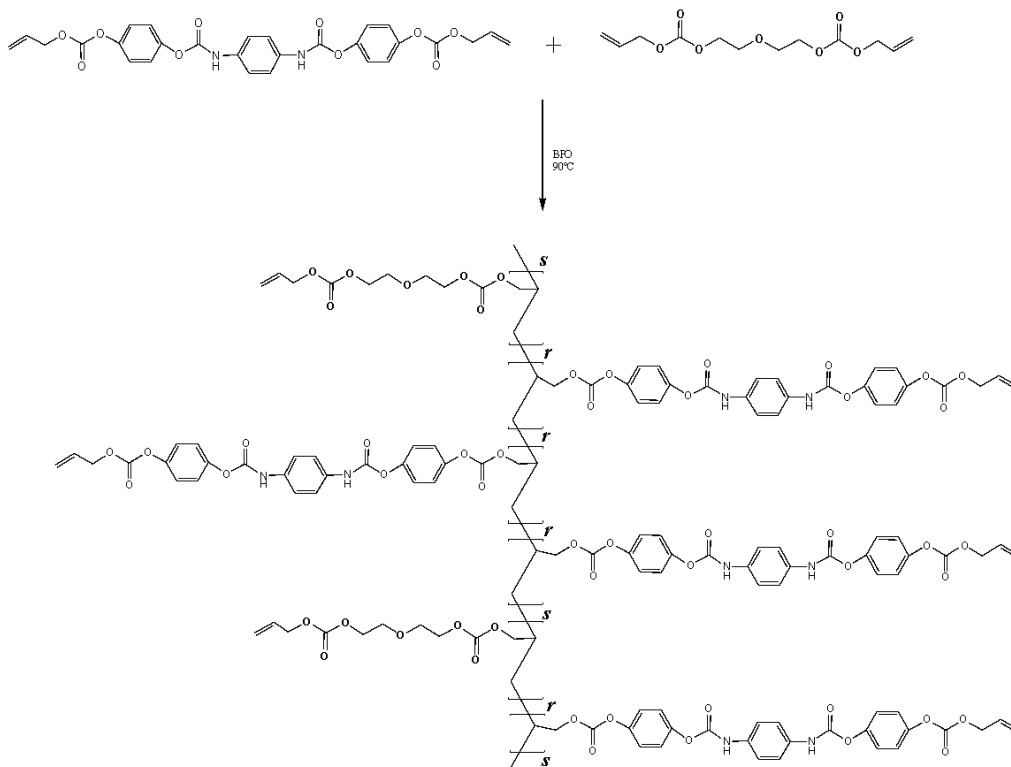
La recuperación del polímero se llevó a cabo realizando una extracción con diclorometano, posteriormente se evapora, el polímero se precipita en hexano, para finalizar el polímero se llevó a secar a 40 °C en la estufa por un fin de semana. El polímero se caracterizó por RMN, FTIR y DSC.

2.6. Síntesis de polimerización por poliadición.

Para la obtención de los polímeros por poliadición se llevaron a cabo las polimerizaciones en masa, en seguida se muestra los esquemas de reacción de polimerización y posteriormente se describe su obtención:



Esquema. 12 Síntesis del polímero m_1 -DGBAC 50-50.



Esquema. 13 Síntesis de polimerización en masa de m_k -DGBAC.

2.6.1. Síntesis de polimerización del monómero m_1 .

En tubo de ensayo previamente seco, se adiciono un peso determinado del monómero m_1 . El peróxido de benzoílo (iniciador) se disolvió en el monómero DGBAC, una vez disuelto se añadió a m_1 . En seguida, al tubo de ensayo se purgo con un flujo de Argón y posteriormente se evacuo con vacío para tener un sistema anhidro, la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 90 °C por 24 horas, las cantidades utilizadas se muestran en la tabla 19:

Tabla 19. Síntesis de polimerizaciones

Síntesis	monómero m_1		DGBAC			BPO 4 %
	g	mol 1×10^5	g	mol 1×10^5	mL	g
50/50	0.030	5.50	0.0151	5.50	0.0131	0.00356
50/50	0.030	5.50	0.0151	5.50	0.0131	0.00356

Finalizada la polimerización se saca el polímero y se le hacen pruebas de solubilidad, encontrando que el polímero no se disuelve, solo se coloca en un vaso de precipitado con etanol en agitación continua. El polímero obtenido es color café claro, es transparente y presenta características elásticas.

2.6.2. Síntesis de polimerización monómero m_k -DGBA

Para la síntesis de este polímero se sigue la misma metodología descrita en la polimerización de m_1 -DGBAC con las mismas condiciones de reacción. La reacción para la obtención del polímero se muestra a continuación:

Tabla 20. Síntesis de polimerizaciones.

Síntesis	monómero m_k		DGBAC			BPO 4 %
	g	mol 1×10^5	g	mol 1×10^5	mL	g
20/80	0.096	0.175	0.1920	0.700	0.166	0.0115
50/50	0.030	5.550	0.0151	5.50	0.0131	0.00356

De la misma manera finalizada la reacción de polimerización se saca el polímero y se le hacen pruebas de solubilidad, encontrando que el polímero no se disuelve, solo se coloca en un vaso de precipitado con etanol en agitación continua. El polímero obtenido es color amarillo claro.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Equipos utilizados en los diferentes análisis de los compuestos.

Espectroscopía IR

Los espectros de infrarrojo de los monómeros y polímeros fueron registrados dentro del intervalo de 600 - 4,000 cm^{-1} . Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer Instruments “Spectrum Varian”-ATR (Facultad de Ingeniería Química). Todas las muestras se analizaron en estado sólido a temperatura ambiente.

Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H , ^{13}C)

En el caso de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, los compuestos fueron analizados a partir de soluciones en DMSO deuterado y cloroformo deuterado con una concentración de 0.020 g de muestra del compuesto, usando tetrametilsilano como estándar interno (TMS). Se utilizó un equipo de Resonancia Magnética Nuclear Bruker 500 MHz (ICUAP) a temperatura ambiente.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis se realizaron en un equipo DSC1 STAR ® System METLER TOLEDO, conectado a un sistema de enfriamiento con flujo de nitrógeno (Facultad de Ingeniería Química, BUAP) por la M.I.Q Maribel López Badillo. Las muestras se prepararon a partir de 5-10 mg, y se emplearon diferentes velocidades de calentamiento para cada uno de los compuestos obtenidos.

Difracción de rayos X

Se realizó el análisis de los monocristales de los monómeros obtenidos en un difractómetro de monocristal STOE “STADIVARI (IFUAP) por el Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriot.

En este capítulo se presentan la discusión de resultados obtenidos por algunas técnicas de caracterización espectroscópica RMN y IR, análisis térmico (DSC) y difracción de rayos X de monocristal de los compuestos obtenidos.

3.2. Pruebas de solubilidad

Se realizaron pruebas de solubilidad de los monómeros obtenidos, la solubilidad se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 21. Solubilidad de reactivos y producto.

Solvente	m_i	m_j	m_k	m_l
Tetrahidrofurano	I	S	I	S
Dimetilformamida	I	S	S	S
Dioxano	*S	S	*S	S
Acetato de etilo	I	S	I	S
Éter etílico	I	-	I	-
Acetona	I	S	I	S
Agua	I	I	I	I
Metanol	I	S	I	S
Hexano	I	I	I	I
Dimetilsulfóxido	I	S	S	S
Dimetilacetamida	I	S	S	S
Diclorometano	I	I	I	I

S=soluble, I= insoluble, *S=parcialmente soluble al calentar la muestra.

Se obtuvo el monómero m_i por dos rutas de síntesis, en seguida se muestra una propuesta del mecanismo de reacción de la ruta 1a.

Mecanismo propuesto para la obtención del monómero m_i .

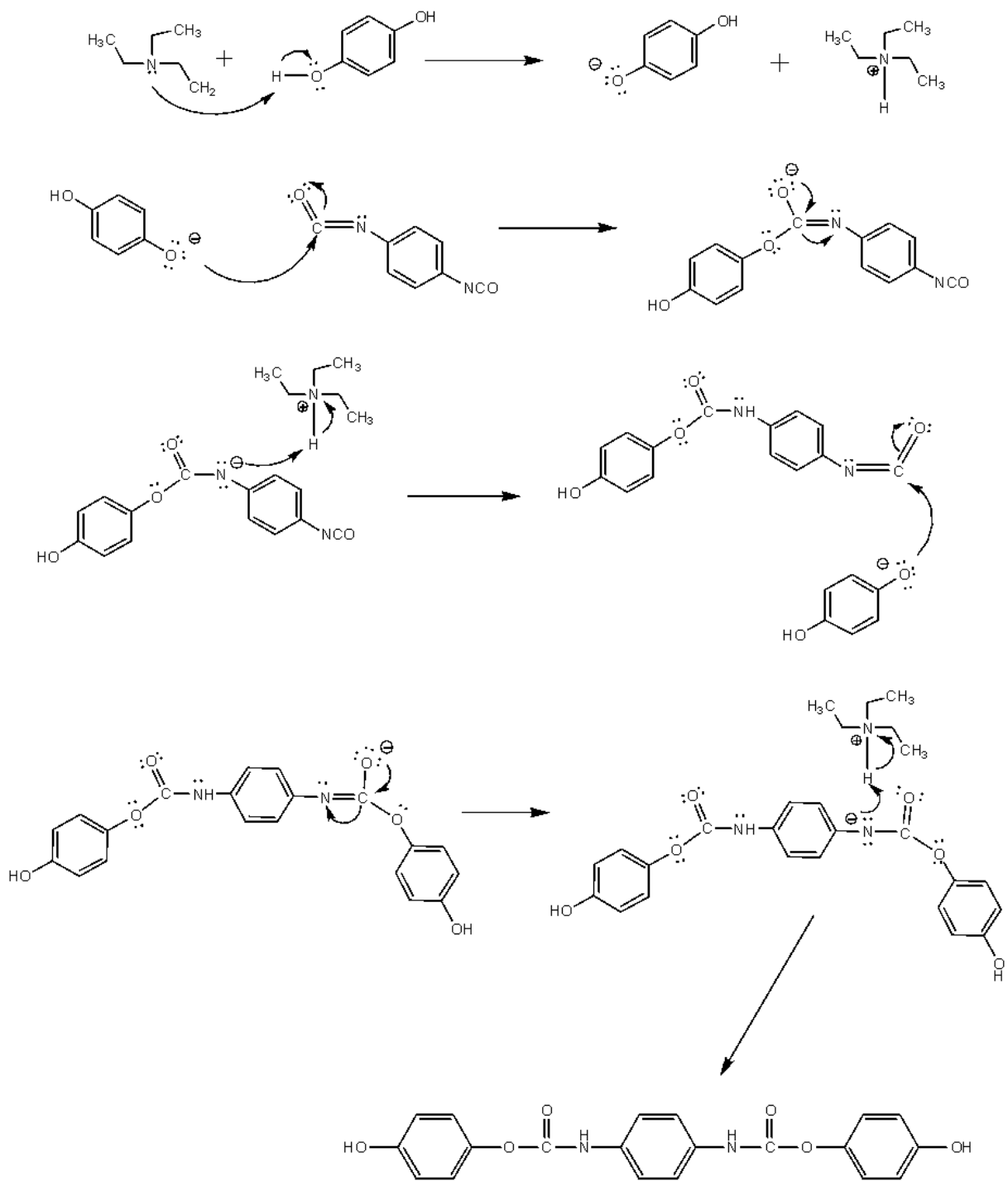


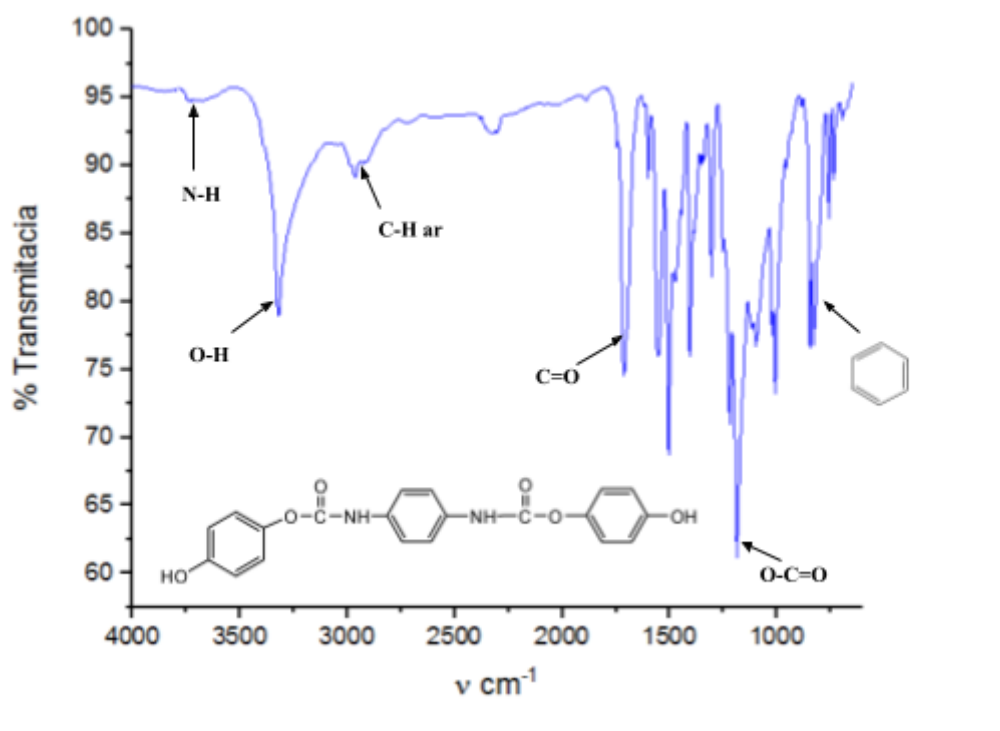
Figura 27. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención del monómero m_1 .

3.3. Análisis estructural del monómero m_i .

3.3.1. Espectroscopia de IR

El monómero m_i contiene varios grupos funcionales, por lo que un análisis de absorción, como lo es la espectroscopia de IR, permitirá identificar las vibraciones asociadas a cada grupo funcional presente en el compuesto.

El espectro del monómero m_i se muestra en la Figura 28:

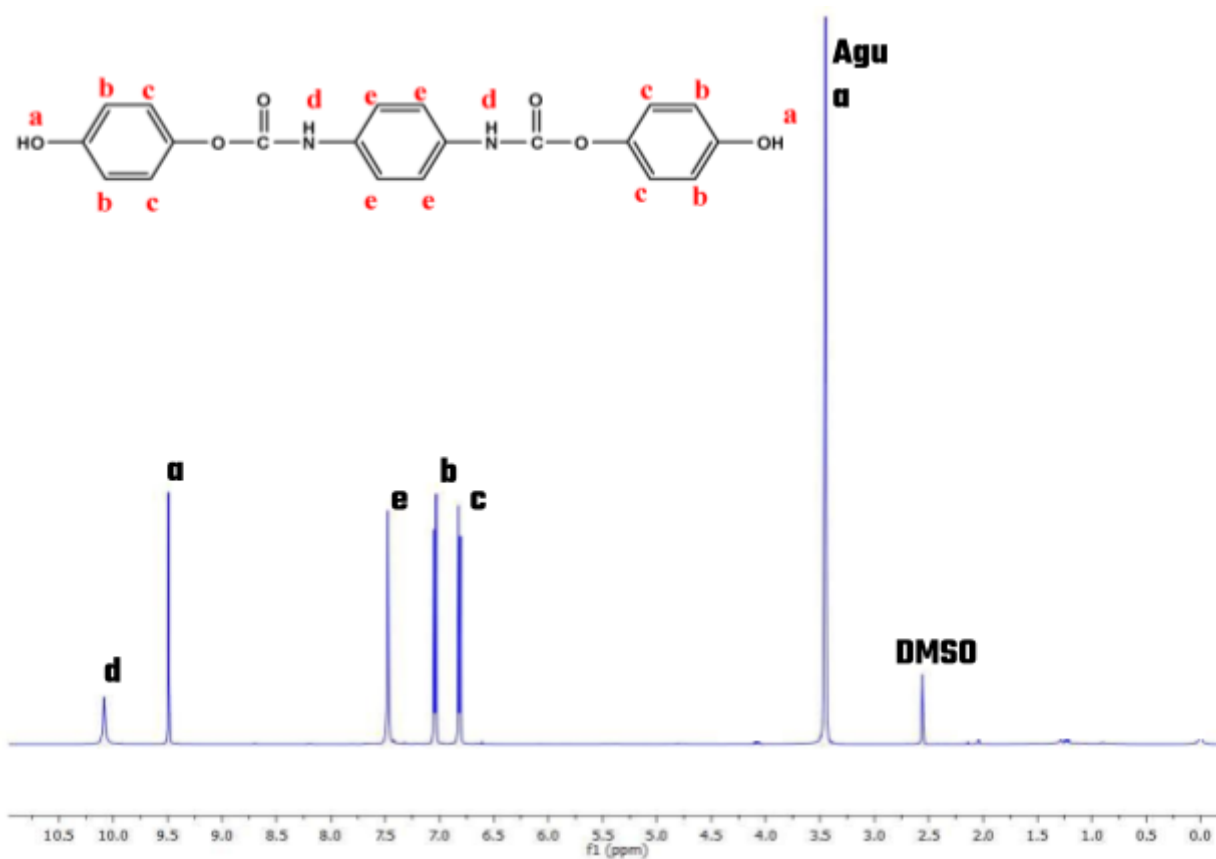


El espectro de IR (Figura 28) se pueden observar señales características de los grupos funcionales del monómero m_i en las que se encuentran: 2963-3086 cm^{-1} estiramiento =C-H aromático, 3175-3340 cm^{-1} estiramiento O-H, 1940 cm^{-1} combinación de frecuencias C-H sobretonos, 1711 cm^{-1} estiramiento del grupo C=O del grupo uretano, 1608 cm^{-1} alargamiento C=O del grupo carbonilo del uretano, 1300-1050 cm^{-1} estiramientos simétrico y asimétrico del O=C-O 1007 cm^{-1} banda media de deformación por flexión fuera del plano

del enlace =CH₂, 757 cm⁻¹ flexión por la presencia de los hidrógenos aromáticos disustituídos en posición *para*.

3.3.2. Resonancia magnética nuclear del monómero **m₁**.

Analizando la estructura química del monómero **m₁**, se distingue que algunos de los protones poseen un ambiente químico similar, dichos protones se denominan equivalentes y son representados con las mismas letras en la Figura 29.



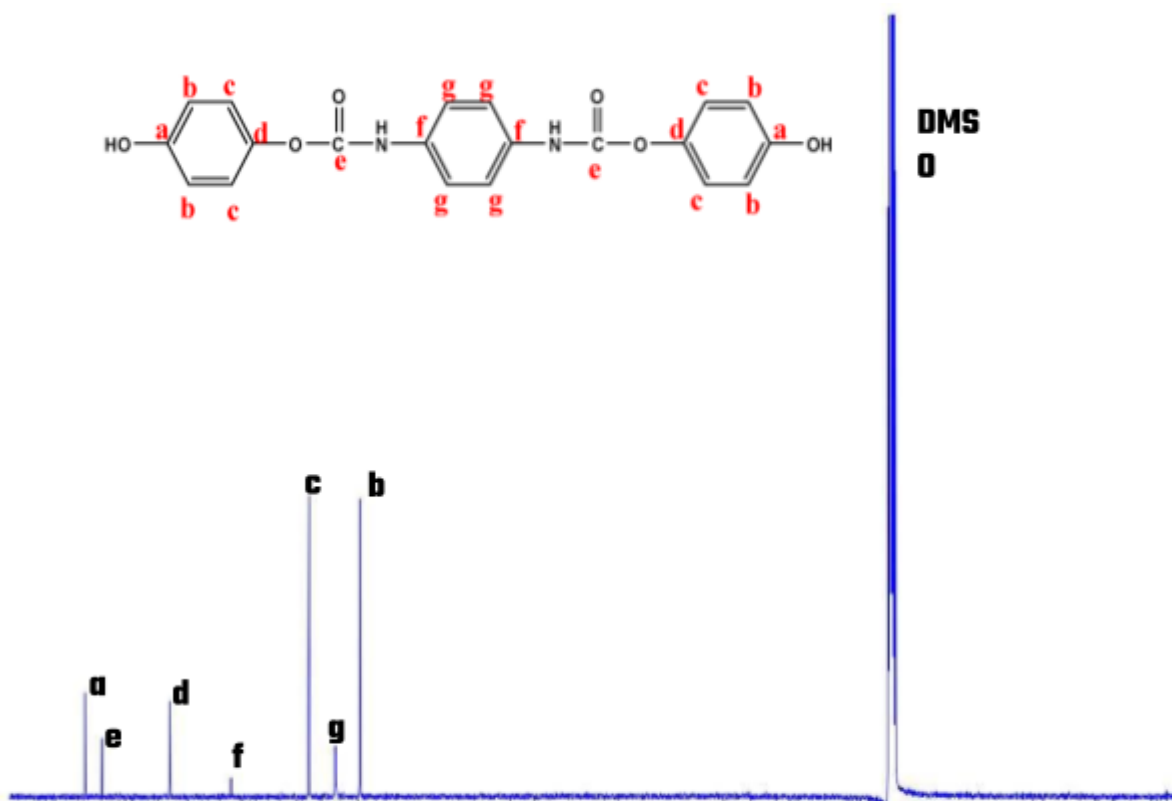
En el caso de los protones aromáticos laterales, comparten el mismo ambiente químico, es decir ambos se ven afectados por los sustituyentes en posición *para*, teniendo una interacción directa con los átomos de oxígeno como el protón del uretano.

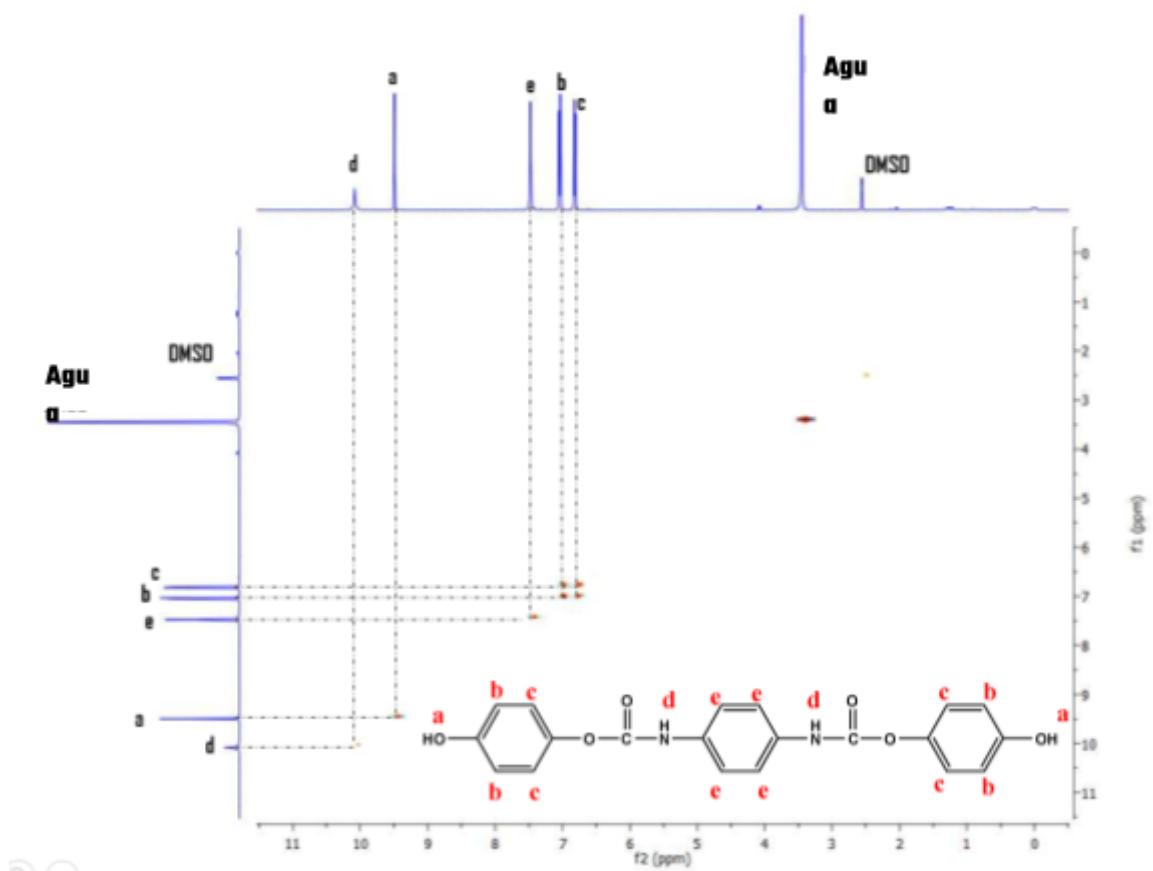
En el caso de los protones aromáticos central sucede algo similar, los protones son químicamente equivalentes. Estos efectos son observados en el espectro de RMN ^1H utilizando como disolvente dimetilsulfoxido deuterado.

Las señales de m_i se muestran en la Tabla 22 para el caso de RMN ^1H . En el caso del RMN ^{13}C (125 MHz) se encontraron señales a: 114.8, 118.3, 122.1, 133.2, 142.0, 151.6, 154.1 ppm, las cuales pueden observarse en la Figura 30.

Tabla 22. Información del espectro de RMN ^1H para el monómero m_i .

Átomo	$\delta(\text{ppm})$	J (Hz)	Multiplicidad	Integración
a	9.49	-	s	2
b	7.05	10.0	d	4
c	6.82	10.0	d	4
d	10.09	-	s	4
e	7.48	-	s	2





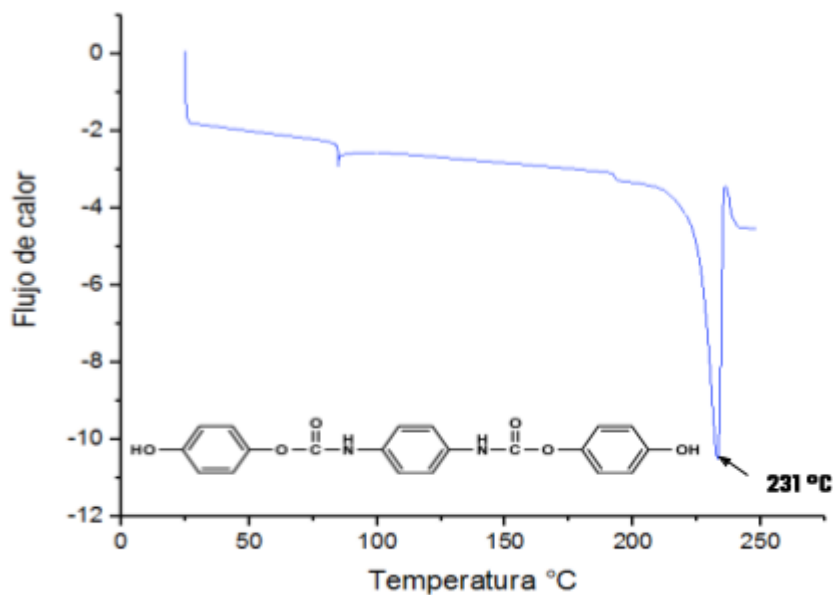
En la Figura 31 se corrobora el acoplamiento protón-protón de los hidrógenos presentes en el monómero **m₁**, como se señala en el espectro los protones marcados con la letra b están acoplados con los protones marcado con la letra c, y los protones c están acoplados con los protones b.

3.4. Análisis Térmico del monómero **m₁**.

3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo fijo o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas.

Los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones: primer calentamiento de 40 °C a 230 °C con el fin de borrar la historia térmica y evaporar los compuestos volátiles que pudieran estar contenidos en la muestra. Posteriormente se procedió al enfriamiento con nitrógeno y enseguida se llevó a cabo un segundo calentamiento 50°C a 250°C y se toman los valores de este ciclo. Los experimentos se realizaron a una velocidad de 10 °C/min.



El monómero **m_i** presenta un punto de fusión de 231 °C, esto se debe, a la estructura química del monómero, el cual presenta resonancia y debido a esto es muy estable, por lo que se explica una temperatura alta de fusión para un compuesto orgánico. La pureza se calculó por DSC obteniendo un valor 99.876 %.

3.5. Análisis por DRX de monocristal.

Se obtuvo el monocristal del monómero **m_i**, el cual presenta un sistema cristalino monoclinico.

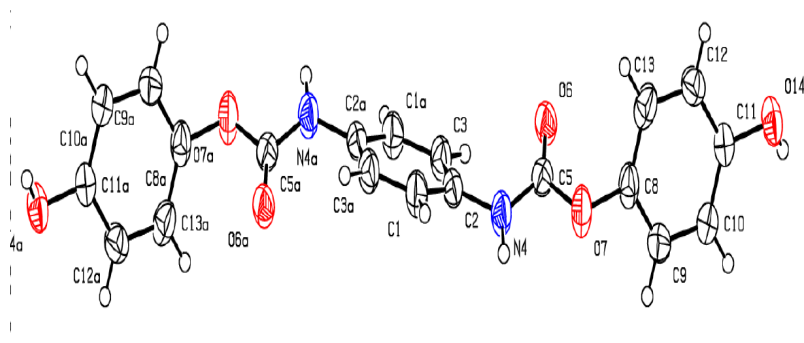
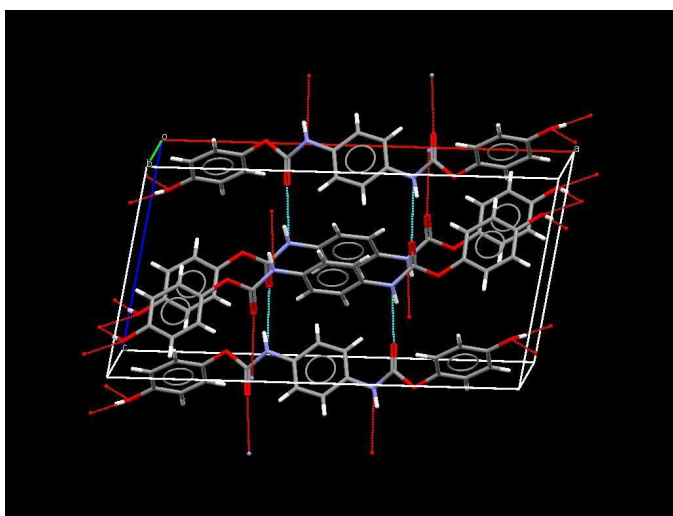


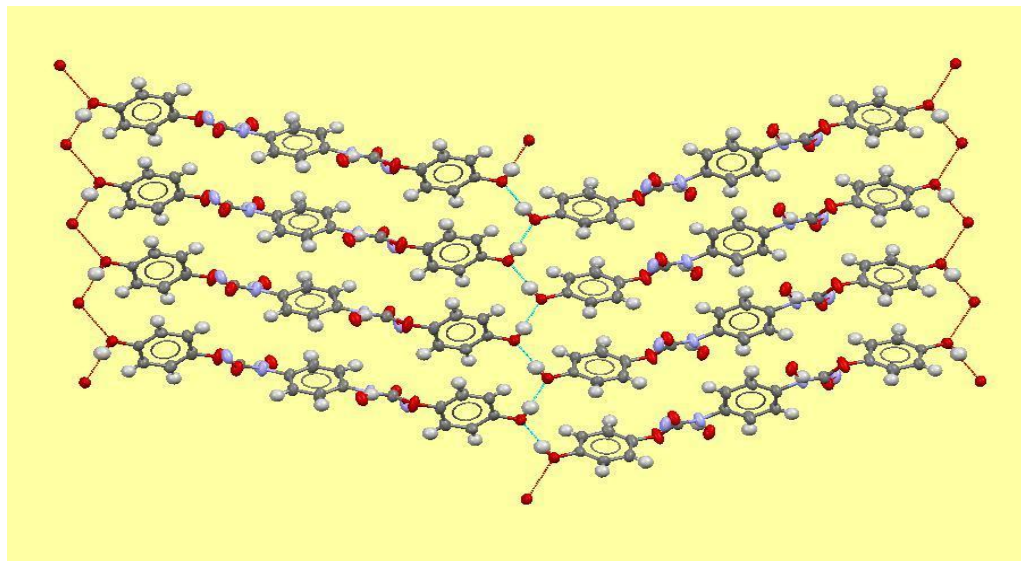
Tabla 23. Datos de cristal y refinamiento del monómero **m_i.**

<i>Datos de cristal y refinamiento de la estructura para D120918.</i>		
<i>Formula empírica</i>	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₆	
<i>Peso molecular</i>	380.35 g/mol	
<i>Temperatura</i>	295 (2) K	
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclinico	
<i>Grupo espacial</i>	P2 ₁ /c	
<i>Dimensiones de la celda</i>	a = 19.0804(17) Å b = 4.6758(3) Å c = 10.1189(8) Å	α = 90°. β = 101.169(7) °. γ = 90°.
<i>Volumen</i>	885.67 (12) Å ³	
<i>Z</i>	2	
<i>Densidad (calculada)</i>	1.426 Mg / m ³	

<i>Coefficiente de absorción</i>	0.066 mm ⁻¹
<i>F (000)</i>	396
<i>Tamaño del cristal</i>	0.255 x 0.198 x 0.025 mm ³
<i>rango θ para colección de datos</i>	2.576 a 19.985 °.
<i>Rangos de índices</i>	-23 <= h <= 23, -5 <= k <= 5, -12 <= l <= 11
<i>Reflexiones recogidas</i>	15028
<i>Reflexiones independientes</i>	1678 [R (int) = 0.0741]
<i>Datos/restricciones/parámetros</i>	1678/0/133
<i>Bondad del ajuste en F²</i>	1.061
<i>Índices R finales</i>	[I > 2sigma (I)] R1 = 0.0511, wR2 = 0.1548
<i>Índices R (todos los datos)</i>	R1 = 0.0855, wR2 = 0.1654
<i>Coefficiente de extinción</i>	n / a

El monómero **m_i** presenta interacciones por puente de hidrogeno, una de las cuales se da entre el protón N-H del grupo uretano con el carbonilo de otra molécula del monómero **m_i**, otra interacción por puente de hidrogeno ocurre entre protón O-H del grupo hidroxilo con otro protón del O-H de otra molécula del monómero **m_i**, es debido a esto que se cree que tiene ese arreglo estructural, tal como se muestra en la Figura 34 y Figura 35.





Para la obtención del monómero **m₁**, se realizaron dos rutas de síntesis, en el caso de la ruta 1b (ver esquema 2) para obtener el monómero **m₁**, los resultados fueron los siguientes: en esta ruta síntesis primero se obtiene un intermediario y finalmente el monómero **m₁**, ambos se caracterizaron y a continuación se muestran los resultados obtenidos.

Mecanismo propuesto para la síntesis del intermediario 4B14PhD.

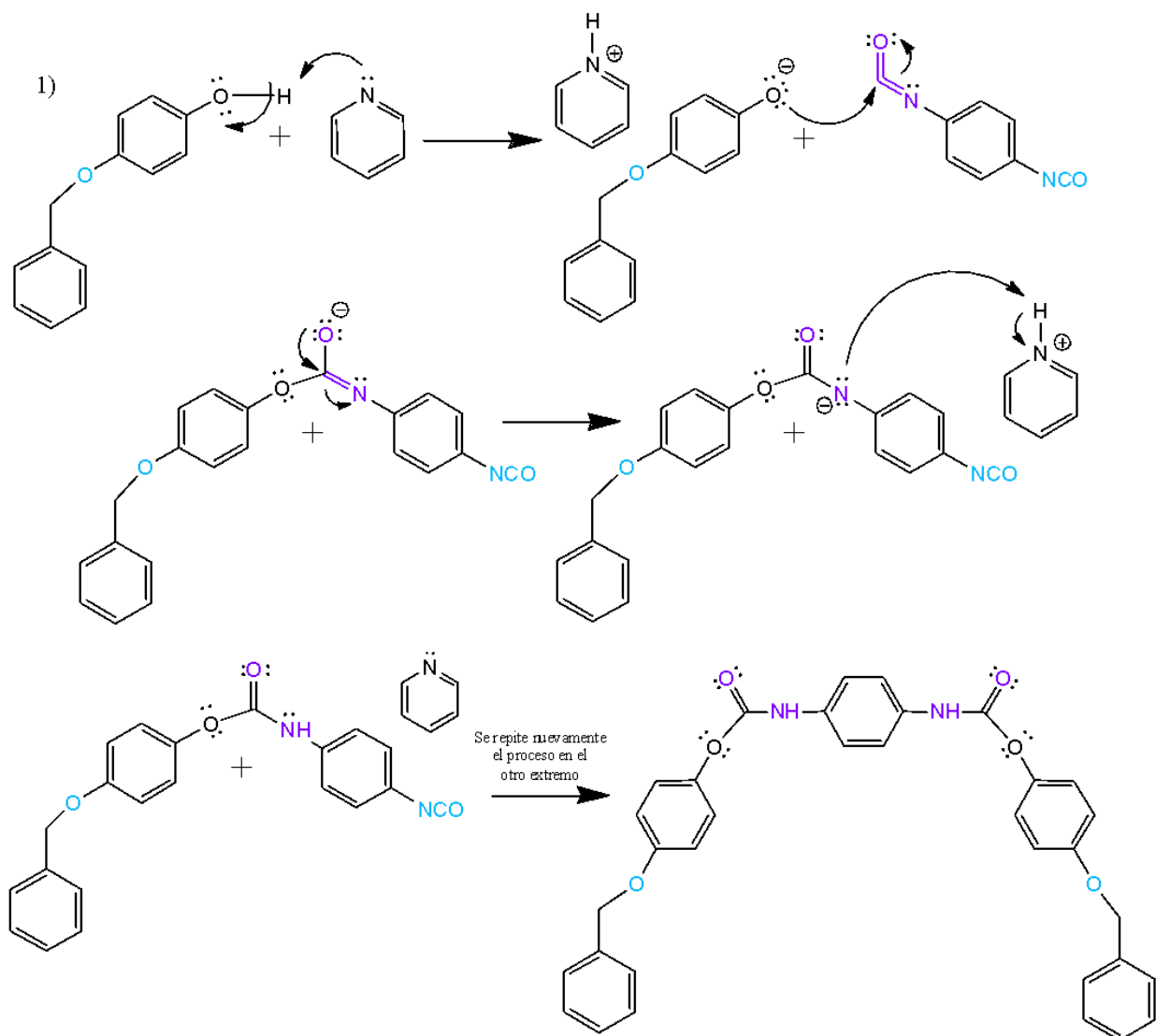


Figura 36. Mecanismo propuesto para la obtención de 4B14PhD.

3.6. Pruebas del intermediario 4B14PhD

Se realizaron pruebas de solubilidad del intermediario bis (4-(benciloxi) fenil)1,4-fenilenodicarbamato, la solubilidad se presenta en la Tabla 24, en el caso del monómero **m**, ya se mencionaron anteriormente.

Tabla 24. Solubilidad del 4B14PhD.

Solvente	bis (4- (benciloxi) fenil) 1,4-fenilenodicarbamato
----------	--

Tetrahidrofurano	I
Dimetilformamida	S
Dioxano	*S
Acetato de etilo	I
Éter etílico	I
Acetona	I
Agua	I
Metanol	I
Hexano	I
Dimetilsilfóxido	S
Dimetilacetamida	S

* S=soluble, I= insoluble, *S= parcialmente soluble.

Se analizaron las muestras de las diferentes síntesis del monómero m_i , en este caso primero se realizó la caracterización del intermediario para posteriormente poder obtener el monómero y caracterizarlo también, los análisis realizados fueron, RMN (1H , ^{13}C), IR y DSC y confirmar la obtención tanto del intermediario como del monómero.

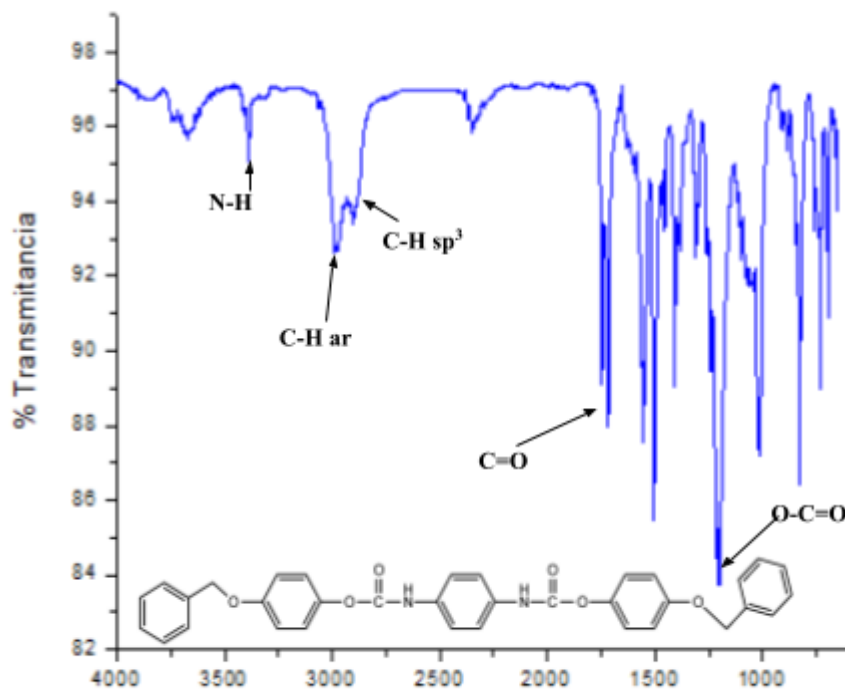
3.6.1. Análisis estructural del intermediario 4B14PhD.

Espectro de IR del 4B14PhD

El espectro del intermediario 4B14PhD se observaron las señales de los grupos funcionales presentes en el compuesto, como se muestra en la Figura 37.

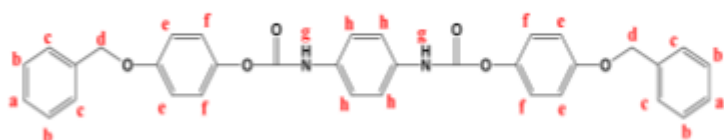
El espectro de IR se pueden observar señales características de los grupos funcionales del intermediario en las que se encuentran: 2963-3086 cm^{-1} Estiramiento =C-H aromático, 3275-3450 cm^{-1} Estiramiento N-H, 1640 cm^{-1} Estiramiento C=O, 1711 cm^{-1} Estiramiento O-C=O.

1711
grupc
plano
sustit



Resonancia magnética nuclear del 4B14PhD.

La obtención del compuesto se corrobora por RMN. Analizando la estructura química del intermediario las señales que corresponden al compuesto se pueden distinguir que varios de los protones poseen un ambiente químico similar, dichos protones se denominan equivalentes y son representados como aparecen en la Figura 38.



Agua

d

En el caso de los protones aromáticos laterales, comparten el mismo ambiente químico, es decir ambos se ven afectados por los sustituyentes en posición *para*, teniendo una interacción directa con los átomos de oxígeno como el protón del uretano. Se puede decir que la molécula es simétrica y presenta equivalencias en sus protones. En el caso de los protones aromáticos central sucede algo similar, los protones son químicamente equivalentes. Estos efectos son observados en el espectro de RMN ^1H utilizando como disolvente dimetilsulfoxido deuterado.

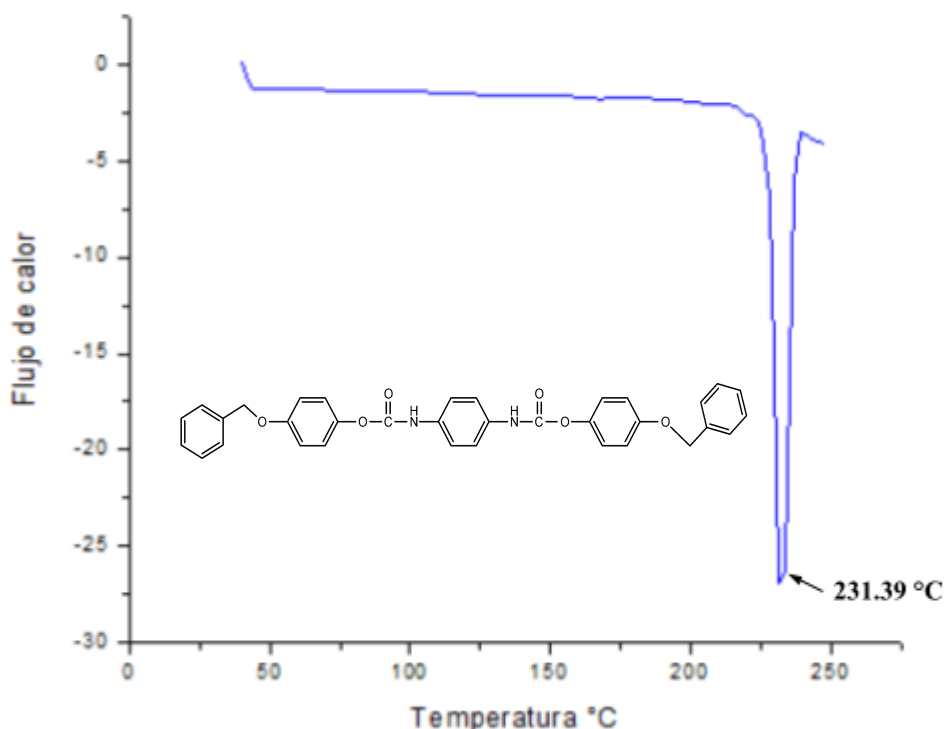
Las señales del intermediario 4B14PhD se muestran en la Tabla 25 para el caso de RMN ^1H . En el caso del RMN ^{13}C (125 MHz) se encontraron señales a: 68.9, 114.6, 118.4, 122.3, 127.1, 127.8, 133.2, 136.4, 143.4, 151.4, 155.1 ppm.

Tabla 25. Información del espectro de RMN ^1H para el intermediario 4B14PhD.

Átomo	$\delta(\text{ppm})$	J (Hz)	Multiplicidad	Integración
a	7.34	10.0	m	2

3.6.2. Análisis térmico del 4B14PhD.

Los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones: primer calentamiento de 40 °C a 230 °C. Posteriormente se procedió al enfriamiento con nitrógeno y enseguida se llevó a cabo un segundo calentamiento 50°C a 250°C y se toman los valores de este ciclo. Los experimentos se realizaron a una velocidad de 10 °C/min.



La temperatura de fusión obtenida fue de 231.39 °C, es prácticamente la misma temperatura de fusión que presenta el monómero **m₁**, la cual ya se mencionó con anterioridad, esto se puede deber a que en la estructura química del compuesto están presentes anillos aromáticos los cuales son muy estables y siendo un compuesto orgánico presenta una temperatura alta de fusión. La pureza se calculó por DSC obteniendo un valor 99.460 %.

Una vez que se corroboró que se obtuvo el intermediario se realizó la desprotección para la obtención del monómero m_i .

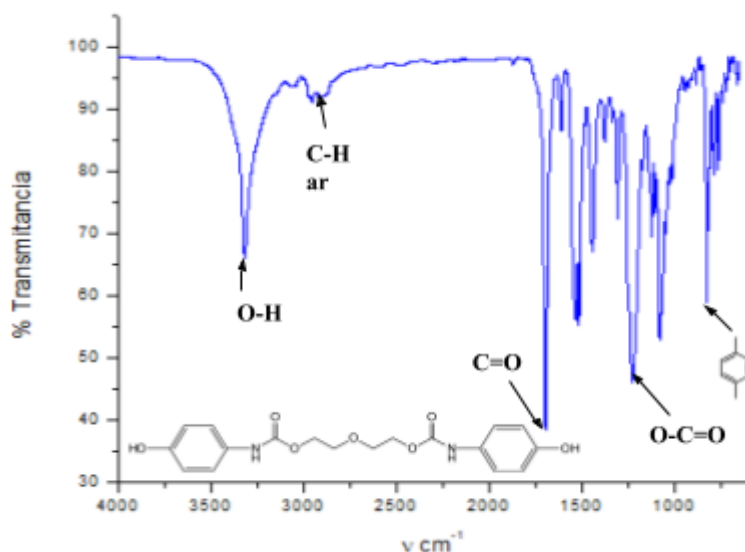
Se obtuvo el monómero m_i , el cual se caracterizó espectroscópicamente por IR, RMN (1H , ^{13}C) y DSC. Los resultados son los mismos que ya se describieron con anterioridad en la caracterización del monómero m_i por la ruta 1a, por lo que los espectros y Termograma se colocaron en la parte de apéndice.

3.7. Caracterización del monómero m_j

3.7.1. Análisis estructural del monómero m_j

Espectro de IR del monómero m_j

Se realizó el análisis estructural del monómero m_j por medio de RMN y IR, a continuación, se muestran los resultados obtenidos:



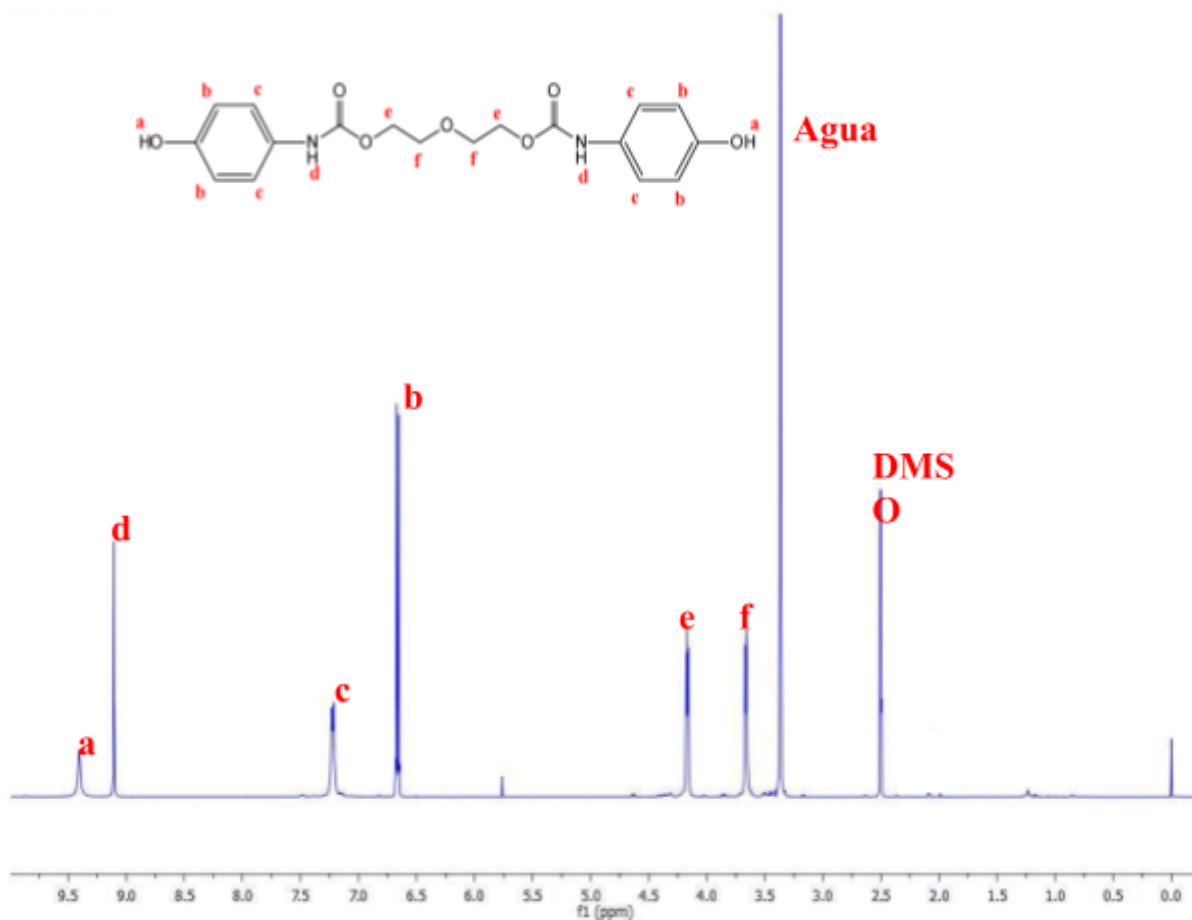
Analizando el espectro de infrarrojo se encontró los grupos funcionales presente en el monómero m_j , se pueden observar señales características de los grupos funcionales de m_j en las que se encuentran: 2963-3086 cm^{-1} estiramiento =C-H aromático, 3175-3340 cm^{-1} estiramiento O-H, 1940 cm^{-1} combinación de frecuencias C-H sobretonos, 1711 cm^{-1} estiramiento del grupo C=O del grupo uretano, 1608 cm^{-1} alargamiento C=O del grupo

carbonilo del uretano, $1300-1050\text{ cm}^{-1}$ estiramientos simétrico y asimétrico del $\text{O}=\text{C}-\text{O}$, 1007 cm^{-1} banda media de deformación por flexión fuera del plano del enlace $=\text{CH}_2$, 757 cm^{-1} flexión por la presencia de los hidrógenos aromáticos di sustituidos en posición *para*.

Resonancia magnética nuclear del monómero \mathbf{m}_j

La obtención del compuesto se corrobora por RMN, que a continuación se muestra:

Analizando la estructura química del monómero las señales que corresponden al monómero \mathbf{m}_j , se puede distinguir que algunos de los protones poseen un ambiente químico similar, dichos protones se denominan equivalentes y son representados como aparecen en la Figura 42.



En el caso de los protones aromáticos laterales, comparten el mismo ambiente químico, es decir ambos se ven afectados por los sustituyentes en posición *para*, teniendo una interacción directa con los átomos de oxígeno y con el protón del uretano.

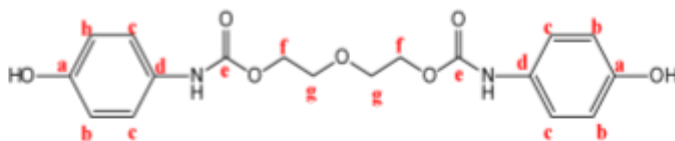
En el caso de los protones de la cadena alifática central sucede algo similar, los protones son químicamente equivalentes. Estos efectos son observados en el espectro de RMN ^1H utilizando como disolvente dimetilsulfoxido deuterado.

Las señales de \mathbf{m}_j se muestran en la Tabla 26 para el caso de RMN. En el caso del RMN ^{13}C (125 MHz) se encontraron señales a: 63.69, 69.17, 115.59, 120.52, 131.04, 153.27, 154.09 ppm.

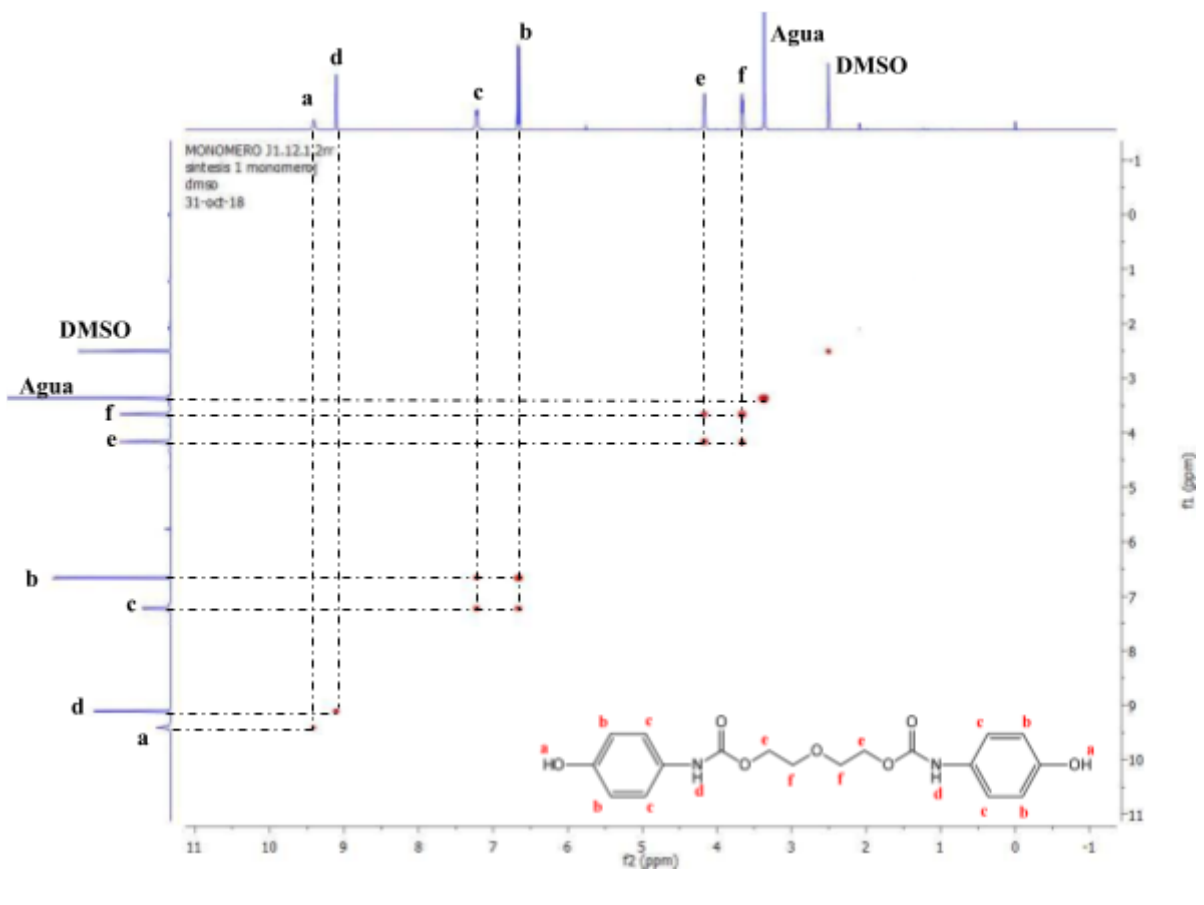
Tabla 26. Información del espectro de RMN ^1H para el intermediario para obtener \mathbf{m}_j .

Átomo	$\delta(\text{ppm})$	J (Hz)	Multiplicidad	Integración
a	9.41	-	s	2
b	6.66	10.0	m	4
c	7.22	10.0	d	4
d	9.11	-	s	2
e	4.17	10.0	dd	4
f	3.66	10.0	dd	4

}



b



En la Figura 44 se corrobora el acoplamiento protón-protón de los hidrógenos presentes en el monómero m_j como se señala en el espectro los protones marcados con la letra b están acoplados con los protones marcado con la letra c, y los protones c están acoplados con los protones b, otro acoplamiento que ocurre es entre los protones marcados con la letra e que se acoplan con los protones marcados con la letra f, y los protones f están acoplados con los protones e.

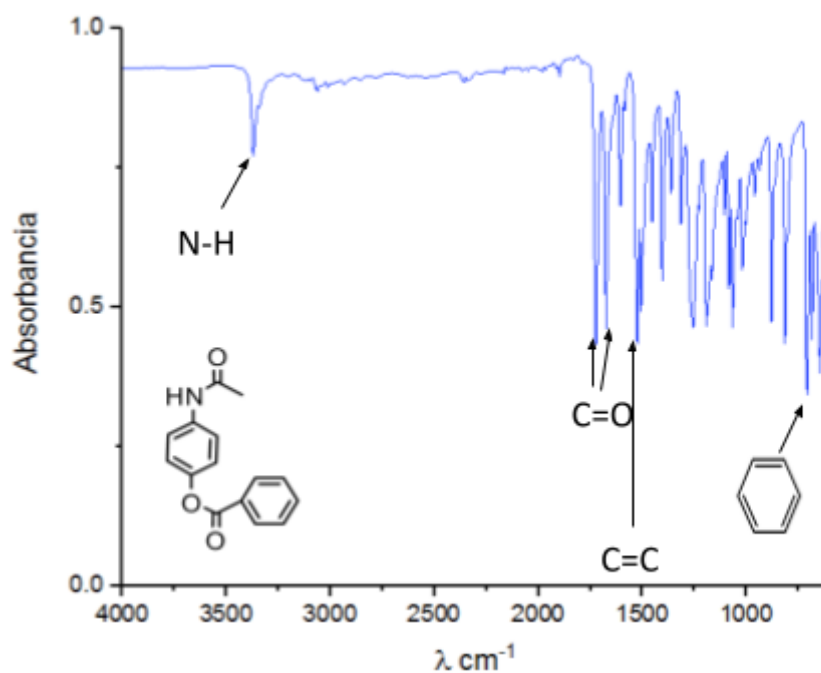
3.8. Caracterización del monómero m_j por la Ruta 2b.

En el caso de la ruta de síntesis 2b los resultados obtenidos son parciales debido a que conlleva una serie de pasos que aún no se han logrado obtener los compuestos deseados para posteriormente continuar con la síntesis restante para llegar al monómero m_j , a continuación, solo se muestran los resultados obtenidos hasta ahora.

3.8.1. Análisis estructural del 4AcePhBz

Espectro de IR del 4AcePhBz

A continuación, se muestra el espectro de infrarrojo de la primera etapa de síntesis de protección como ya se describió en la parte experimental.

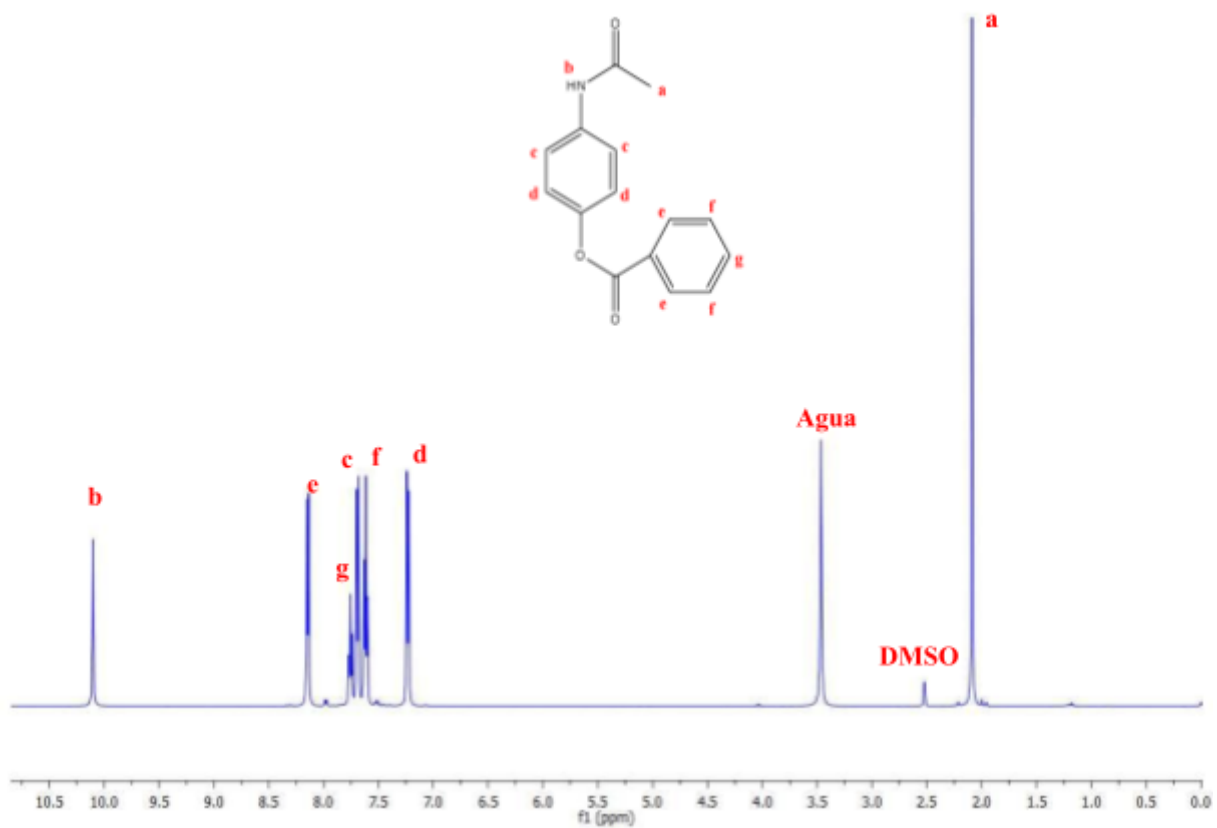


El espectro de infrarrojo se encontró los grupos funcionales presente el 4AcePhBz, se pueden observar señales características de los grupos funcionales del 4AcePhBz en las que se encuentran: 1721 cm^{-1} estiramiento del grupo C=O del grupo amida, 1608 cm^{-1} estiramiento del C=O del grupo éster, 1300-1050 cm^{-1} del C-O-C, 1602 cm^{-1} C=C del

grupo aromático, 1218 cm^{-1} C-O-C del grupo éster, 787 cm^{-1} flexión por la presencia de los hidrógenos aromáticos di sustituidos en posición *para*, $3310\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ N-H.

Resonancia magnética nuclear del 4AcePhBz.

Analizando la estructura química del 4AcePhBz las señales que corresponden al compuesto se puede distinguir que algunos de los protones poseen un ambiente químico similar, dichos protones se denominan equivalentes y son representados como aparecen en la Figura 46.

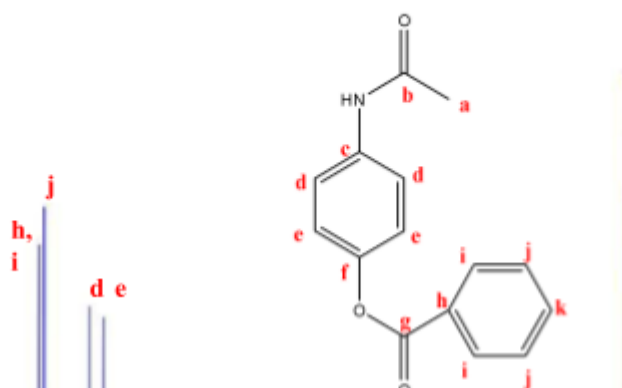


En el caso de los protones aromáticos que están en posición *para*, comparten el mismo ambiente químico, es decir ambos se ven afectados por los sustituyentes, teniendo una interacción directa con el átomo de oxígeno y nitrógeno. En el caso de los protones aromáticos lateral sucede algo similar, los protones son químicamente equivalentes.

Las señales de 4AcePhBz se muestran en la tabla para el caso de RMN ^1H . En el caso del RMN ^{13}C (125 MHz) se encontraron señales a: 24.4, 120.3, 122.5, 129.4, 130.2, 134.5, 137.6, 148.2, 165.24, 168.8 ppm.

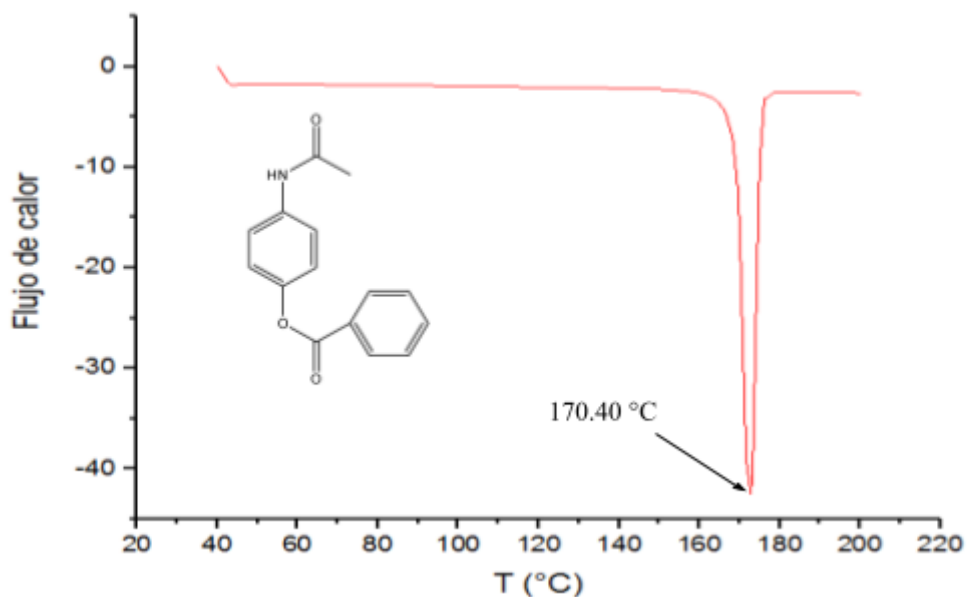
Tabla 27. Información del espectro de RMN ^1H para 4AcePhBz.

Átomo	$\delta(\text{ppm})$	J (Hz)	Multiplicidad	Integración
a	2.10	-	s	3
b	10.10	-	s	1
c	7.67	10.0	d	2
d	7.22	10.0	d	2
e	8.14	10.0	d	2
f	7.61	15.0	t	2
g	7.75	15.0	t	1



3.8.2. Análisis térmico del 4AcePhBz

Los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones: primer calentamiento de 40 °C a 180 °C con el fin de borrar la historia térmica y evaporar los compuestos volátiles que pudieran estar contenidos en la muestra. Posteriormente se procedió al enfriamiento con nitrógeno y enseguida se llevó a cabo un segundo calentamiento 50°C a 200°C y se toman los valores de este ciclo. Los experimentos se realizaron a una velocidad de 10 °C/min.



Se observó un punto de fusión de 170.40 °C con una pureza del 99.658 %, debido a que se presentó fusión se pensó que el compuesto podría ser cristalino por lo cual se realizó el monocristal y en seguida se muestran los resultados.

3.8.3. Análisis por DRX del 4AcePhBz

Se obtuvo el monocristal (Figura 55), el compuesto 4AcePhBz presenta un sistema cristalino monoclinico.

Tabla 28. Datos de cristal y refinamiento del 4AcePhBz.

<i>Datos de cristal y refinamiento de la estructura para D138.</i>		
<i>Formula empírica</i>	$C_{15} H_{13} N O_3$	
<i>Peso molecular</i>	255.26 g/mol	
<i>Temperatura</i>	295(2) K	
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclinico	
<i>Grupo espacial</i>	$P2_1/n$	
<i>Dimensiones de la celda</i>	$a = 12.6760(12) \text{ \AA}$ $b = 5.2509(3) \text{ \AA}$ $c = 19.6955(18) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 105.037(7)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
<i>Volumen</i>	$1266.05(19) \text{ \AA}^3$	
<i>Z</i>	4	
<i>Densidad (calculada)</i>	1.339 Mg/m^3	
<i>Coefficiente de absorción</i>	0.059 mm^{-1}	
<i>F (000)</i>	536	
<i>Tamaño del cristal</i>	$0.600 \times 0.125 \times 0.050 \text{ mm}^3$	
<i>rango θ para colección de datos</i>	2.534 a 19.995°.	
<i>Rangos de índices</i>	$-15 \leq h \leq 15, -6 \leq k \leq 6, -24 \leq l \leq 24$	

Reflexiones recogidas	24695
Reflexiones independientes	2412 [R(int) = 0.0800]
Datos/restricciones/parámetros	2412 / 0 / 176
Bondad del ajuste en F^2	0.854
Índices R finales	[I > 2sigma (I)] R1 = 0.0388, wR2 = 0.0886
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0843, wR2 = 0.1030
Coefficiente de extinción	n / a

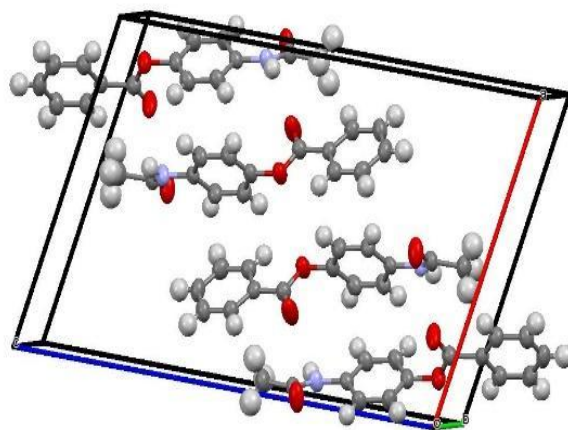
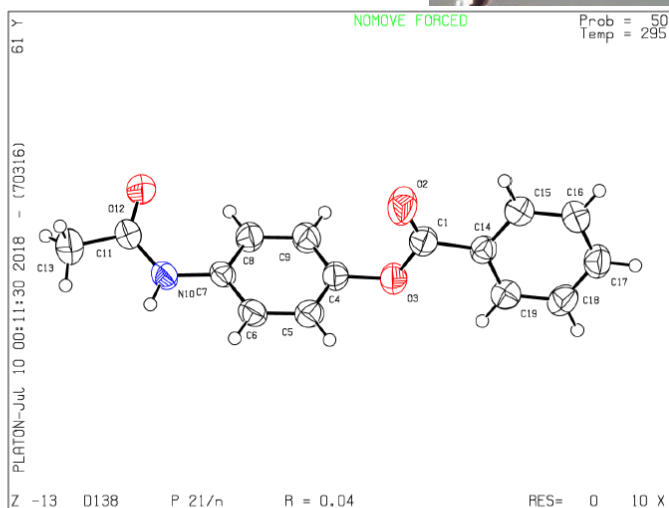


Figura SEQ Figura * ARABIC 50. Estructura cristalina del 4AcePhBz.

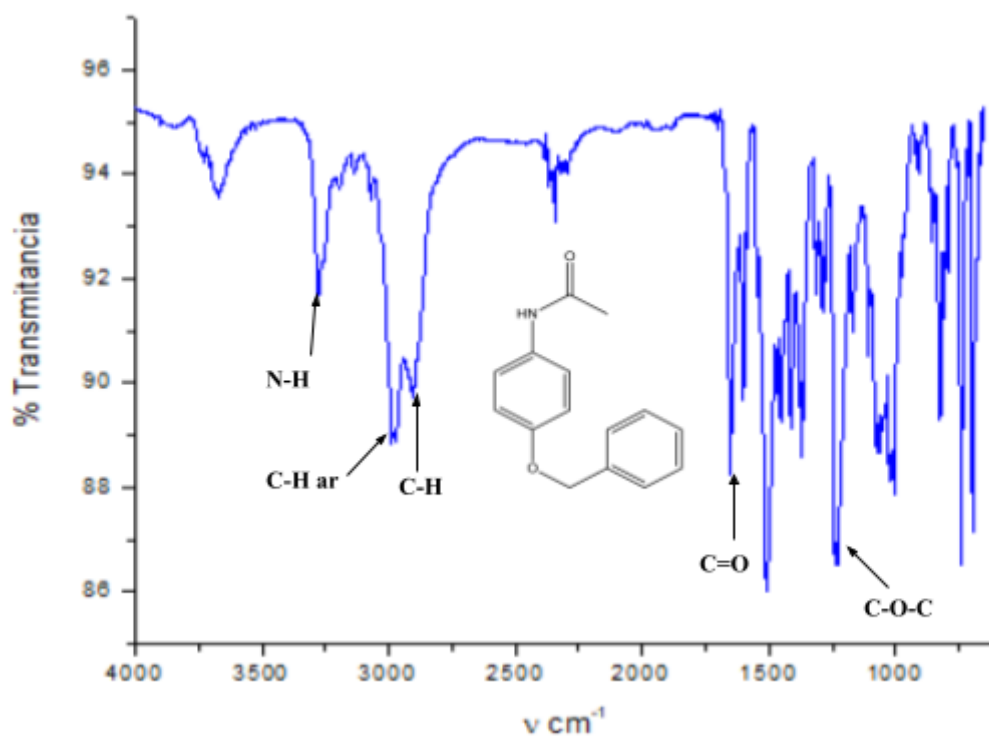
En la Figura 52 se observa el empaquetamiento del 4AcePhBz, esto puede deberse a una interacción débil del protón del grupo amida N-H con el grupo carbonilo C=O de otra molécula de 4AcePhBz es por esto el empaquetamiento del monocristal.

Al terminar el análisis y caracterización de este compuesto se realizó la caracterización del otro compuesto obtenido. La diferencia entre estos dos compuestos es que uno se protegió con el cloruro de benzoilo y el otro con cloruro de bencilo, a continuación, se muestran los resultados obtenidos utilizando el cloruro de bencilo.

3.9. Análisis estructural del 4BPhAce.

Espectro de IR del 4BPhAce.

Analizando el espectro de infrarrojo se encontró los grupos funcionales presente en el 4BPhAce, se pueden observar señales características de los grupos funcionales del 4BPhAce en las que se encuentran: 3040 cm^{-1} estiramiento $=\text{C-H}$ aromático, 2963 cm^{-1} combinación de frecuencias C-H de los metileno, 1711 cm^{-1} estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$ del grupo amida, 1608 cm^{-1} $\text{C}=\text{C}$ del grupo aromático, 1220 cm^{-1} C-O-C del grupo éter, 757 cm^{-1} flexión por la presencia de los hidrógenos aromáticos di sustituidos en posición para, $3310\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ N-H.



Resonancia magnética nuclear del 4BPhAce.

Analizando la estructura química del 4BPhAce las señales que corresponden al compuesto se puede distinguir que algunos de los protones poseen un ambiente químico similar, dichos protones se denominan equivalentes y son representados como aparecen en la Figura 53.

En el caso de los protones aromáticos que están en posición *para*, comparten el mismo ambiente químico, es decir ambos se ven afectados por los sustituyentes, teniendo una interacción directa con el átomo de oxígeno y nitrógeno. En el caso de los protones aromáticos lateral sucede algo similar, los protones son químicamente equivalentes. La única diferencia con el anterior compuesto es a que uno corresponde a un éter y el otro un éster en el caso de la protección.

Las señales de 4BPhAce se muestran en la tabla para el caso de RMN ^1H . En el caso del RMN ^{13}C (125 MHz) se encontraron señales a: 24.3, 69.4, 115.0, 120.9, 128.0, 128.9, 133.0, 137.7, 154.4, 168.3 ppm.

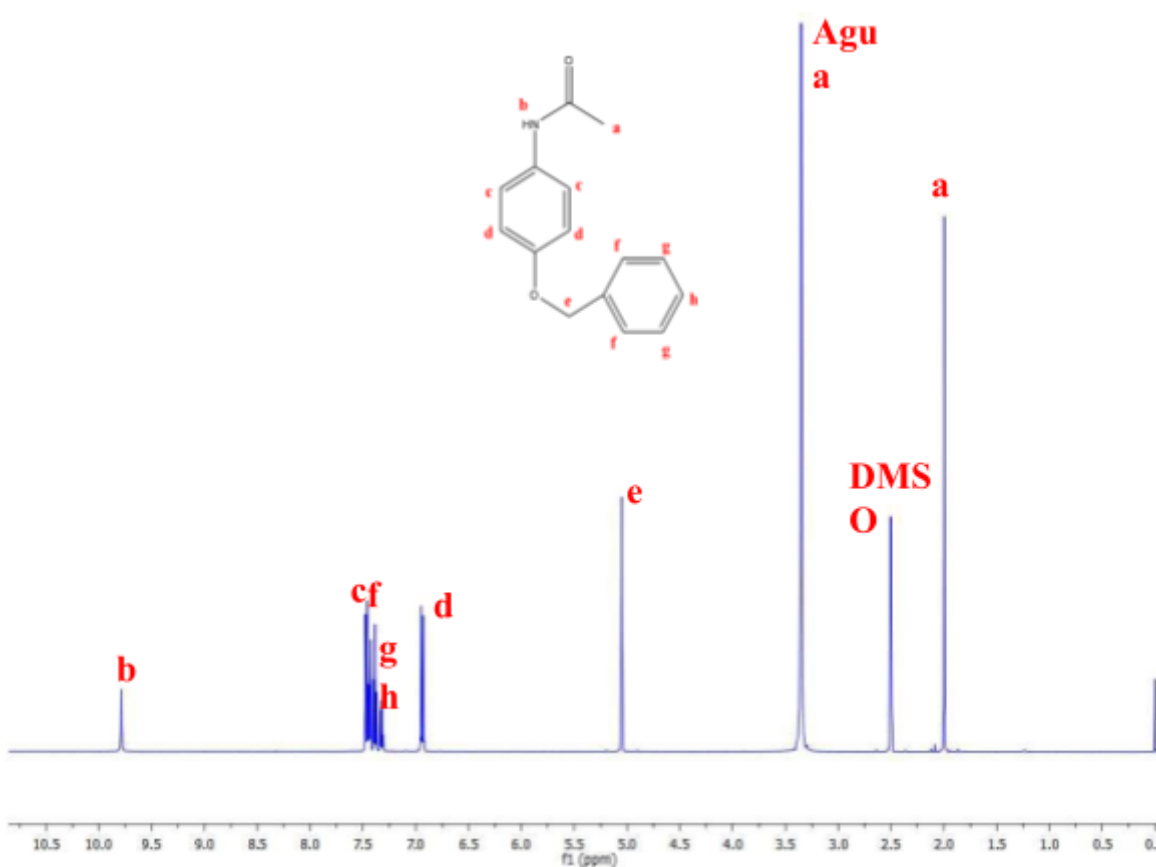


Tabla 29. Información del espectro de RMN ¹H para 4BPhAce.

Átomo	δ(ppm)	J (Hz)	Multiplicidad	Integración
a	2.00	-	s	3
b	9.79	-	s	1
c	7.47	5.0	m	2
d	6.94	10.0	m	2
e	5.05	-	s	2
f	7.44	5.0	m	2
g	7.38	15.0	m	2
h	7.32	15.0	ddd	1

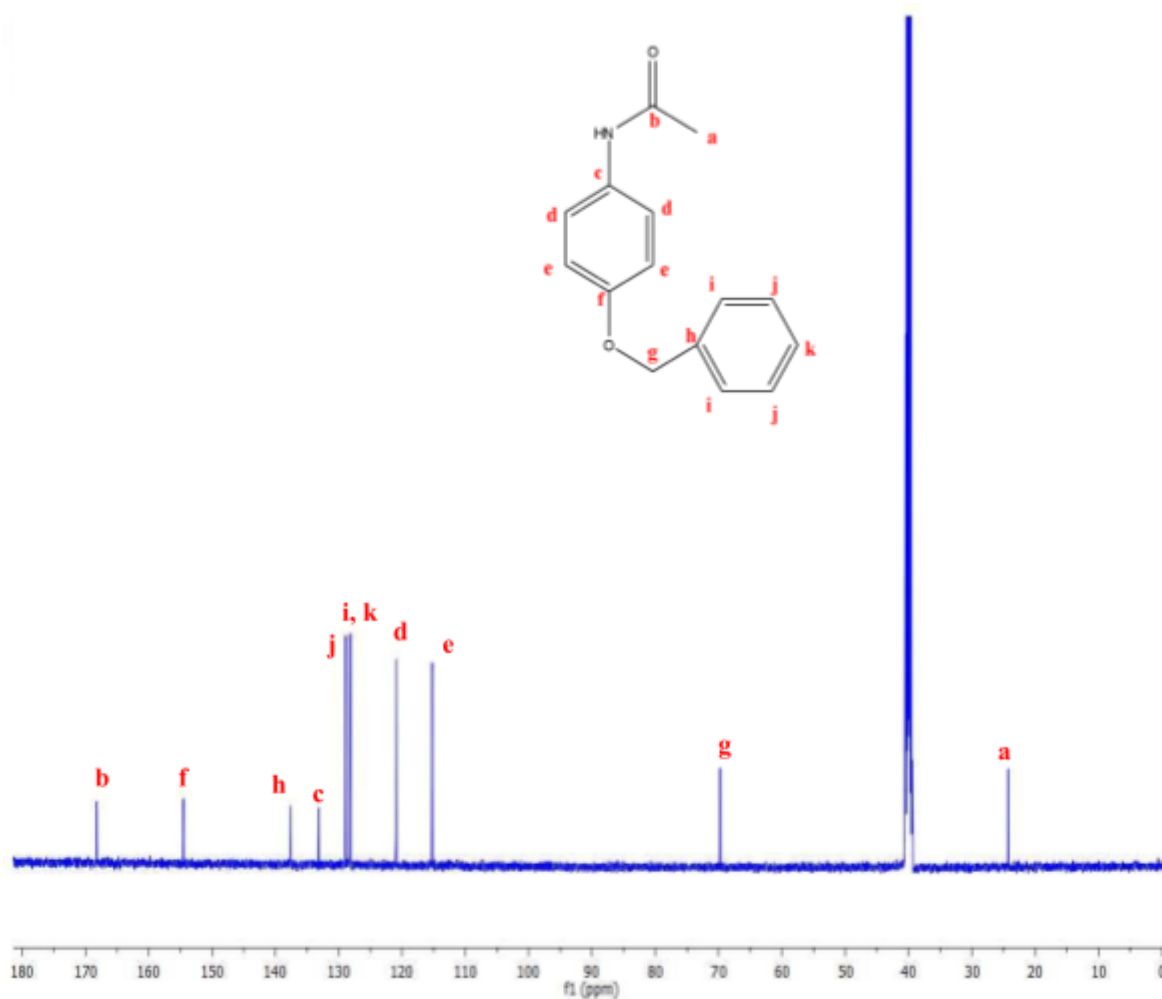
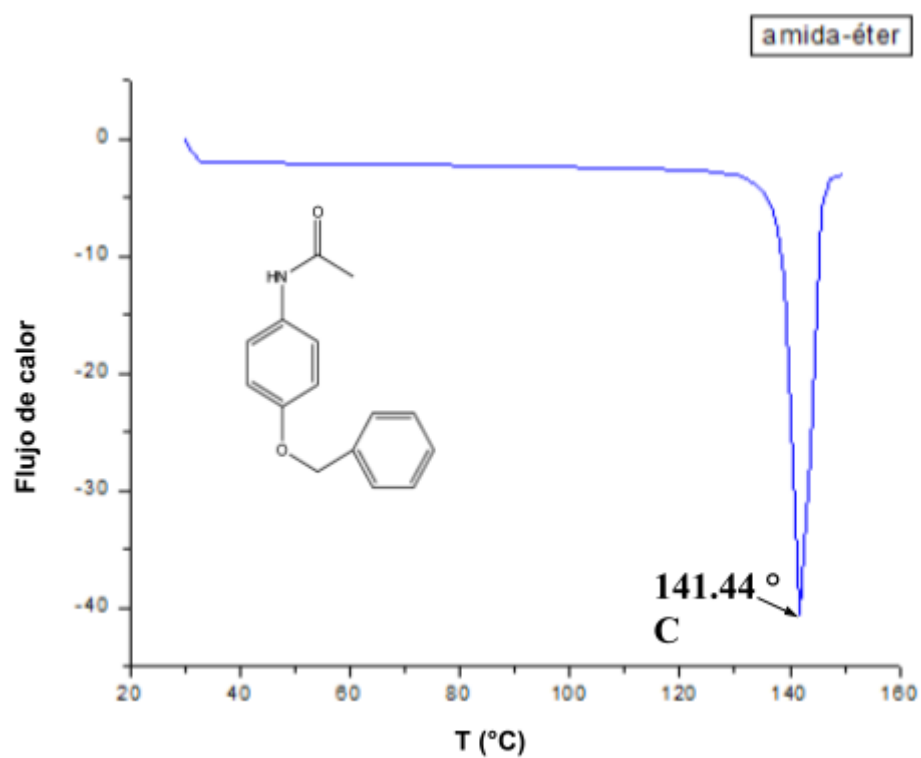


Figura SEQ Figura * ARABIC 54. Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz) del 4BPhAce.

3.9.1. Análisis térmico del 4BPhAce.

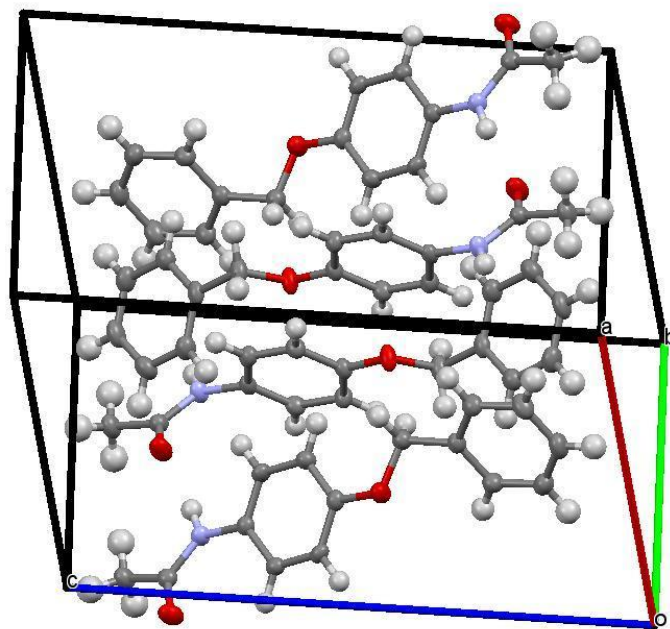
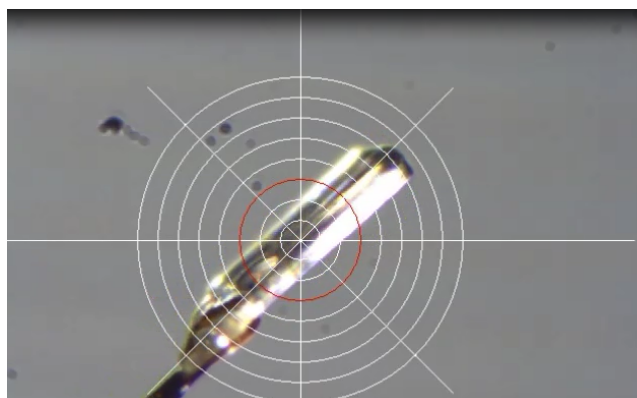
Los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones: primer calentamiento de 40 °C a 140 °C. Posteriormente se procedió al enfriamiento con nitrógeno y enseguida se llevó a cabo un segundo calentamiento 50°C a 150°C y se toman los valores de este ciclo. Los experimentos se realizaron a una velocidad de 10 °C/min.



Este compuesto también presentó un punto de fusión de 141.44 °C. La pureza se calculó por DSC obteniendo un valor 99.645 %.

3.9.2. Análisis de DRX del 4BPhAce.

Se obtuvo el monocristal (Figura 57) el cual presenta un sistema cristalino triclinico.



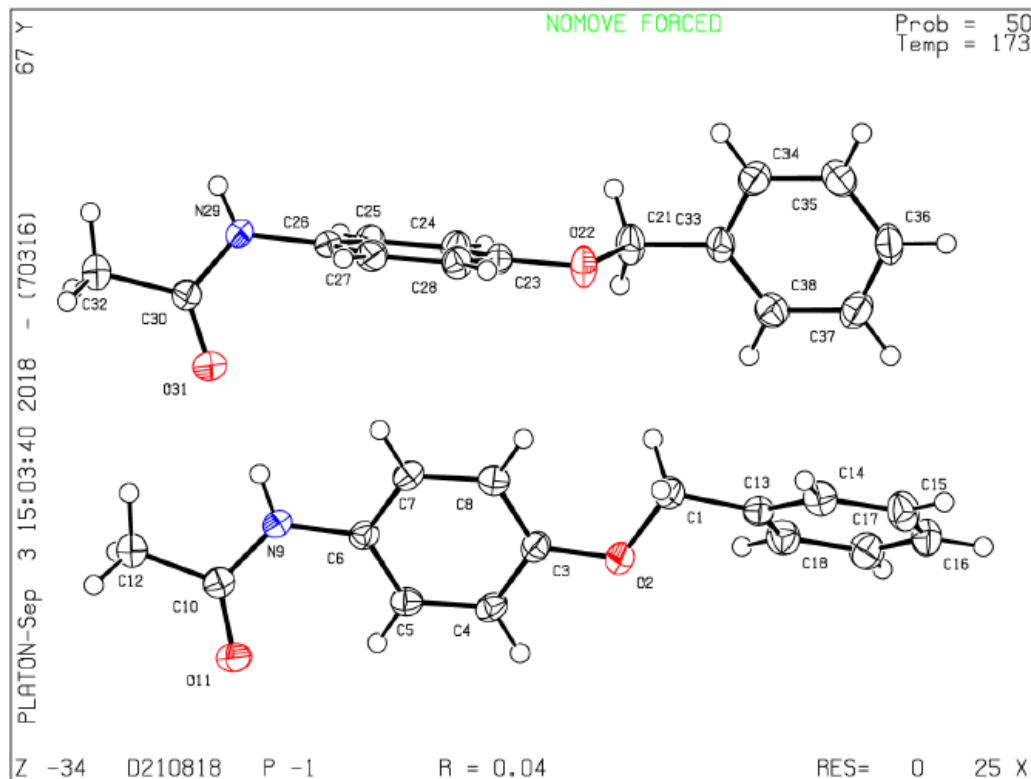


Tabla 30. Datos de cristal y refinamiento del 4BPhAce.

<i>Datos de cristal y refinamiento de la estructura para D210818.</i>		
Formula empírica	C15 H15 N O2	
Peso molecular	241.28	
Temperatura	173(2) K	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda	a = 9.2785(6) Å	α = 88.591(5) °.
	b = 9.4899(5) Å	β = 78.909(5) °.
	c = 14.6973(10) Å	γ = 79.870(5) °.
Volumen	1250.10(14) Å³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.282 Mg/m³	

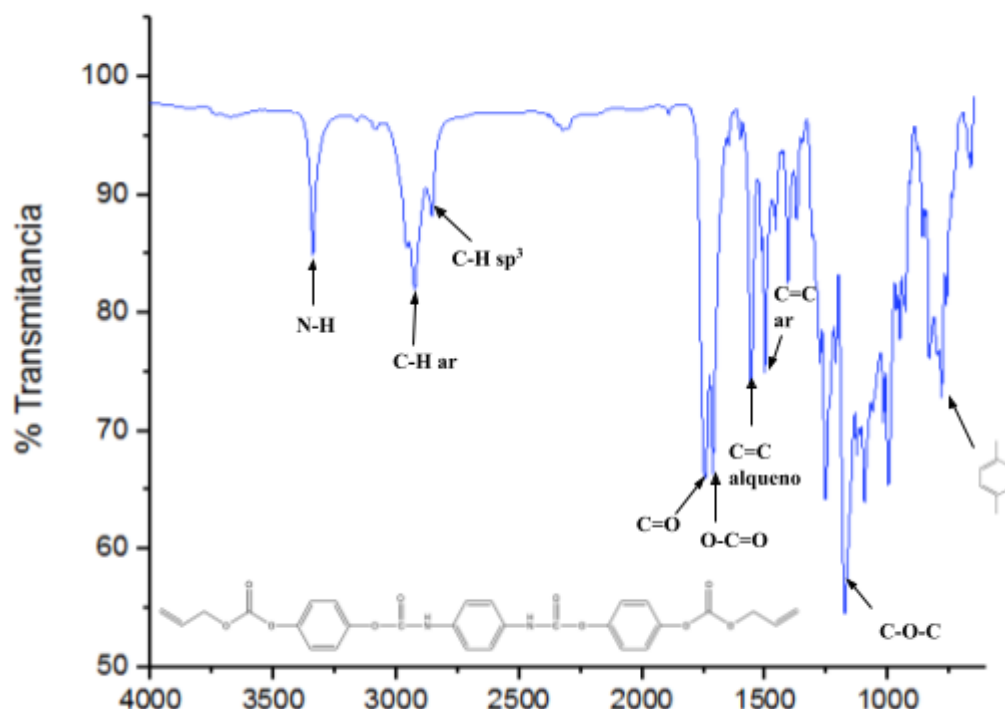
<i>Coefficiente de absorción</i>	0.054 mm ⁻¹
<i>F (000)</i>	512
<i>Tamaño del cristal</i>	0.576 x 0.323 x 0.073 mm ³
<i>rango θ para colección de datos</i>	2.369 a 22.000°.
<i>Rangos de índices</i>	-12<=h<=12, -12<=k<=12, -19<=l<=19
<i>Reflexiones recogidas</i>	33033
<i>Reflexiones independientes</i>	6243[R(int) = 0.0439]
<i>Datos/restricciones/parámetros</i>	6243 / 0 / 333
<i>Bondad del ajuste en F²</i>	0.908
<i>Índices R finales</i>	[I> 2sigma (I)] R1 = 0.0386, wR2 = 0.0895
<i>Índices R (todos los datos)</i>	R1 = 0.0690, wR2 = 0.0991
<i>Coefficiente de extinción</i>	n / a

En la Figura 57 se observa el empaquetamiento del 4BPhAce, esto puede deberse a una interacción débil del protón del grupo amida N-H con el grupo carbonilo C=O de otra molécula de 4BPhAce es por esto el empaquetamiento del monocristal.

3.10. Caracterización del monómero m_k .

Como ya se mencionó anteriormente los monómeros m_i y m_j sintetizados son derivados potenciales para la obtención de otros compuestos, que van desde compuestos de bajo peso molecular, nuevos monómeros, y polimerización de estos, en el capítulo experimental se describió la síntesis del monómero m_k que es un derivado del monómero m_i , enseguida se muestra la caracterización de m_k .

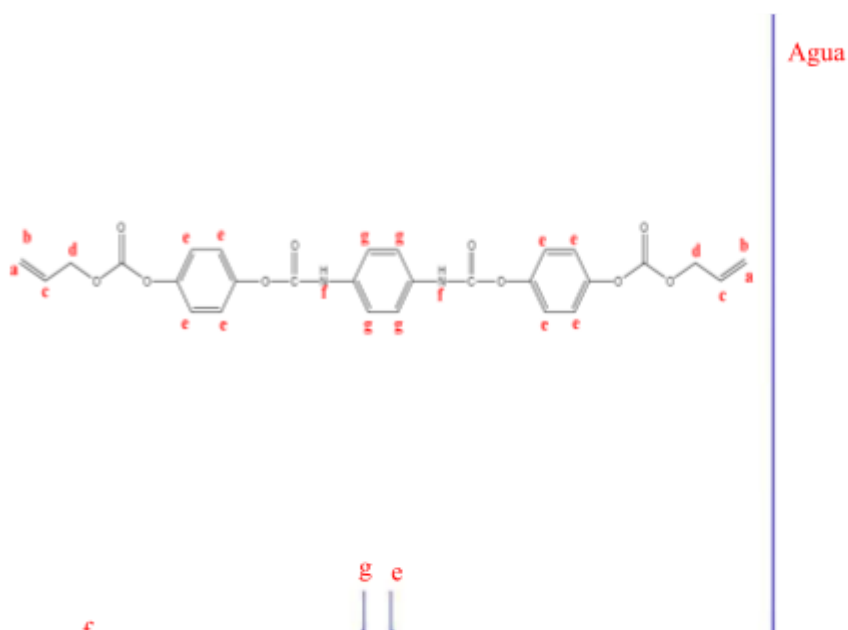
3.10.1. Análisis estructural del monómero m_k



Analizando el espectro de infrarrojo se encontró los grupos funcionales presente en el monómero m_k , se observan señales características de los grupos funcionales del monómero m_k en las que se encuentran: 2963-3086 cm^{-1} estiramiento C-H del metileno, 3175-3340 cm^{-1} estiramiento del =C-H aromático, 1742 cm^{-1} estiramiento del grupo C=O del grupo uretano, 1713 cm^{-1} estiramiento del grupo C=O del grupo carbonato, 1300-1050 cm^{-1} estiramiento simétrico y asimétrico del O-C=O, 1407 cm^{-1} flexión en el plano =CH₂, 783 cm^{-1} flexión por la presencia de los hidrógenos aromáticos di sustituidos en posición *para*, 3340 cm^{-1} N-H, 1550 cm^{-1} del grupo C=C aromático, 1256 cm^{-1} del grupo -C-O-C-, 1649 cm^{-1} del grupo C=C del grupo alilo.

Resonancia magnética nuclear del m_k .

Analizando la estructura química del monómero m_k las señales que corresponden al compuesto se puede distinguir que varios de los protones poseen un ambiente químico similar, dichos protones se denominan equivalentes.



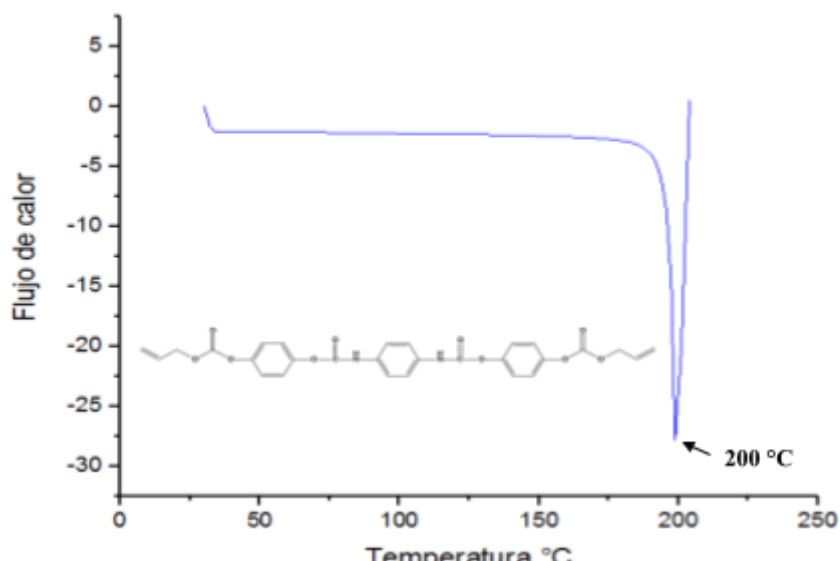
En el caso de los protones aromáticos central que están en posición *para*, comparten el mismo ambiente químico, es decir ambos se ven afectados por los sustituyentes, teniendo una interacción directa con el átomo de nitrógeno. En el caso de los protones aromáticos lateral sucede algo similar, los protones son químicamente equivalentes, pero estos protones se ven afectados por los sustituyentes en posición *para*, por un lado, con el oxígeno del grupo carbonato y por el otro lado con el oxígeno del grupo uretano. Las señales de **m_k** se muestran en la Tabla 31 para el caso de RMN ¹H. En el caso del RMN ¹³C (125 MHz) se encontraron señales a: 68.3, 118.2, 121.8, 122.0, 132.1, 133.6, 148.1, 150.0, 154.2 ppm.

Tabla 31. Información del espectro de RMN ¹H del monómero m_k.

Átomo	δ(ppm)	J (Hz)	Multiplicidad	Integración
a	5.39	20	dq	2
b	5.30	15	dq	2
c	5.99	35	ddt	2
d	4.69	-	s	2
e	6.76	10	m	8
f	9.54	-	s	2
g	7.01	15.0	m	2

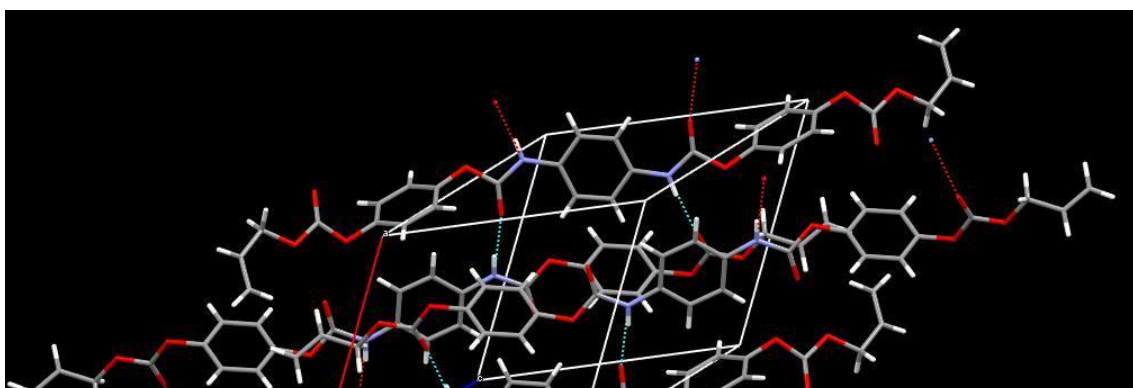
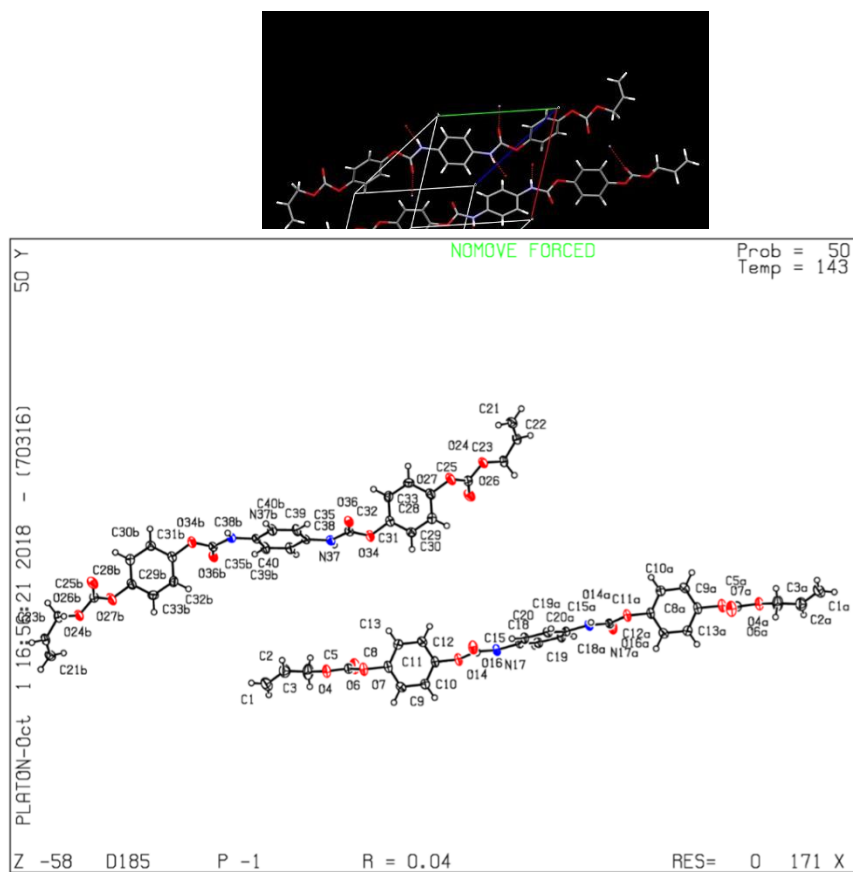
3.10.2. Análisis térmico del monómero m_k .

Los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones: primer calentamiento de 40 °C a 180 °C. Posteriormente se procedió al enfriamiento con nitrógeno y enseguida se llevó a cabo un segundo calentamiento 50°C a 200°C y se toman los valores de este ciclo. Los experimentos se realizaron a una velocidad de 10 °C/min. La pureza se calculó por DSC obteniendo un valor 99.154 %. Se obtiene una temperatura de fusión de 200°C esto se debe que al tener grupos alilos en los extremos de la molécula se pierde la estabilidad por resonancia, además el grupo alilo le da a la molécula un poco de flexibilidad.



3.10.3. Análisis por DRX del monómero m_k .

Se obtuvo el monocristal del monómero m_k , los datos y refinamiento del cristal se muestra en la tabla 32.



La estructura del monómero m_k , presenta interacción por puentes de hidrógeno con otra molécula m_k , las interacciones por puentes de hidrogeno ocurren entre los grupos N-H del grupo uretano con el carbonilo del grupo uretano de otra molécula m_k , también ocurre otra interacción entre el grupo N-H del uretano con el carbonilo del grupo carbonato de otra molécula m_k y debido a esta interacción es el arreglo estructural de la molécula.

Tabla 32. Datos de cristal y refinamiento del monómero m_k .

<i>Datos de cristal y refinamiento de la estructura para D185.</i>	
<i>Formula empírica</i>	$C_{28} H_{24} N_2 O_{10}$
<i>Peso molecular</i>	548.49 g/mol
<i>Temperatura</i>	43(2) K
<i>Sistema cristalino</i>	Triclínico
<i>Grupo espacial</i>	P-1
<i>Dimensiones de la celda</i>	a = 9.8645(7) Å $\alpha = 83.730(5)^\circ$. b = 11.2631(6) Å $\beta = 71.337(5)^\circ$. c = 13.1195(10) Å $\gamma = 66.278(5)^\circ$.
<i>Volumen</i>	1263.99(16) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>Densidad (calculada)</i>	1.441 Mg/m ³
<i>Coefficiente de absorción</i>	0.068 mm ⁻¹
<i>F (000)</i>	572
<i>Tamaño del cristal</i>	0.285 x 0.264 x 0.034 mm ³
<i>rango θ para colección de datos</i>	2.574 a 20.499°.
<i>Rangos de índices</i>	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16
<i>Reflexiones recogidas</i>	28024
<i>Reflexiones independientes</i>	5148 [R(int) = 0.0845]
<i>Datos/restricciones/parámetros</i>	5148 / 0 / 368
<i>Bondad del ajuste en F²</i>	0.839

<i>Índices R finales</i>	[I> 2sigma (I)] R1 = 0.0442, wR2 = 0.0950
<i>Índices R (todos los datos)</i>	R1 = 0.0860, wR2 = 0.1061
<i>Coefficiente de extinción</i>	0.0073(13)

Para la obtención de este monómero se realizaron dos rutas de síntesis, descritas en el capítulo experimental, la caracterización descrita anteriormente corresponde a la obtención

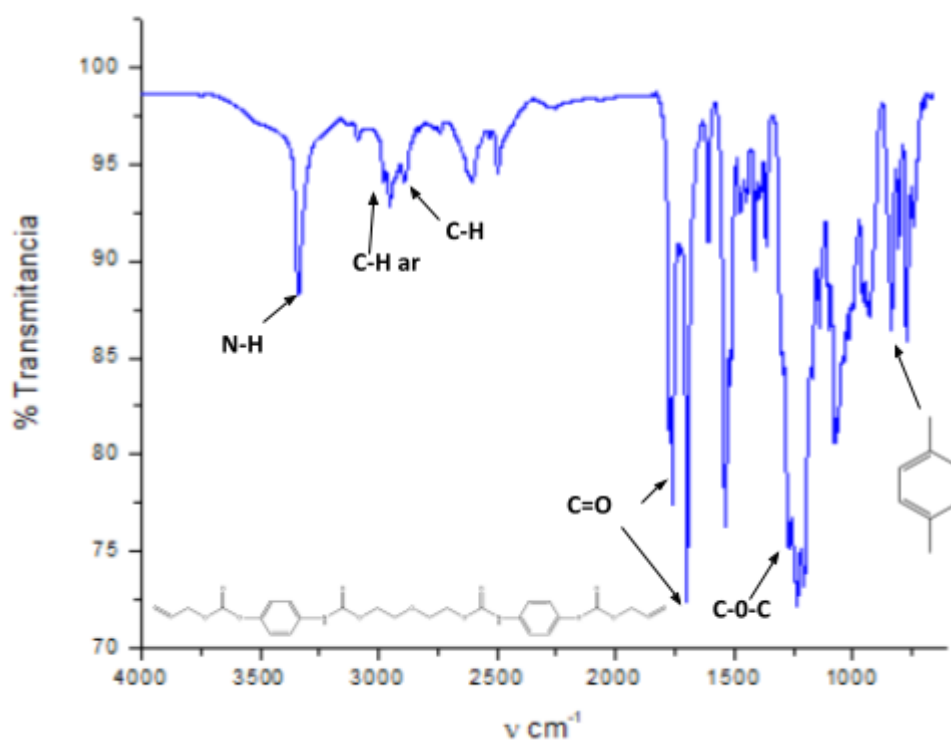
del monómero m_k a partir del monómero m_i , la caracterización del mismo monómero m_k por otra ruta de síntesis presenta los mismos resultados que el análisis y caracterización ya mencionada.

3.11. Caracterización del monómero m_i .

Se realizó la caracterización y análisis del monómero m_i , que se muestra a continuación.

3.11.1. Análisis estructural del monómero m_i .

Espectro de IR del monómero m_i .

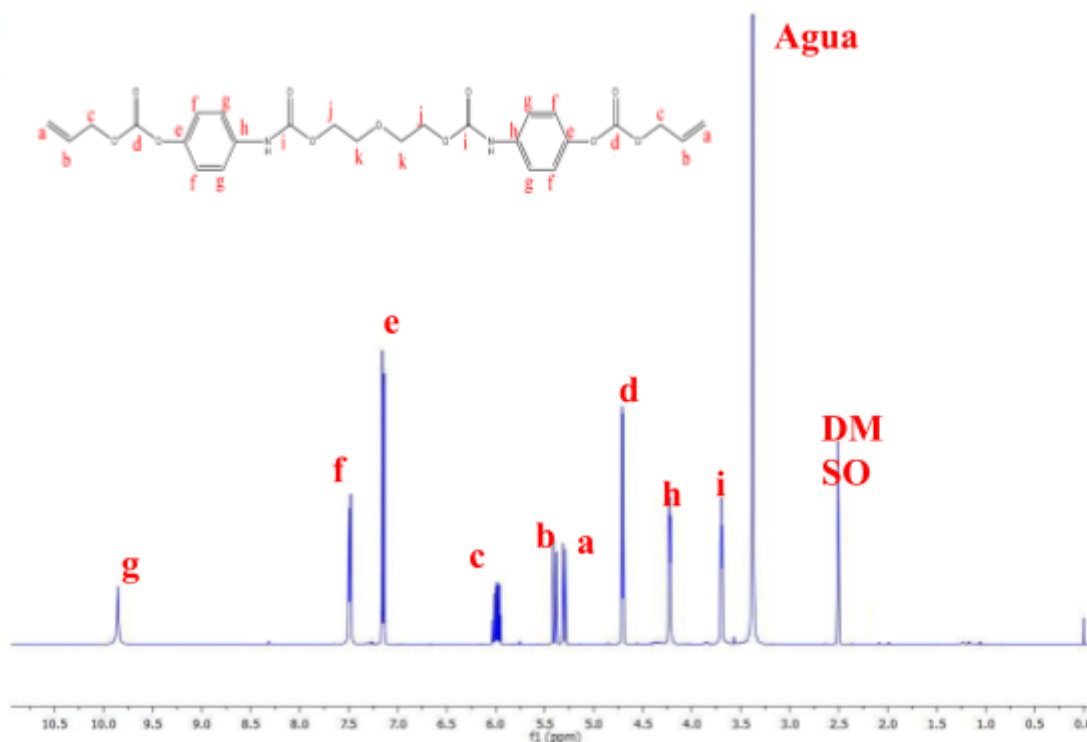


En el espectro de infrarrojo se encontraron los grupos funcionales presente en el monómero m_i , se pueden observar señales características de los grupos funcionales del monómero m_i en las que se encuentran: 2983cm^{-1} estiramiento C-H de los metilenos, 3040 cm^{-1}

estiramiento del =C-H aromático, 1758 cm^{-1} estiramiento del grupo C=O del grupo uretano, 1701 cm^{-1} estiramiento del grupo C=O del grupo carbonato, 1300-1050 cm^{-1} estiramiento simétrico y asimétrico del O-C=O, 1414 cm^{-1} flexión en el plano =CH₂, 783 cm^{-1} flexión por la presencia de los hidrógenos aromáticos di sustituidos en posición *para*, 3311 cm^{-1} N-H, 1543 cm^{-1} del grupo C=C aromático, 1245 cm^{-1} del grupo -C-O-C-.

Resonancia magnética nuclear del monómero m₁.

La estructura química del monómero m₁ muestra las señales que corresponden a m₁, se puede distinguir que varios de los protones poseen un ambiente químico similar, dichos protones se denominan equivalentes.

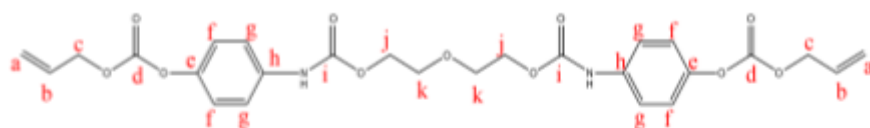


En el caso de los protones aromáticos laterales que están en posición *para*, comparten el mismo ambiente químico, es decir ambos se ven afectados por los sustituyentes, teniendo una interacción directa con el átomo de nitrógeno y el átomo de oxígeno del grupo

carbonato. En el caso de los protones de la cadena alifática sucede algo similar, los protones son químicamente equivalentes, teniendo una interacción directa con átomo de oxígeno del grupo uretano. Las señales del monómero **m**₁ se muestran en la tabla para el caso de RMN ¹H. En el caso del RMN ¹³C (125 MHz) se encontraron señales a: 64.0, 69.0, 69.1, 119.3, 122.0, 132.2, 137.5, 146.0, 153.5, 154.0 ppm.

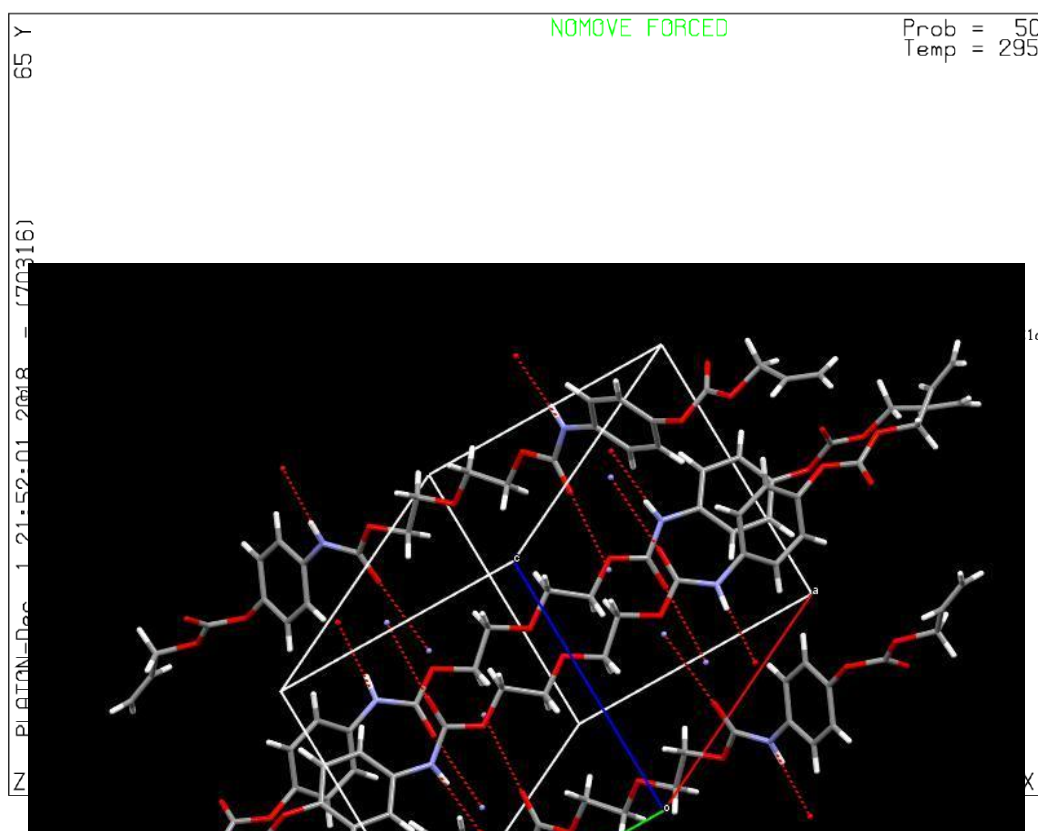
Tabla 33. Información del espectro de RMN ¹H del monómero **m₁.**

Átomo	δ(ppm)	J (Hz)	Multiplicidad	Integración
a	5.30	20	dq	2
b	5.40	25	dq	2
c	5.99	40	ddt	2
d	4.71	10.0	dt	4
e	7.15	10.0	m	4
f	7.49	10.0	m	4
g	9.86	-	s	2
h	4.33	10.0	m	4
i	3.70	10.0	m	4



3.11.2. Análisis por DRX del monómero **m**.

Se obtuvo el monocristal del monómero **m**, los datos y refinamiento del cristal se muestra en la Tabla 34.



En la molécula del monómero m_1 también ocurren interacciones por puentes de hidrogeno como en el caso del monómero m_k , la diferencia entre los dos monómeros es que en el caso del monómero sólo ocurre una clase de interacción por puente de hidrogeno el cual sucede entre el grupo N-H del uretano con otro grupo carbonilo del uretano de otra molécula m_1 . Es debido a esto que presenta ese empaquetamiento el cristal.

Tabla 34. Datos de cristal y refinamiento del monómero m_1 .

<i>Datos de cristal y refinamiento de la estructura para J_Alilo2.</i>	
<i>Formula empírica</i>	$C_{26} H_{28} N_2 O_{11}$
<i>Peso molecular</i>	544.50 g/mol
<i>Temperatura</i>	295(2) K
<i>Sistema cristalino</i>	Ortorrómbico
<i>Grupo espacial</i>	Pccn

<i>Dimensiones de la celda</i>	a = 30.7604(19) Å α= 90°. b= 9.2251(7) Å β=90°. c=9.8035(5) Å γ = 90°.
<i>Volumen</i>	2781.9(3) Å³
<i>Z</i>	4
<i>Densidad (calculada)</i>	1.300 Mg/m³
<i>Coefficiente de absorción</i>	0.062 mm⁻¹
<i>F (000)</i>	1144
<i>Tamaño del cristal</i>	0.530 x 0.113 x 0.051 mm³
<i>rango θ para colección de datos</i>	2.611 a 19.995°.
<i>Rangos de índices</i>	-37<=h<=37, -11<=k<=11, -11<=l<=11
<i>Reflexiones recogidas</i>	41775
<i>Reflexiones independientes</i>	2632 [R(int) = 0.1326]
<i>Datos/restricciones/parámetros</i>	2632 / 0 / 178
<i>Bondad del ajuste en F²</i>	0.785
<i>Índices R finales</i>	[I > 2sigma (I)] R1 = 0.0525, wR2 = 0.1241
<i>Índices R (todos los datos)</i>	R1 = 0.1253, wR2 = 0.1468
<i>Coefficiente de extinción</i>	0.0029(9)

3.12. Polimerizaciones

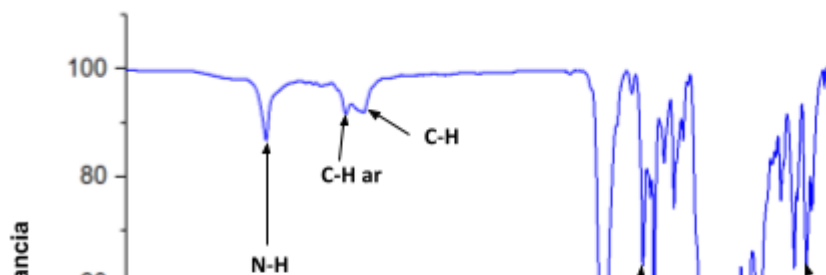
3.12.1. Polimerización del monómero m_1

Se realizó la polimerización de policondensación y en seguida se muestran su caracterización.

Análisis estructural del polímero m_1 .

Espectro de IR del polímero m_1 .

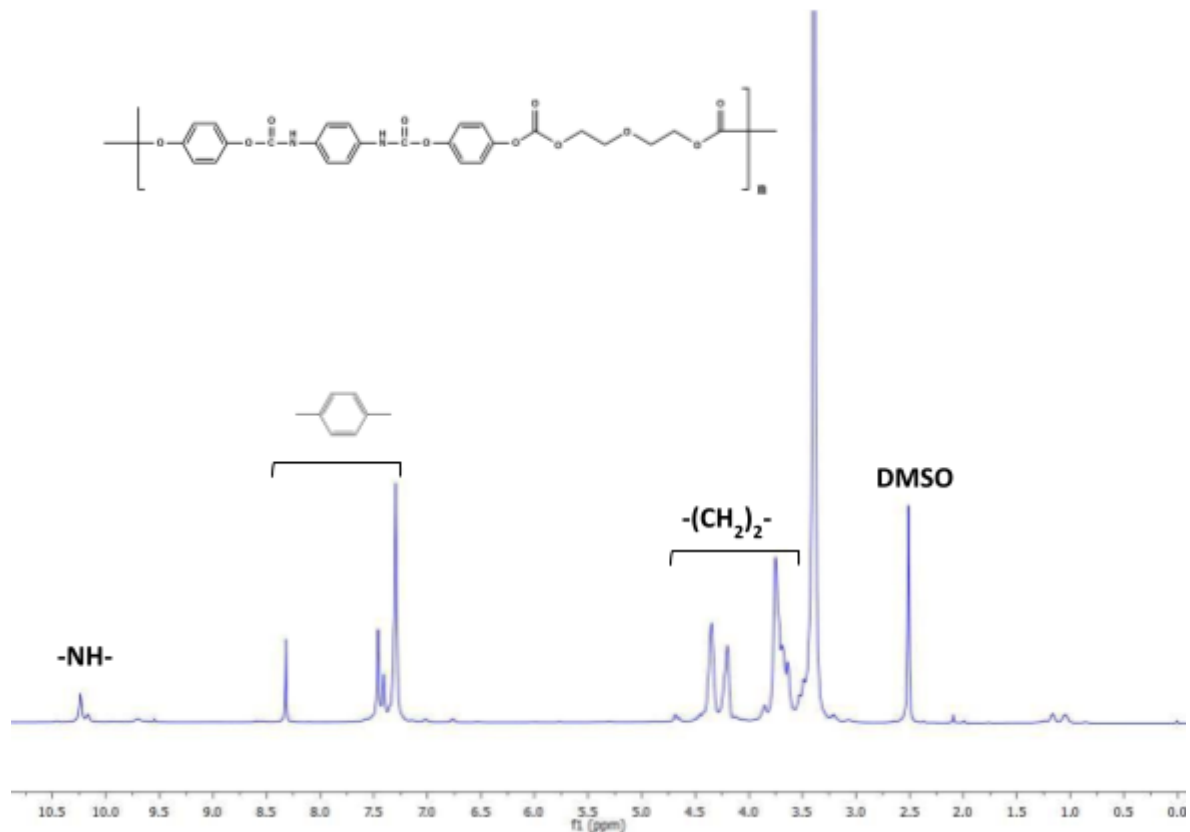
En el espectro de infrarrojo se encontraron los grupos funcionales presente en el polímero como se muestra en la figura 74.



En la Figura 74, se pueden observar señales características de los grupos funcionales del polímero, en las que se encuentran: 2840 cm^{-1} estiramiento C-H de los metilenos, 2960 cm^{-1} estiramiento del =C-H aromático, 1737 cm^{-1} estiramiento del grupo C=O del grupo uretano, siendo una señal ancha se esperaría que se encuentre traslapada con el grupo C=O del grupo carbonato, $1300\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ estiramiento simétrico y asimétrico del O-C=O, 1414 cm^{-1} flexión en el plano =CH₂, 783 cm^{-1} flexión por la presencia de los hidrógenos aromáticos disustituídos en posición para, 3339 cm^{-1} N-H, 1553 cm^{-1} del grupo C=C aromático, 1254 cm^{-1} del grupo -C-O-C-.

Resonancia magnética nuclear del polímero m_r-DGBAC.

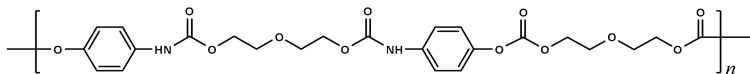
El análisis de RMN confirmó la obtención del polímero como se muestra en la figura 75.



En la región de 7.00 a 8.5 ppm encontramos las señales de los 3 anillos aromáticos presentes en el polímero, arriba de 10.00 ppm la señal del protón del N-H del uretano, mientras que por debajo de 5.00 a 3.00 ppm se encuentran las señales de los metilenos

3.12.2. Polimerización del monómero m_j

Se caracterizó la policondensación del monómero m_j por IR y RMN



En el caso del otro polímero obtenido, en la región de 7.00 a 7.60 ppm encontramos las señales de los 2 anillos aromáticos presentes en el polímero, abajo de 10.00 ppm la señal del protón del N-H del uretano, mientras que por debajo de 5.00 a 3.00 ppm se encuentran las señales de los metilenos.

3.12.3. Polimerización del monómero m_k .

La polimerización se llevó a cabo de manera exitosa obteniendo polímero reticulado, a continuación, se muestra una estructura del polímero propuesta:

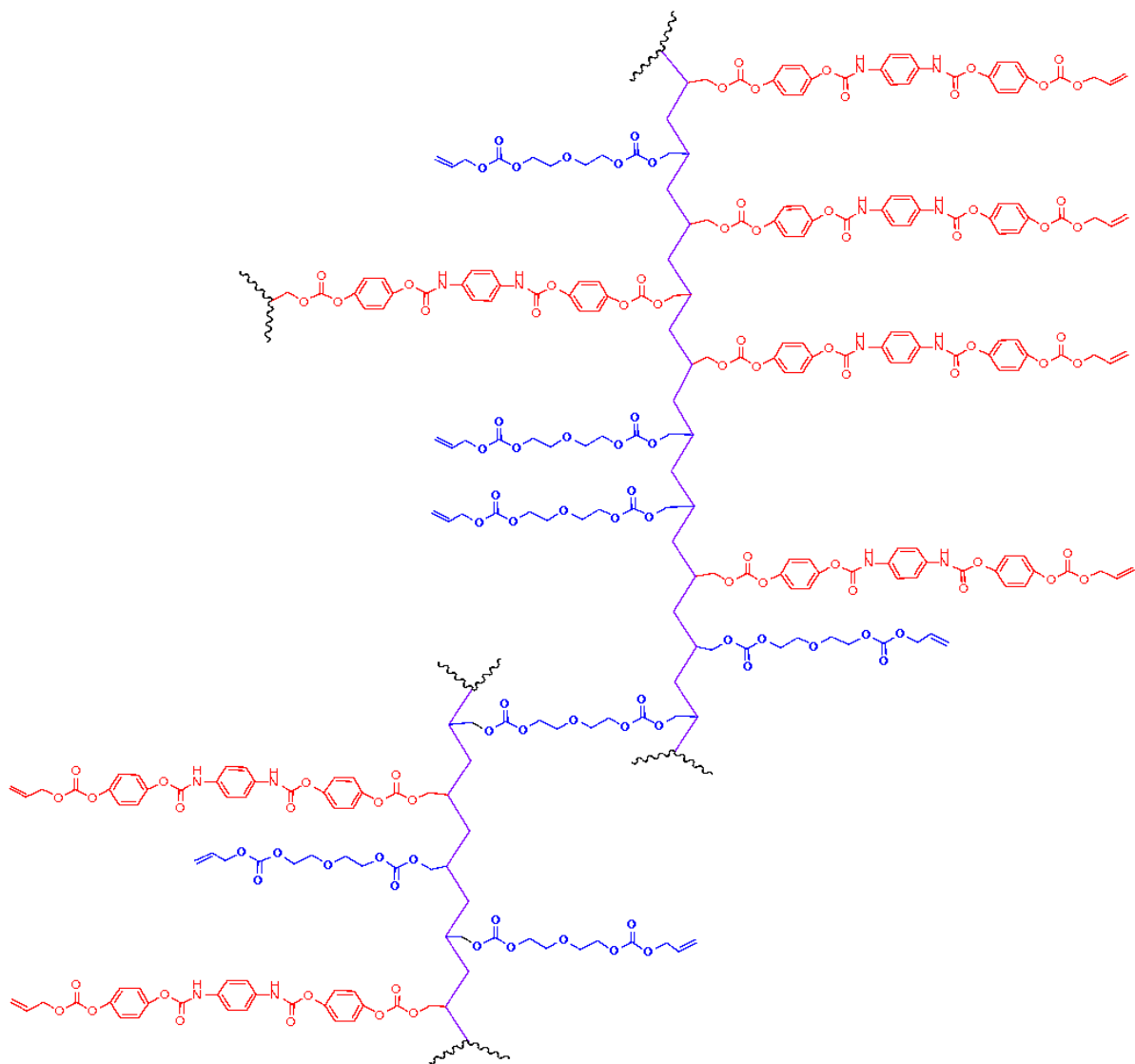


Figura 75. Propuesta de la estructura m_k -DGBAC.

del polimero de



3.12.4. Polimerización del monómero m_i .

De igual manera que en el caso de la polimerización del monómero m_k , la polimerización del monómero m_i se llevó a cabo de manera exitosa obteniendo polímero en red, a continuación, se muestra una estructura del polímero propuesta (Figura 78):

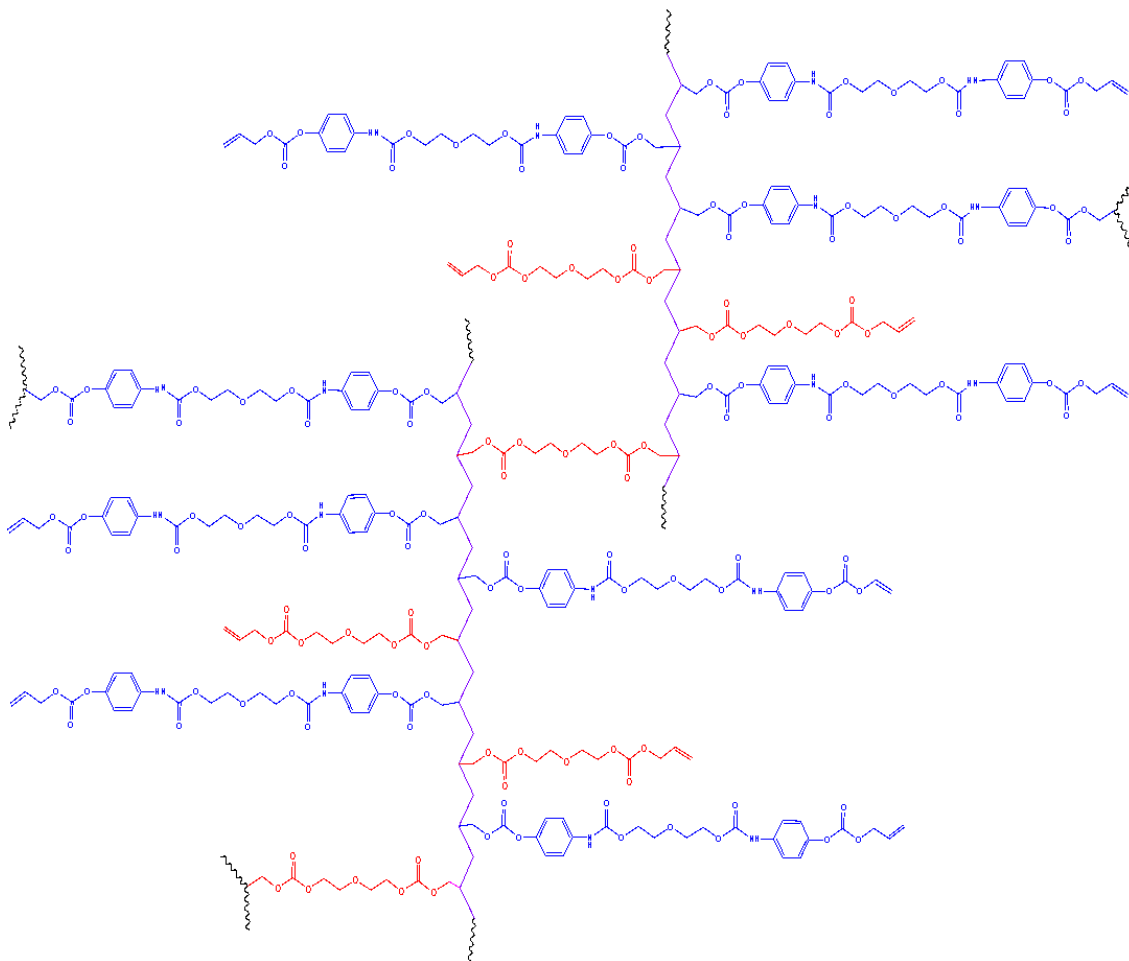
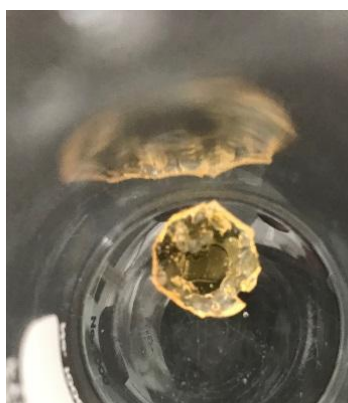


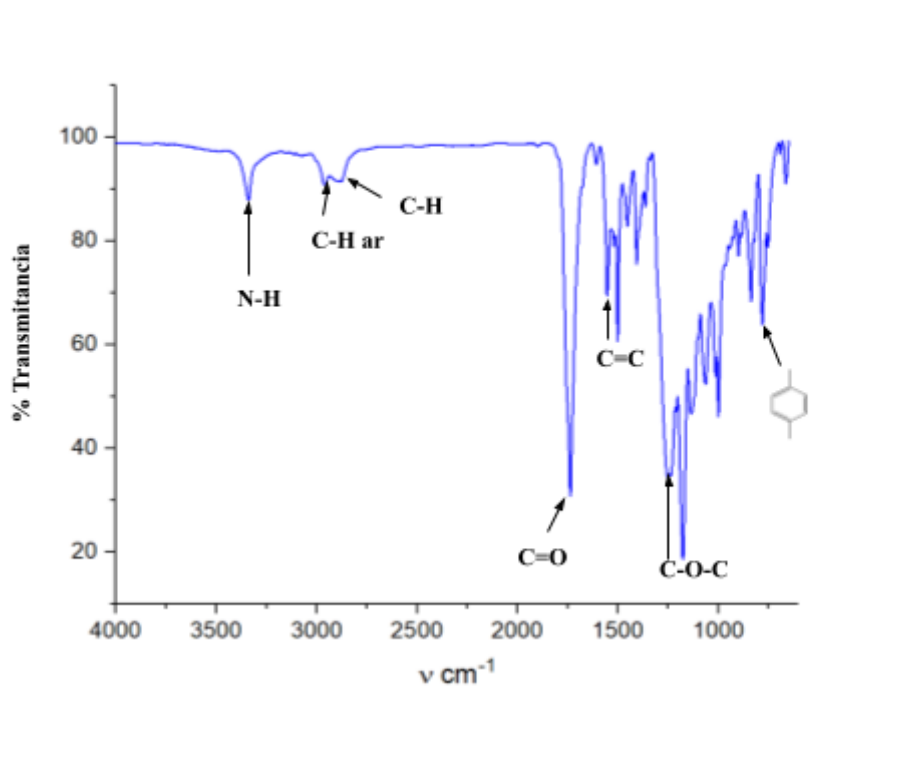
Figura 77. Síntesis del polímero m_i -DGBAC 50-50.



Análisis estructural del polímero m-DGBAC.

Espectro de IR del polímero m-DGBAC.

En el espectro de infrarrojo se encontraron los grupos funcionales presente en el polímero como se muestra en la Figura 79.



En la Figura 79, se pueden observar señales características de los grupos funcionales del polímero, en las que se encuentran: 2840 cm^{-1} estiramiento C-H de los metilenos, 2960 cm^{-1} estiramiento del =C-H aromático, 1737 cm^{-1} estiramiento del grupo C=O del grupo uretano, siendo una señal ancha se esperaría que se encuentre traspalada con el grupo C=O del grupo carbonato, $1300\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ estiramiento simétrico y asimétrico del O-C=O, 1414 cm^{-1} flexión en el plano =CH₂, 783 cm^{-1} flexión por la presencia de los hidrógenos aromáticos di

sustituidos en posición para, 3339 cm^{-1} N-H, 1553 cm^{-1} del grupo C=C aromático, 1254 cm^{-1} del grupo -C-O-C-. Estas señales son muy parecidas a las del polímero de \mathbf{m}_i , esto se debe a que ambos polímeros tienen los mismos grupos funcionales en su estructura.

Capítulo 4

Conclusiones

4.1. Conclusiones

4.1.1. Conclusión general

Se logro de manera exitosa la síntesis y caracterización de cuatro monómeros (\mathbf{m}_i , \mathbf{m}_j , \mathbf{m}_k , \mathbf{m}_l)

4.1.2. Conclusiones particulares

Se realizo la síntesis del monómero \mathbf{m}_i , encontrando las condiciones de reacción, se caracterizó por espectroscopia RMN ^1H , ^{13}C y FTIR confirmando la estructura química del compuesto \mathbf{m}_i , también se logró encontrar el sistema de cristalización para obtener el monocristal, el cual se analizó por DRX de monocristal presentando un sistema cristalino monoclinico.

Se realizo la síntesis del monómero \mathbf{m}_j , encontrando las condiciones de reacción optimas, este procedimiento permite tener rendimientos del 83.4 %. Su estructura química se confirmó por RMN ^1H , ^{13}C y FTIR comprobando que se tenía el compuesto \mathbf{m}_j .

Se realizó la síntesis del monómero \mathbf{m}_k , encontrando las condiciones de reacción, se caracterizó por espectroscopia RMN ^1H , ^{13}C y FTIR comprobando que se tenía el compuesto \mathbf{m}_k . También se logró obtener el monocristal de \mathbf{m}_k , el cual se analizó por DRX de monocristal presentando un sistema cristalino triclinico.

Se realizo la síntesis del monómero \mathbf{m}_l encontrando las condiciones de reacción óptimas, se caracterizó por espectroscopia RMN ^1H , ^{13}C y FTIR comprobando que se tenía el compuesto \mathbf{m}_l . se logró obtener el monocristal el cual se analizó por DRX de polvo, el cual tiene un sistema cristalino ortorrómbico.

Se obtuvieron cuatro polímeros de las primeras pruebas de ensayo de polimerización de m_i , m_j , m_k y m_l exitosamente por poliadición y policondensación. Los polímeros m_i y m_j son lineales, mientras que los polímeros m_k y m_l son reticulados.

Referencia Bibliográfica

- [1] Joel R. Fried, *Polymer Science and Technology*. **1995**, 1ª ed. Prentice Hall.
- [2] N. G. McCrum, C. P. Buckley y C. B. Bucknall. *Principles of Polymer Engineering*. **1997**, 2ª ed., Oxford University Press.
- [3] R. Y. Young y P.A. Novell. *Introduction to Polymers*. **1997**, 2ª ed., Chapman & Hall.
- [4] Fernández D. Borja, Corcuera M. Ángeles, Eceiza A. *Ion*, **2016**, Vol. 29, n2, 61-74.
- [5] L. H. Chan, R. Solis, R.F. Vargas, J.M. Cervantes, J.V. Cauich, P. Quintana, P. Bartolo. *Acta Biomaterialia*, **2010**, 6, 2035-2044.
- [6] Jong B. Lee, Takashi K., Seiji U., Kazuyoshi I. y Toshiyuki U. *Macromolecules*. **1995**, 28, 2165-2171.
- [7] Goud,V. Patwardhan, A. Dinda, S. Pradhan. *Chemical Engineering Science*. **2007**, 15, 4065-4076.
- [8] Vilar, W. “*Química y Tecnología de Poliuretanos*.” **2002**. Tercera edición. Río de Janeiro.
- [9] Stephen M. Gross, George W. Roberts, Douglas J. Kiserow, and Joseph M. De Simone. *Macromolecules*, **2001**, 34 (12), 3916–3920,
- [10] Hepburn. C., *Polyurethanes Elastomers*, **1991**, Applied Sci. London.
- [11] Dieterich D., *Polyurethanes - still young after fifty years*, **1990**, Chem Unserer Zeit; 24.135-142.
- [12] Randall D., Lee S., *The polyurethanes book*: J. Wiley; **2002**.
- [13] Wirpsza Z., Kemp T. J., *Polyurethanes: chemistry, technology, and applications*: E. Horwood; **1993**.
- [14]. www.polyurethane.org
- [15] www.madehow.com/volumen-3/nicotine-patch.html

- [17] Gutiérrez I, Sagrador Rasero A, Pérez Hernández F, *FAP*, **2004**, 2 (3), 89
- [18] Park JH, Ye M, Park K, *J. Molecules*, **2005**, 10, 151.
- [19] Patai. S., *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives, Part 1 and 2*, **1977**
John Wiley & Sons, Newyork.
- [20] Carraher, Charles E; Seymour, Raymond B. "Seymour/Carraher's polymer chemistry".
2003, 6th ed., rev. and expanded. New York: M. Dekker.
- [21] Bayer AG. *Breve historia del descubrimiento del policarbonato. Revista plásticos modernos*. **2004**, 87(574). 314-319
- [22] (Suriñach S. et al, 1992).
- [23] Fred W. Billmeyer. *Ciencia de los polímeros*. **2004**. Barcelona: Editorial Reverté.
- [24] Magruga E. L. *¿Qué es un polímero? Revista de plásticos modernos*. **1995**.(466).
319-324.
- [25] Pérez, D. A. *Síntesis del 4-alilcarbonato fenol y ensayo de su polimerización en dioxano*. **2017**. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [26] Higaki. Y., Otsuka. H., Endo. T., Takahara. A., *Macromolecules*, **2003**, 36, 1494.1
- [27] Walton D. and Lorimer P. *Polimers*, Ed. Oxford Science Publications, **2005**, Oxford
NY,
- [28] Mark, M.F. *Encyclopedie of polymer science and engineering*.**1985**, 2a Edit. Wiley
Interscience,
- [29] Hoboken, *Handbook Of Radical Polymerization*: Wiley-Interscience, **2002**.
- [30] Odian, G. *Principles of Polymerization*. **2004**. Staten Island, New York:
WILEY-INTERSCIENCE.
- [31] Saunders. J. H., K. C., "Polyurethanes: Chemistry and Technology, part I and part II,"
1962, Interscience.
- [32] Wright. P., Cumming. A.P.C., "Solid polyurethane elastomers", **1969**, Maclaren and
sons, London.
- [33] Tereshatov, Vasiliy Vasilyevich and Senichev, *Journal of Applied Polymer Science*,
2015, 132(7).
- [34] <https://scifinder.cas.org/scifinder/login>

[35] H. LeB Gray, and Gurney O. Gutekunst. *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, 42 (4), pp 856–860.

[36] Jong Back Lee., Takashi Kato., Seiji Ujiie. Kazuyoshi Iimura and Toshiyuki Uryu. *Macromolecules*. **1995**, 28, 2165-2171.

Apéndice

Equipo usado en la síntesis de los monómeros y en las polimerizaciones.

Reactor.

Se usó como reactor un matraz de bola con 3 bocas esmeriladas, juntas 24/40 (100 ml)

Llaves de vidrio.

La atmosfera de Ar., se conecta mediante llaves de vidrio junta 24/40.

Balanza explorer® de ohaus.

Se usó una balanza explorer marca ohaus con una sensibilidad de 0.1 mg para pesar las muestras requeridas para su respectiva polimerización.

Agitador magnético

Se usó un agitador magnético marca ika®.

Bomba de vacío.

Se usó una bomba de vacío marca Edwards modelo e2m0.7 (3.9×10^{-2} torr).

Parrilla de calentamiento.

Parrilla de calentamiento de 115 volts, 50/60 Hz marca IKA® acoplado a un termómetro electrónico de contacto TC 1 marca IKA® con una exactitud de medición de temperatura de ± 0.3 °C. 35

Bobina de tesla, vwr de 115 v.

Esta se usó para determinar que las ampollas preparadas estuvieran bien evacuadas antes y después de sellarlas a vacío.

Estufa de vacío.

La estufa de vacío marca rios.rocha® modelo hs (127 volts) se utiliza para secar las muestras obtenidas de las polimerizaciones.

Termostato LAUDA ECO LINE R206

Se utilizo para realizar las polimerizaciones de los monómeros obtenidos.

