



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

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

TESIS

***MACROMOLECULAS DERIVADAS DEL 4-ACPh Y Ac. 4-ACBz.
ESTUDIO PRELIMINAR DE ADSORCIÓN***

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

LIC. QUÍMICA. DAVID ALEJANDRO FLORES PÉREZ

DIRECTOR DE TESIS

DRA. DELIA LÓPEZ VELAZQUEZ

ASESOR DE TESIS

DRA. MARÍA ANA PÉREZ CRUZ

PUEBLA, PUEBLA.

SEPTIEMBRE 2020

Agradecimientos

Anuestra universidad, la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, especialmente, a la Facultad de Ciencias Químicas y al ICUAP por el desarrollo profesional adquirido.

Al proyecto VIEP/2445/2019, a CONACYT por la beca 890536 otorgada para realizar este trabajo.

A la Dra. Delia López Velázquez del laboratorio de Polímeros del área de Fisicoquímica por la dirección de la presente tesis. Además de, mi coasesora la Dra. María Ana Pérez Cruz (Laboratorio de adsorción) por las asesorías y apoyo de este trabajo.

A los profesores, M. en C. Aaron Pérez Benítez (Departamento de Química Orgánica, BUAP), Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriot (IFUAP / DRX), Dr. Ricardo Agustín Serrano. (SEM, Facultad de Física, BUAP), M. en C. Alejandro César Ruiz Tagle (Departamento de microbiología, BUAP), Dr. Eduardo Torres Ramírez (Lab. De Bioinorgánica Aplicada, IC-BUAP), por sus contribuciones al desarrollo del presente trabajo.

A mis compañeros de todos los laboratorios por su generosidad y solidaridad.

*Si ya no puedes creer entonces imagina,
tal vez eso sea lo único que haga que
vuelvas a creer.*

D.A. Flores. P.

CONTENIDO

1. PERSPECTIVA DEL TRABAJO.....	1
RESUMEN	2
OBJETIVO GENERAL	2
OBJETIVOS PARTICULARES	2
HIPÓTESIS	3
2. INTRODUCCIÓN	4
2.1 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES	6
2.2 MECANISMO DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES	7
2.3 FLUORESCENCIA	9
2.4 CÁLCULO DE ϵ	12
2.5 QUIMICA DE COORDINACIÓN	13
2.6 CINÉTICA DE ADSORCIÓN	15
2.6.1 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMER-ORDEN	16
2.6.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDO-ORDEN	16
2.7 PRINCIPIOS DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR:	17
2.7.1 RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA	17
2.7.2 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO	18
2.7.3 INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA DE RMN	19
2.8 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	21
2.8.1 DETERMINACIÓN DE LA PUREZA Y TEMPERATURA DE FUSIÓN	21
2.8.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	22
2.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	23
2.9.1 ESTADO CRISTALINO	24
2.9.2 SISTEMAS CRISTALINOS	24
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
3.1 EQUIPOS EN EL LABORATORIO	27
3.2 METODOLOGIA SINTETICA PARA EL COMPUESTO 4-ACPh	30
3.2.1 PURIFICACION DE 4-ACPh	31
3.3 METODOLOGÍA SINTÉTICA PARA EL COMPUESTO 4-ACBz	32
3.3.1 PURIFICACION DE 4-ACBz	33
3.4 METODOLOGÍA SINTÉTICA PARA EL COMPUESTO CuACB	34

3.5 ESTUDIOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DE CO₂ PARA LOS COMPUESTOS 4-ACPh Y 4-ACBz	37
3.6 REACCIÓN DE POLIADICIÓN PARA EL COMPUESTO POLI(4-ALÍLCARBONATO BENZOICO)	39
COPOLÍMEROS DERIVADOS DE 4-ACPh Y 4-ACBz	39
4. CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS QUÍMICOS DE BAJO PESO MOLECULAR	43
4.1.1 SOLUBILIDAD	43
4.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 4-ACPh	44
4.2.1 ESPECTROSCOPIAS FT-IR, RMN ¹H, COSY, ¹³C, HSQC	44
4.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 4-ACBz	48
4.3.1 ESPECTROSCOPIAS FT-IR, RMN ¹H, COSY, ¹³C, HSQC	48
4.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 14PhDAC	52
4.4.1 ESPECTROSCOPIAS FT-IR, RMN ¹H, COSY, ¹³C, HSQC Y DSC	52
4.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	56
4.6 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO CuACB	59
4.6.1 ESPECTROSCOPIAS FT-IR, ANÁLISIS ELEMENTAL, TERMOGRAVIMÉTRICOS, DIFRACCIÓN DE RAYOS X, SEM	59
4.6.2 ESTUDIOS TÉRMICOS	60
4.7 ESTUDIO DE FLUORESCENCIA PARA EL COMPUESTO 4-ACBz	63
4.8 ESTUDIO UV_{vis} DEL MONÓMERO ÁCIDO 4-ALÍLCARBONATO BENZOICO Y 4-ALÍLCARBONATO FENOL	64
4.9 ESTUDIO DEL EFECTO ANTIMICROBIANO DE LOS COMPUESTOS 4-ACPh Y 4-ACBz	68
4.10 CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA 4-ACPh	69
4.11 CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA 4-ACBz	70
4.12 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS	73
4.12.1 SOLUBILIDAD	73
4.13 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL HOMOPOLÍMERO Poli(4-ACPh)	74
4.13.1 ESPECTROSCOPIAS FT-IR, RMN ¹H	74
4.13.2 FLUORESCENCIA PARA EL COMPUESTO Poli(4-ACBz)	76
4.14 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS COPOLÍMERO DERIVADOS DE 4-ACPh Y 4-ACBz CON ESTIRENO	77
4.14.1 ESPECTROSCOPIAS RMN ¹H	77
4.15 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS COPOLÍMERO DERIVADOS DE 4-ACPh Y 4-ACBz CON DGBAC	80
4.15.1 ESPECTROSCOPIA FT-IR Y TC	80

4.15.2 PRUEBAS DE HINCHAMIENTO.....	81
4.15.3 ANÁLISIS POR TOMOGRAFIA COMPUTARIZADA INDUSTRIAL.....	82
CONCLUSIONES.....	84
BIBLIOGRAFÍA.....	86

ABREVIATURAS

-COOH	Grupo funcional ácido carboxílico
-OCOO-	Grupo funcional carbonato
-OH	Grupo funcional hidroxilo
% T	Porcentaje de transmitancia
°C	Grados Celsius
14PhDAC	1,4-Fenilendialílcarbonato fenol
4-ACBz	Ácido 4-alílcarbonato benzoico
4-ACPh	4-alílcarbonato fenol
A	Absorbancia
ADN	Ácido desoxirribonucleico
a_e	Cantidad de soluto adsorbido por masa de adsorbente en el equilibrio
Ar	Argón gas
a_t	Cantidad de soluto adsorbido por masa de adsorbente en cualquier tiempo
atm	Atmósfera
b	Ordenada al origen
BPO	Peróxido de benzoílo
C	Concentración del soluto
CDCl₃	Cloroformo deuterado
CFA	Cloroformiato de alílo
CH₂=CH-CH₂-CH₂Cl₂	Grupo funcional alílo
CH₃CN ó ACN	Diclorometano
cm⁻¹	Acetonitrilo
CMI	Número de onda
CO₂	Concentración mínima inhibitoria
COSY	Dióxido de carbono
CuACB	RMN 2 DIMENSIONES ¹ H- ¹ H COSY (correlated spectroscopy)
DGBAC	μ-bis-4-alílcarbonatobenzoato dihidroxo de di cobre(II)
DMSO-d₆	Dietilenglicol bisalílcarbonato
DSC	Dimetilsulfóxido deuterado
EDS	Calorimetría diferencial de barrido
FT-IR	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
g	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GEI	Gramos
h	Gases de efecto invernadero
	Horas

HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
HSQC	RMN 2 DIMENSIONES ^1H - ^{13}C (heteronuclear single quantum coherence spectroscopy)
Hz	Hertz
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>k</i>	Constante de velocidad de adsorción
<i>k</i>	Constante de velocidad
l	Longitud de la celda (cm)
m	Pendiente
M	Molaridad (mol L^{-1})
mg	Miligramo
mL	Mililitro
mm	Milímetros
mol	Cantidad de sustancia
N₂	Nitrógeno gas
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	Nanómetro
Poli(4-ACBz)	Poli(4-alílcarbonato benzoico)
Poli(4-ACBz-co-S)	Poli(4-alílcarbonato fenol-co-estireno)
Poli(4-ACPh-co-S)	Poli(4-alílcarbonato benzoico-co-estireno)
ppm	Partes por millón
R	Radical libre
R*	Radical libre
Rd.	Rendimiento
red-Poli(4-ACBz-co-DGBAC)	Red-Poli(4-alílcarbonato benzoico-co-dietilenglicol bisalílcarbonato)
red-Poli(4-ACPh-co-DGBAC)	Red-Poli(4-alílcarbonato fenol-co-dietilenglicol bisalílcarbonato)
RMN	Resonancia magnética nuclear
DRX	Difracción de rayos X
S	Estireno
s	Segundos
SEM	Microscopia electrónica de barrido
t	Tiempo
T-22	1,1-Di(<i>tert</i> -butylperoxy)cyclohexane TRIGONOX 22-E50
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TLC	CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA
Torr	Unidad de presión torr
UFC	Unidades formadoras de colonias
UV-vis	Ultravioleta-visible

δ	Desplazamiento químico
ϵ	Absortividad molar
λ	Longitud de onda (nm)
$\lambda_{(abs)}$	Longitud de onda de absorbanca
$\lambda_{(em)}$	Longitud de onda de emisión
$\lambda_{(exi)}$	Longitud de onda de excitación
ν	Frecuencia

CAPÍTULO

1

**PERSPECTIVA DEL
TRABAJO**

RESUMEN

Se prepararon por diferentes métodos, dos compuestos polifuncionales con los siguientes grupos funcionales. Alil, aril, carbonato y grupo ácido (-COOH), (-OH). El ácido 4-alílcarbonato benzoico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOO}-\text{Ar}-\text{COOH}$, 4-ACBz) y 4-alílcarbonato fenol ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOO}-\text{Ar}-\text{OH}$, 4-ACPh), estos son sólidos cristalinos que se prepararon para estudiar su polimerizabilidad y reactividad con otros compuestos. Se aisló el subproducto difuncional 14PhDAC y se determinaron las condiciones de formación de su monocristal, por vez primera. Del ácido 4-alílcarbonato benzoico (4-ACBz) se derivó un nuevo carboxilato de cobre (II). Varias macromoléculas derivadas del 4-ACBz y el 4-ACPh se obtuvieron por poliadición con BPO o T-22 en presencia de comonómeros (S, DGBAC), produciendo copolímeros funcionalizados. En el caso del ácido 4-alílcarbonato, también se logró por vez primera su homopolimerización obteniéndose el Poli(4-ACBz) funcionalizado con grupos ácido. Se estudió la adsorción del dióxido de carbono, con los monómeros 4-ACPh y 4-ACBz como posibles adsorbentes. Los resultados preliminares de dicho estudio mostraron una baja capacidad de adsorción. También se describen los resultados del análisis UV del ácido, 4-ACBz y del estudio consecutivo de fluorescencia. Se determinó que solo el 4-ACBz es un fluoróforo. La composición química de todos los compuestos aquí sintetizados se confirmó por análisis espectroscópicos. La mayoría de los compuestos se analizaron por DSC. Por vez primera se presenta la caracterización por DRX de monocristal del 14PhDAC. Geles hinchados de los copolímeros en red se analizaron por tomografía computarizada industrial. Por este método se determinó que la porosidad del gel, del 4ACBz/DGBAC es más homogénea que la del gel, del 4ACPh/DGBAC.

OBJETIVO GENERAL

Obtención de polímeros funcionalizados a partir de monómeros polifuncionales como el ácido 4-alílcarbonato benzoico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOO}-\text{Ar}-\text{COOH}$, 4-ACBz) y 4-alílcarbonato fenol ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOO}-\text{Ar}-\text{OH}$, 4-ACPh), para investigar propiedades potenciales como adsorbentes y como cromóforos.

OBJETIVOS PARTICULARES

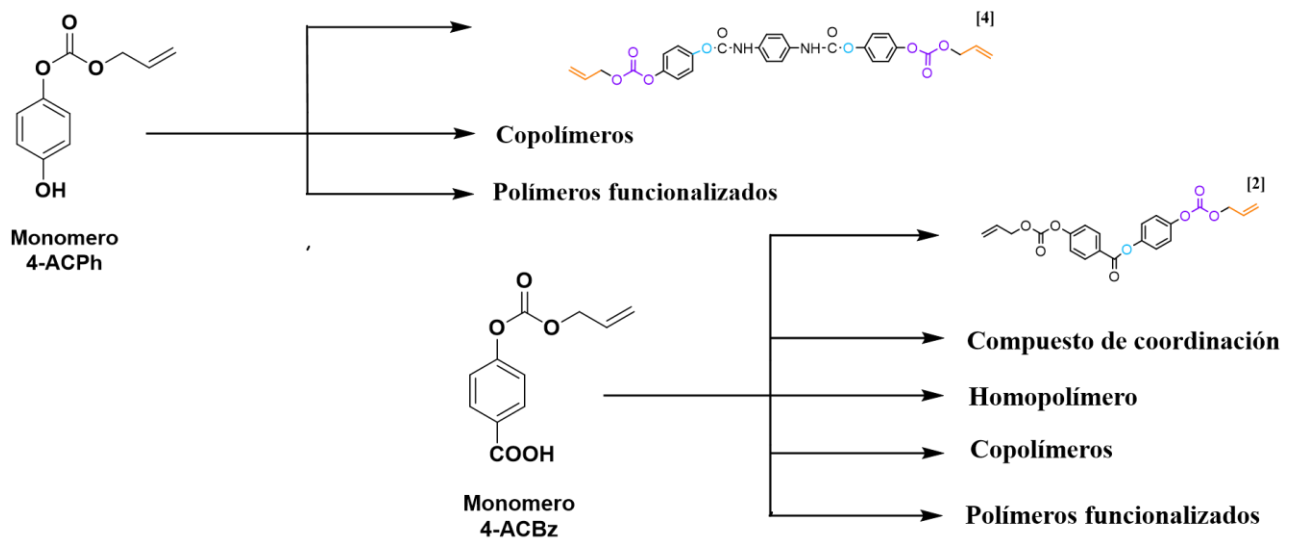
- Mejorar el rendimiento de la síntesis del ácido 4-alílcarbonato benzoico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOO}-\text{Ar}-\text{COOH}$, 4-ACBz).
- Intentar la homopolimerización del 4-ACBz con el BPO y T22.
- Determinar las condiciones de polimerización por radicales libres con iniciadores térmicos de los monómeros 4-ACPh y 4-ACBz con comonómeros del tipo vinilo y polialililos.

- Investigar las condiciones de la reacción de coordinación de los monómeros 4-ACPh y 4-ACBz con Cu.
- Estudiar algunas propiedades fisicoquímicas de los monómeros.
- Publicación de resultados como patente o artículo científico.

HIPÓTESIS

Según la composición química del 4-ACPh y 4-ACBz. Se pueden derivar una variedad de compuestos polifuncionales de bajo y alto peso molecular ^[1-4]. Adicionalmente el ácido 4ACBz podría sufrir reacciones de coordinación con cobre, plomo ^[5], mercurio, etc. (Ver Esquema 1). Es posible también que los grupos funcionales OH, COOH, enlaces π , de los compuestos 4-ACPh y 4-ACBz les confieran alguna propiedad como la fluorescencia, o propiedades de adsorción.

Se espera que los compuestos puedan tener aplicaciones importantes en la ciencia básica o en la ingeniería de materiales.



Esquema 1. Variedad de compuestos derivados de 4-ACPh y 4-ACBz.

CAPÍTULO

2

INTRODUCCIÓN

Los polímeros se han utilizado desde los comienzos de la civilización humana y los químicos los han sintetizado desde el siglo pasado. Las herramientas prehistóricas y los refugios se hacían de madera y de paja. Ambos materiales de construcción contienen celulosa, un biopolímero de la glucosa. La ropa se hacía de la piel y el pelo de los animales, la cual contiene proteínas, (biopolímeros de los aminoácidos). El almidón, la seda y el ADN son ejemplos de polímeros naturales. Después de que se aprendió a manipular el fuego, se comenzaron a hacer utensilios de cerámica y de vidrio, empleando polímeros inorgánicos naturales [6-8].

Los polímeros son sustancias compuestas de macromoléculas, las cuales son moléculas muy grandes con pesos moleculares que van desde unos pocos miles hasta millones de gramos/mol. La definición de IUPAC Gold Book de una macromolécula es: "Una molécula de alta masa molecular relativa, cuya estructura comprende esencialmente la repetición múltiple de unidades derivadas, en realidad o conceptualmente, de moléculas de baja masa molecular relativa".

Durante la década de 1920, Hermann Staudinger, primero en el Instituto Federal Suizo de Tecnología, y después en la Universidad de Friburgo, afirmaba que los polímeros eran compuestos de alto peso molecular, unidos por enlaces covalentes normales. Las ideas de Staudinger fueron confirmadas de modo convincente en un trabajo presentado por Wallace H. Carothers, de Du Pont, en 1929, quien llegó a conclusiones semejantes.

Los estudios sobre la estructura de los polímeros realizados por Staudinger, y los éxitos de Carothers en la síntesis de polímeros, aceleraron el desarrollo de la química de los polímeros, en especial desde modificar polímeros naturales hasta el diseño y síntesis de materiales nuevos [9].

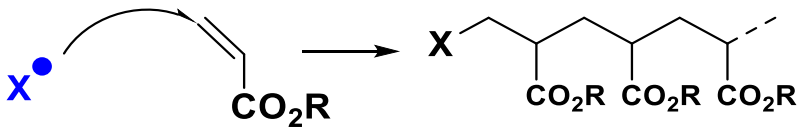
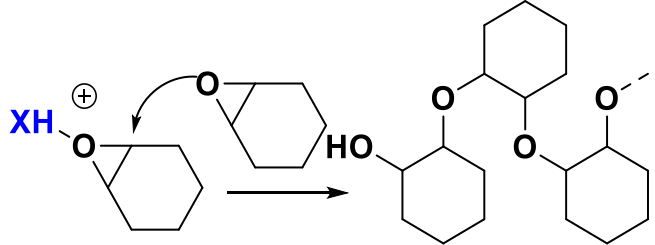
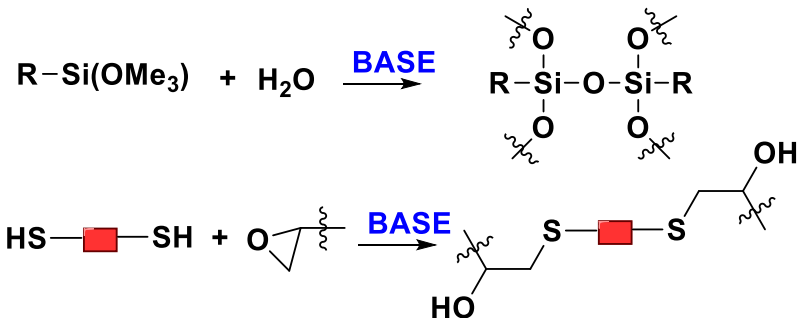
Durante los últimos 60 años, aproximadamente, los químicos han aprendido a crear polímeros sintéticos polimerizando monómeros mediante reacciones químicas controladas. Muchos de estos polímeros sintéticos tienen una columna vertebral de enlaces carbono-carbono, porque los átomos de carbono tienen una capacidad excepcional para formar enlaces fuertes y estables entre sí [10].

Hoy en día, los polímeros sintéticos se utilizan para emitir luz, actúan como semiconductores en dispositivos imprimibles de bajo costo, como materiales livianos para chalecos antibalas (donde las fibras son más fuertes que el acero), en medicina para administrar medicamentos, como piel artificial y para muchas otras aplicaciones que no fueron imaginadas hace solo unos años. Los rápidos avances en polímeros están permitiendo la revolución de la nanotecnología. Por ejemplo, en microelectrónica, los polímeros hacen posibles circuitos de unos 10 nanómetros, es decir, menos de 1/1000 del tamaño de un cabello humano [11].

2.1 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES

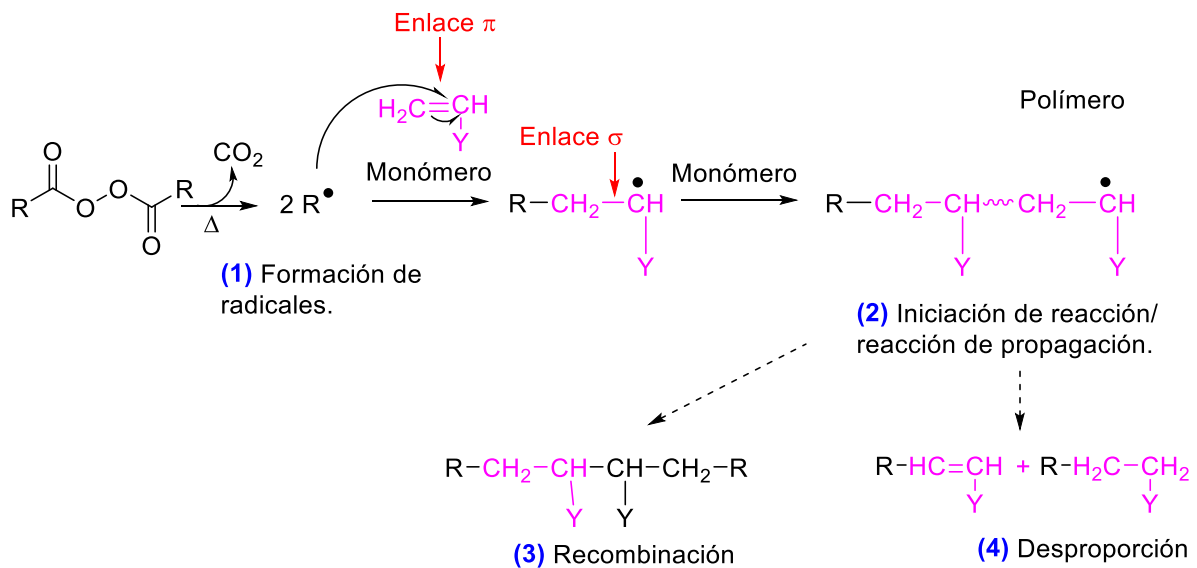
La polimerización por radicales se inicia por la formación de radicales libres. Los radicales libres están formados por energía térmica, luz, etc. La polimerización radicalaria se utiliza principalmente para la polimerización de monómeros de tipo vinilo. Además de otros tipos de polimerización (ver Tabla 1), como lo son: la polimerización catiónica y aniónica. En el caso de polimerización por radicales libres, generalmente se usan iniciadores. Los iniciadores típicos son de naturaleza azo y peróxidos.

Tabla 1. Ejemplos de polimerizaciones.

ESPECIE ACTIVA	REACCIÓN TÍPICA
RADICAL	 <p>The diagram illustrates a radical polymerization reaction. On the left, a radical species X^\bullet (represented by a blue dot) is shown attacking the double bond of a vinyl monomer $CH_2=CH-CO_2R$. A curved arrow indicates the movement of an electron pair from the radical to the terminal carbon of the double bond. The reaction arrow points to the right, showing the resulting polymer chain: $X-CH_2-CH(CO_2R)-CH_2-CH(CO_2R)-CH_2-CH(CO_2R)-$. The chain continues with a dashed line, indicating further polymerization.</p>
CATIONICA	 <p>The diagram illustrates a cationic polymerization reaction. On the left, a cationic species XH^+ (represented by a blue dot with a plus sign) is shown attacking an epoxide ring. A curved arrow indicates the movement of an electron pair from the oxygen atom of the epoxide ring to the hydrogen atom of the cation. The reaction arrow points to the right, showing the resulting polymer chain: $XH-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-$. The chain continues with a dashed line, indicating further polymerization.</p>
ANIONICA	 <p>The diagram illustrates two anionic polymerization reactions. The first reaction shows the anionic polymerization of trimethylsilyl ether: $R-Si(OMe)_3 + H_2O \xrightarrow{BASE} R-Si(O^-)-O-Si(O^-)-R$. The second reaction shows the anionic polymerization of a thiol-epoxide system: $HS-CH_2-CH_2-SH + \text{epoxide} \xrightarrow{BASE} HO-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-OH$. The thiol groups are represented by red squares, and the epoxide ring is shown as a three-membered ring with an oxygen atom.</p>

2.2 MECANISMO DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

En el Esquema 2 se presenta la reacción de poliadición por radicales libres [12-13]. Solo se presenta el mecanismo mencionado, debido a que es el mecanismo que describe las reacciones de los polímeros de estudio en el presente trabajo.

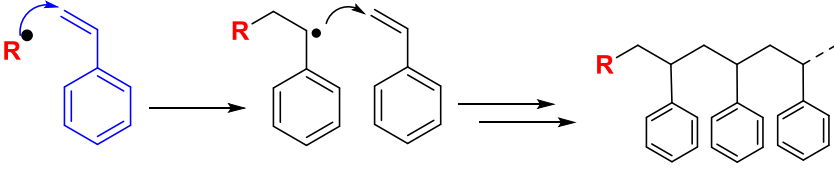
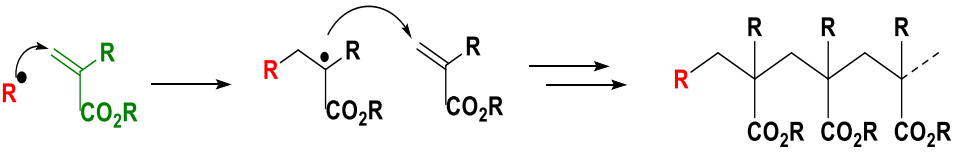
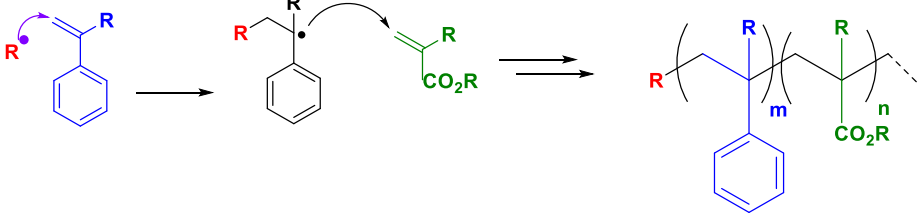


Esquema 2. Mecanismo por radicales libres para formar polímeros.

- (1) Formación de radicales: los iniciadores se descomponen con calor o luz, y forman gas CO_2 y radicales de carbono.
- (2) Reacción de iniciación / Reacción de propagación: el iniciador por radicales libres polimeriza por adición con monómeros de vinilo, convirtiéndose el enlace π a uno σ y así formar la cadena polimérica. Y los resultados restantes culminan en (3) Recombinación o (4) Desproporción.
- (3) Recombinación: Los radicales de carbono que participaron en la polimerización se recombinan.
- (4) Desproporción: Los radicales de carbono que participaron en la polimerización extraen hidrógeno de otros radicales de carbono.

A continuación, en la Tabla 2, se muestran algunos ejemplos en la síntesis de polímeros en las que se puede ver homopolímeros y copolímeros.

Tabla 2. Ejemplo de polímeros de estireno y éster acrílico.

SÍNTESIS DE POLÍMEROS	EJEMPLOS
POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO (HOMOPOLÍMERO)	
POLIMERIZACIÓN DE ESTER ACRÍLICO (HOMOPOLÍMERO)	
COPOLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y ESTER ACRÍLICO (COPOLÍMERO)	

2.3 FLUORESCENCIA

La fluorescencia y la fosforescencia son ejemplos de luminiscencia, que es todo fenómeno de emisión de luz desde cualquier estado excitado de una molécula. Existen muchos compuestos naturales y sintéticos que exhiben fluorescencia, y tienen una gran aplicación por ejemplo en la medicina como marcador celular, sensores electrónicos, pantallas OLED, etc. La fluorescencia y la fosforescencia se presentan a una energía menor que la de absorción (energía de excitación) (Ver Figura 1). Es decir, las moléculas emiten radiación de longitud de onda mayor que la de la radiación absorbida [14-15].

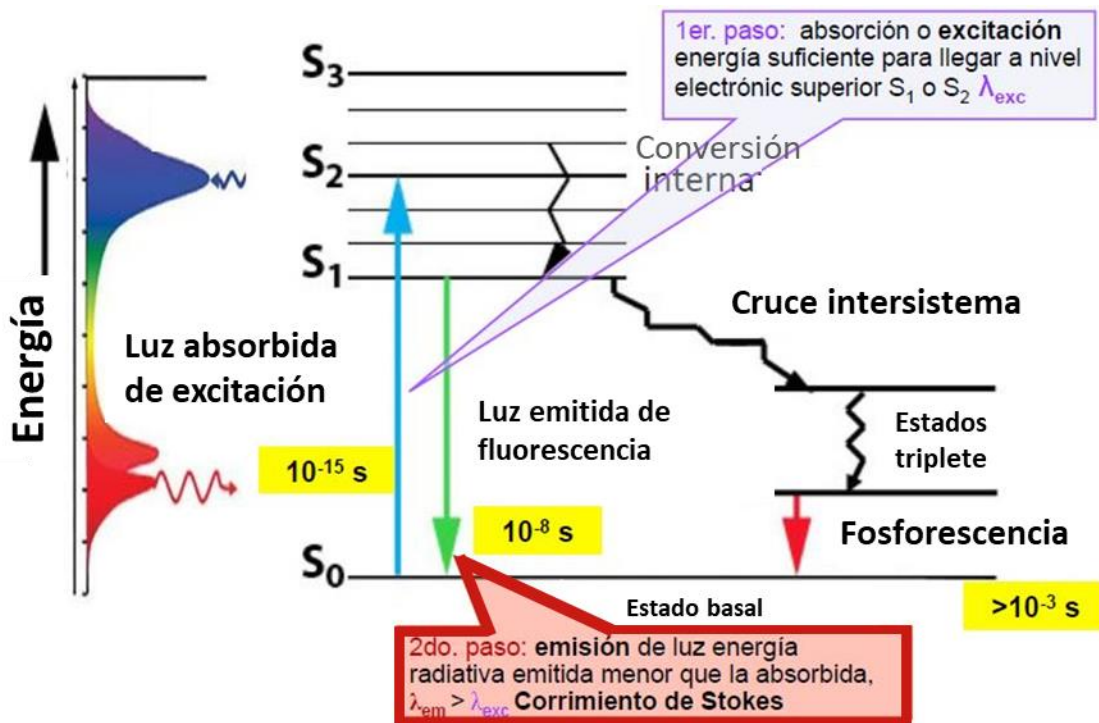


Figura 1. Diagrama de energía de Jablonski (1898-1980).

Al excitar los electrones con radiación electromagnética, estos cambian su estado de energía basal a uno excitado. Posteriormente, los electrones vuelven a su estado de menor energía y emiten radiación electromagnética de mayor longitud de onda.

Los espectros de excitación y de emisión (Ver Figura 2). Se selecciona una longitud de onda de excitación, y se mide la luz emitida a una longitud de onda determinada (λ_{em}). Un espectro de excitación se parece demasiado a un espectro de absorción, porque cuando mayor es la absorbancia a la longitud de onda de excitación, más moléculas pasan al estado excitado, y mayor es la emisión que se observa.

Corrimiento de Stoke:
Energía de emisión < Energía de absorción

Regla de Kasha: el espectro de emisión es independiente del λ de excitación

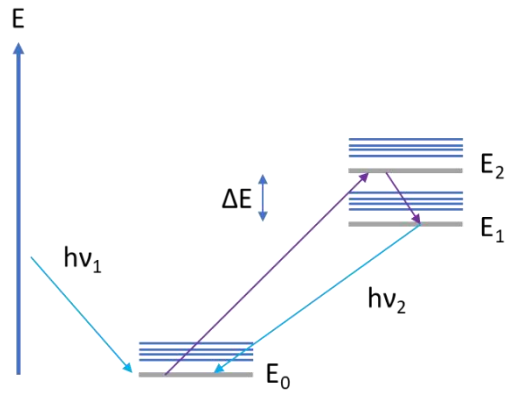
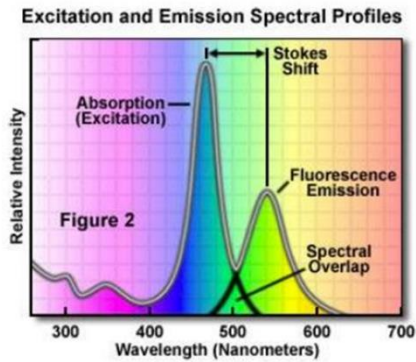


Figura 2. Características de la fluorescencia.

En los tiempos para los procesos de luminiscencia, se puede ver a la fluorescencia que tiene el efecto de emisión de luz más rápido que la fosforescencia. En la Figura 3 se muestran ejemplos de fluoróforos comerciales en la que se observan enlaces dobles conjugados en sus estructuras químicas.

- Absorción: $\sim 10^{-15}$ s
- Conversión Interna: $\sim 10^{-11}$ - 10^{-9} s
- Fluorescencia: $\sim 10^{-10}$ a 10^{-7} s (estado singlete excitado, transición permitida)
- Fosforescencia: $\sim 10^{-6}$ a 1 s (estado triplete excitado, transición prohibida)
- Relajación Vibracional: $\sim 10^{-12}$ - 10^{-10} s

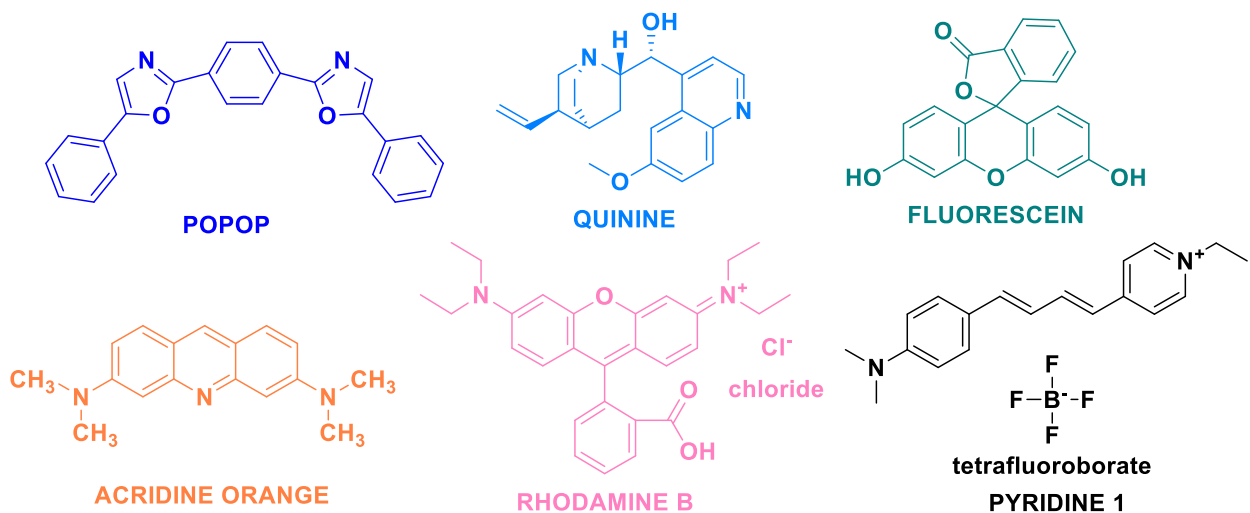


Figura 3. Fluoróforos comerciales.

La mayoría de las moléculas orgánicas y los grupos funcionales son transparentes en las porciones del espectro electromagnético que llamamos las regiones ultravioletas (UV) y visible (VIS), es decir, las regiones donde las longitudes de onda varían de 190 nm a 800 nm.

Cuando se incide radiación continua a través de un material transparente, una porción de la radiación puede ser absorbida. Si eso ocurre, la radiación residual, cuando esta pasa a través de un prisma produce un espectro con huecos, llamado espectro de absorción. Como resultado de la energía de absorción, los átomos o moléculas pasan de un estado de baja energía (estado basal) a un estado de alta energía (estado excitado) (Ver Figura 4).

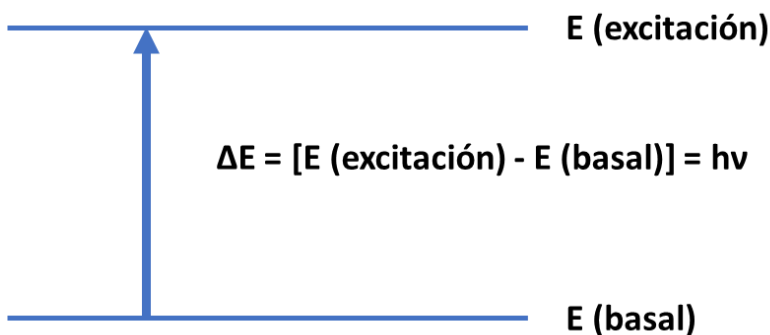


Figura 4. Proceso de excitación.

Para la mayoría de las moléculas, los orbitales moleculares ocupados de más baja energía son los orbitales σ , los cuales corresponden a los enlaces sigma (enlaces simples). Consecuentemente, los orbitales π se encuentran en niveles de mayor energía (enlaces dobles), y los orbitales que sostienen pares no compartidos, los orbitales no enlazantes (n) los cuales son de más alta energía (Ver Figura 5).

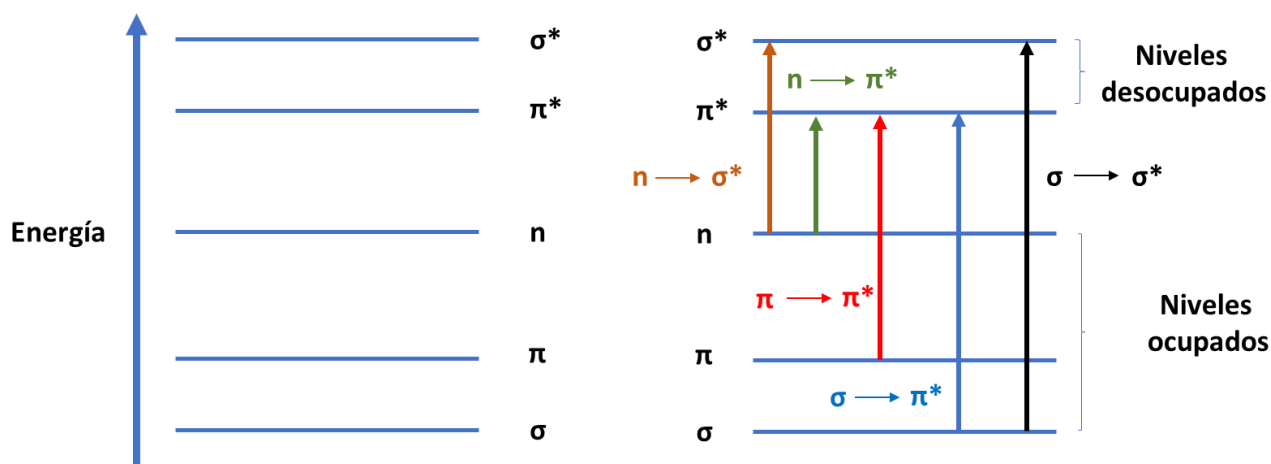


Figura 5. Niveles de energía electrónica y sus transiciones.

Cuanto mayor sea el número de moléculas capaces de absorber la luz de una determinada longitud de onda, mayor será el grado de absorción de la luz. Además, cuanto más eficazmente una molécula absorba la luz de una determinada longitud de onda, mayor será el grado de absorción de la luz. A partir de estas ideas orientadoras, se puede formular la siguiente expresión empírica, conocida como ley de Lambert-Beer ^[16].

$$A = C l \epsilon$$

A = absorbancia

C = concentración del soluto (M = mol L⁻¹)

l = longitud de la celda (cm)

ε = absortividad molar (M⁻¹ cm⁻¹)

Los valores de la absortividad molar son importantes para determinar concentraciones desconocidas de estos compuestos. Para calcular los valores de ε se presentan dos métodos, siendo el segundo el usado debido a que es necesario poder cumplir con la ley de Lambert-Beer.

2.4 CÁLCULO DE ε

1.- Despeje directo de una sola medición (un solo punto).

$$\epsilon = \frac{A}{c l} \quad (1)$$

2.- Método gráfico. Se emplea el método de mínimos cuadrados para poder calcular ε con la ayuda de la ecuación de la línea recta.

$$y = mx + b ; y = mx \quad (2)$$

Adaptando la ecuación de la ley de Lambert-Beer a la ecuación 2 de la línea recta.

$$A = \epsilon l c \quad \longrightarrow \quad A = m c \quad (3)$$

Sustituyendo el valor de *m* y despejando ε.

$$\epsilon = \frac{m}{l} \quad (4)$$

2.5 QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Los colores asociados con la química no solo son hermosos; también son informativos y nos proporcionan una idea de la estructura y enlaces de la materia. Los compuestos de los metales de transición constituyen un importante grupo de sustancias coloridas. Algunos de ellos se emplean como pigmentos para pinturas. La química de coordinación es una rama importante de la química inorgánica. Los compuestos de coordinación han constituido un reto para el químico desde que se identificaron en el siglo XIX. En la antigüedad eran inusuales porque aparentemente desafiaban las reglas normales de valencia (surgió el nombre de “complejos”). Los compuestos que forman complejos se conocen como compuestos de coordinación; por lo general consiste en un ion complejo y un contraion (Ver Figura 6).

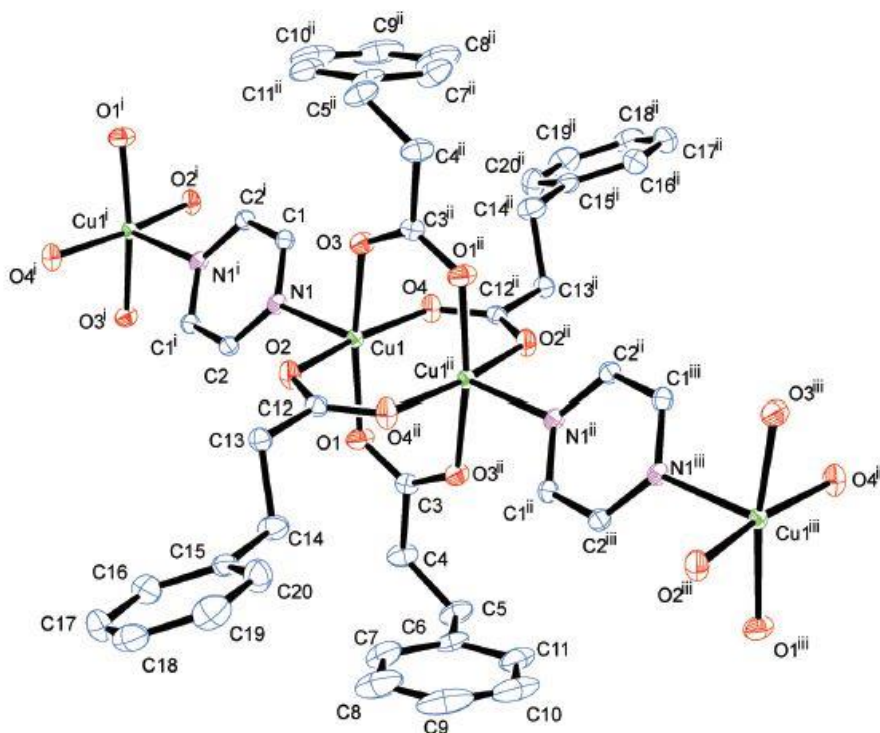


Figura 6. Vista de un fragmento de la estructura de $[Cu_2(O_2CC_8H_9)_4(pyZ)]_n$.

Nuestro entendimiento acerca de la naturaleza de los compuestos de coordinación se debe al trabajo de Alfred Werner, quien preparó y caracterizó muchos de ellos. En 1893, a la edad de 26 años, Werner propuso la teoría que hoy se conoce como teoría de Werner ^[17-18] de la coordinación.

Las moléculas o iones que rodean al ion metálico en un complejo se conocen como ligandos. Normalmente, los ligandos son aniones o moléculas polares. Las interacciones que existen entre el átomo de un metal y los ligandos se pueden ver como reacciones ácido-base de Lewis.

Una base de Lewis es una sustancia capaz de donar uno más pares de electrones. Cada ligante tiene al menos un par no compartido de electrones de valencia. Por consiguiente, los ligantes funcionan como bases de Lewis. Mientras que, el átomo de un metal de transición (en su estado neutro o con carga positiva) actúa como ácido de Lewis al aceptar (y compartir) pares de electrones de la base de Lewis. De esta forma, los enlaces metal-ligante casi siempre son enlaces covalentes coordinados.

La química de los sistemas de carboxilatos de cobre (II) han sido investigados a fondo desde principios de la década de 1970 debido a sus propiedades específicas. Sus usos en la construcción de bloques de ingeniería en el campo del magnetismo molecular, especialmente aquellos que contienen varias unidades de cobre ^[19].

El grupo carboxilato puede adoptar diferentes modos de coordinación en sus complejos metálicos, como se muestra en la Figura 7.

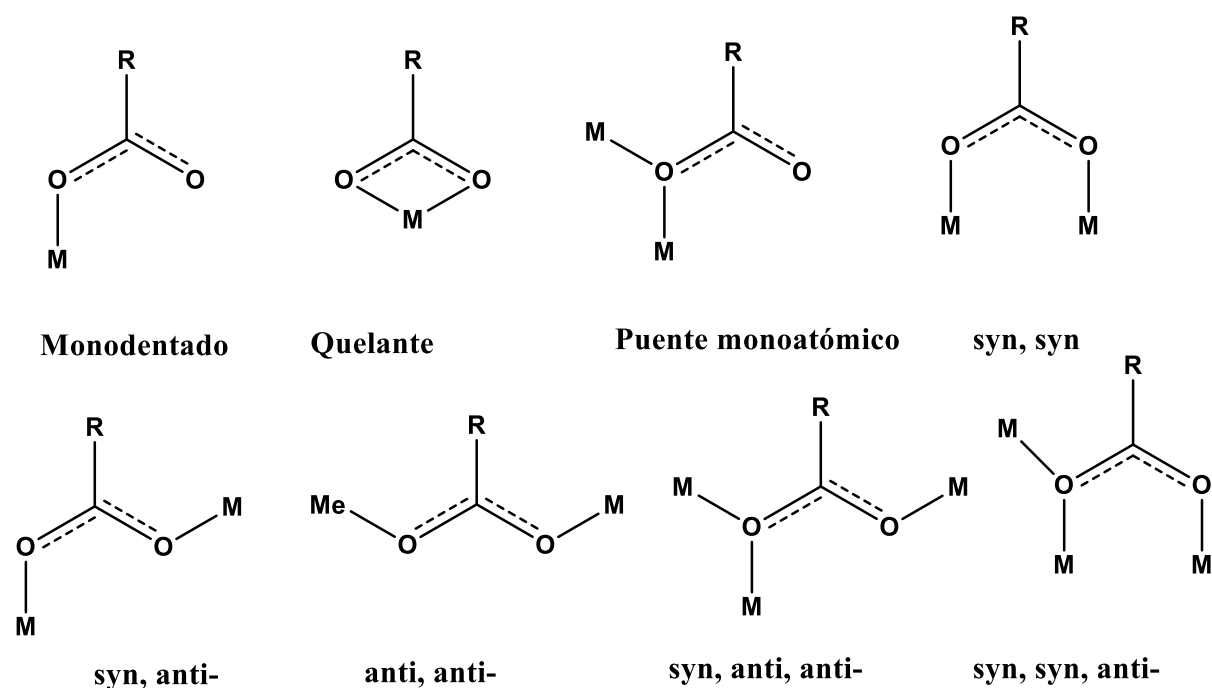


Figura 7. Modos de coordinación para los ligantes carboxilatos.

2.6 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El cambio climático es el mayor desafío de nuestro tiempo y nos encontramos en un momento decisivo. Los gases de efecto invernadero (GEI) se producen de manera natural y son esenciales para la supervivencia de los seres humanos y de millones de otros seres vivos ya que, al impedir que parte del calor del sol se propague hacia el espacio, hacen la Tierra habitable. Pero después de más de un siglo y medio de industrialización, deforestación y agricultura a gran escala, las cantidades de gases de efecto invernadero en la atmósfera se han incrementado en niveles nunca vistos en tres millones de años [20]. El GEI más abundante y que representa alrededor de dos tercios de todos los tipos de GEI, es el dióxido de carbono (CO₂), resultado de la quema de combustibles fósiles.

Los fenómenos de adsorción han sido conocidos por la humanidad durante mucho tiempo, y se utilizan cada vez más para realizar procesos de separación o purificación en masa. El corazón de un proceso de adsorción suele ser un medio sólido poroso. El uso de sólidos porosos se debe a que proporcionan un área de superficial muy alta o un volumen de microporos alto que puede lograr una alta capacidad de adsorción. Pero el medio poroso generalmente se asocia con poros muy pequeños y las moléculas de adsorbato tienen que encontrar su camino hacia la superficie interior o el volumen de microporos. Este "camino" da lugar a la llamada resistencia difusional hacia el flujo molecular. La comprensión de la capacidad de adsorción está dentro del dominio de los equilibrios, y la comprensión de la resistencia a la difusión está dentro del dominio de la cinética.

La adsorción está basada en tres mecanismos diferentes: estérico, equilibrio y el mecanismo cinético.

- **Mecanismo estérico:** el sólido poroso tiene poros que tienen una dimensión tal que permite la entrada de moléculas pequeñas mientras excluye la entrada de moléculas grandes.
- **Mecanismo de equilibrio:** se basa en que el sólido tiene diferentes capacidades para acomodar diferentes especies.
- **Mecanismo cinético:** se basa en las diferentes tasas de tiempo de difusión de diferentes especies en el poro.

Un proceso de adsorción dado depende de cómo se desempeña el sólido poroso tanto en equilibrio como en cinética. Un sólido con buena capacidad, pero cinética lenta no es una buena opción ya que las moléculas de adsorbato tardan demasiado en llegar al interior de las partículas sólidas [21].

Un buen adsorbente debe tener una combinación de dos rangos de poros: el rango de microporos y el rango de macroporos. La clasificación del tamaño de poro recomendada por IUPAC se usa a menudo para delinear el rango del tamaño de poro (Ver Tabla 3).

Tabla 3. Clasificación de adsorbentes de acuerdo con el diámetro.

Microporos	d < 2 nm
Mesoporos	2 < d < 50 nm
Macroporos	d > 50 nm

Esta clasificación es arbitraria y se desarrolló en base a la adsorción de nitrógeno en su punto de ebullición normal en una amplia gama de sólidos porosos.

Sin embargo, para diseñar correctamente un adsorbente, se debe conocer información adicional al lado de los equilibrios de adsorción. Esa información necesaria es la cinética de adsorción. La razón de esto es simplemente que los sólidos más prácticos utilizados en las industrias son porosos y la velocidad de adsorción general está limitada por la capacidad de las moléculas de adsorbato para difundirse en el interior de las partículas sólidas (Ver modelos cinéticos).

2.6.1 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMER-ORDEN

Lagergren (1898) presentó una ecuación de velocidad de primer orden para describir el proceso cinético de líquido-sólido adsorción de fase de ácido oxálico y ácido malónico sobre carbón, que se cree que es el primer modelo correspondiente a la velocidad de adsorción basada en la capacidad de adsorción.

$$\log(a_e - a_t) = \log(a_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

Donde: a_t y a_e son la cantidad de soluto adsorbido por masa de adsorbente (mg g^{-1}) en cualquier tiempo y equilibrio, respectivamente, y k_1 es la constante de velocidad de sorción de primer orden (min^{-1}). La gráfica de línea recta de $\log(a_e - a_t)$ contra t da $k_1/2.303$ como pendiente e intersección igual a $\log(a_e)$. Por lo tanto, la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente en equilibrio (a_e) y la constante de velocidad de adsorción de primer orden (k_1) se pueden evaluar a partir de la pendiente y la intersección.

2.6.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDO-ORDEN

En 1995, Ho describió un proceso cinético de adsorción de iones metálicos divalentes, en el que el enlace químico entre iones metálicos divalentes y grupos funcionales polares, como aldehídos, cetonas, ácidos y los fenólicos son responsables del intercambio catiónico. El modelo está representado por:

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_e^2} + \left(\frac{1}{a_e}\right) t \quad (6)$$

En donde, la gráfica de línea recta de t/a_t contra t da $1/a_e$ como pendiente e intersección igual a $1/k_2 a_e^2$. Por lo cual, despejando y arreglando, la constante de velocidad de adsorción de segundo orden (k_2) se pueden evaluar a partir de la ecuación de la línea recta [22-23].

2.7 PRINCIPIOS DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR:

2.7.1 RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

La radiación electromagnética, de la cual la luz visible es apenas un ejemplo, tiene las propiedades tanto de las partículas como de las ondas. Las partículas se llaman *fotoes*, y cada uno posee una cantidad de energía llamada *quantum*. En 1900, el físico alemán Max Planck propuso que la energía de un fotón (E) era directamente proporcional a su frecuencia (ν).

$$E = h\nu \quad (7)$$

Las unidades de frecuencia son el recíproco de segundos (s^{-1}): recibieron el nombre de *hertz* y el símbolo Hz en honor a Heinrich R. Hertz, físico del siglo XIX. La constante de proporcionalidad h se llama constante de Planck y tiene el valor

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad (8)$$

La radiación electromagnética viaja a la velocidad de la luz ($c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$), que es igual al producto de su frecuencia ν y su longitud de onda λ :

$$c = \lambda\nu \quad (9)$$

El intervalo de energías fotónicas se llama espectro electromagnético y se muestra en la Figura 8. La luz visible ocupa una región muy pequeña del espectro electromagnético.

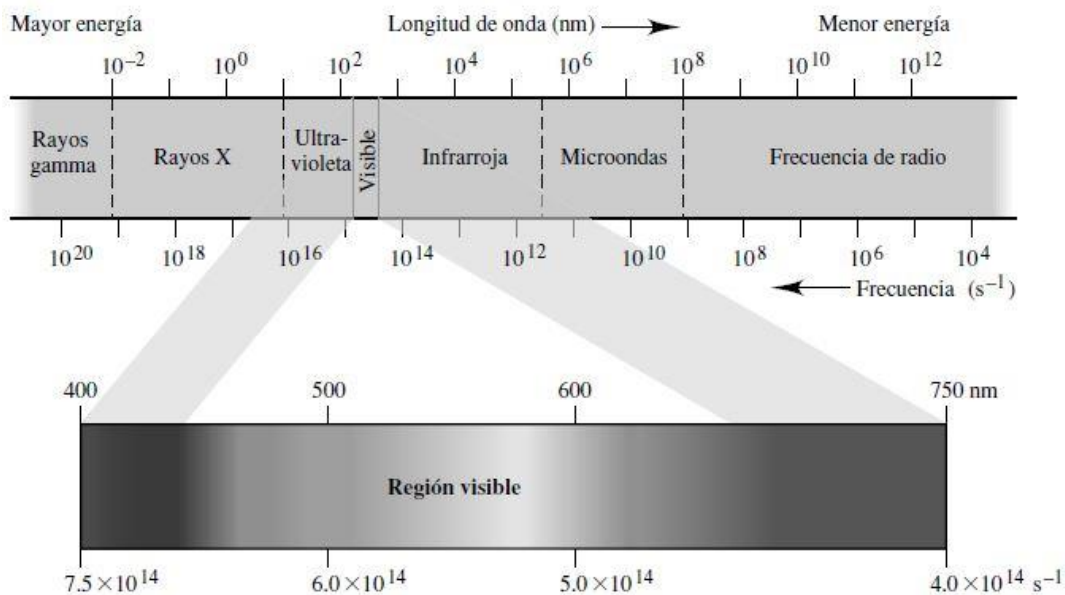


Figura 8. Espectro electromagnético.

Cuando se examina la Figura 8 se asegura tener en cuenta las siguientes dos relaciones:

- La frecuencia es inversamente proporcional a la longitud de onda; cuanto mayor es la frecuencia, más corta es la longitud de onda.
- La energía es directamente proporcional a la frecuencia; la radiación electromagnética de mayor frecuencia posee más energía que la de menor frecuencia.

Cuando una molécula es expuesta a la radiación electromagnética, puede absorber un fotón, incrementando su energía en una cantidad igual a la energía del fotón. Las moléculas son muy selectivas respecto a las frecuencias que absorben. Sólo fotones de ciertas frecuencias específicas son absorbidos por una molécula [8-9].

2.7.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La técnica de Espectroscopia de Infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Para que una molécula absorba radiación infrarroja deben cumplirse dos condiciones: La frecuencia de la radiación debe coincidir con la frecuencia natural del movimiento vibracional. Una molécula sólo absorbe radiación infrarroja cuando su momento dipolar (Ver Ecuación 10) interacciona con el campo eléctrico de la onda, variando en fase con este.

$$\mu = q d \quad (10)$$

Donde μ es el momento dipolar, q la cantidad de la carga eléctrica multiplicada por la distancia d entre los centros de carga. Como es lógico este acoplamiento sólo es posible si las frecuencias de la radiación y la vibración del enlace coinciden. Por ello, moléculas apolares no absorben en el infrarrojo y moléculas poco polares dan lugar a absorciones muy débiles. Los fotones de radiación infrarroja son absorbidos por los enlaces de una molécula pasando por niveles vibracionales superiores (Ver Figura 9).

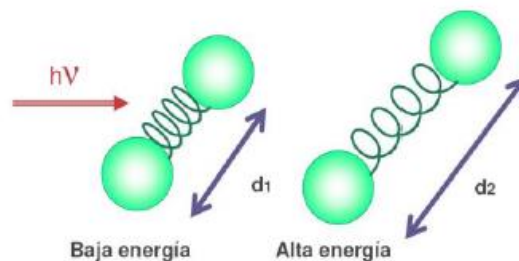


Figura 9. Vibraciones de alta y baja energía.

Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, lo que permite determinar qué tipo de grupos funcionales posee la molécula en estudio [16]. Los

espectrofotómetros de infrarrojo trabajan en el infrarrojo medio y hacen un barrido desde los 4000 cm^{-1} hasta los 400 cm^{-1} .

2.7.3 INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA DE RMN

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear depende de la absorción de energía cuando el núcleo de un átomo es excitado de su estado espín de energía menor al siguiente mayor. Deberá señalarse primero que muchos elementos son difíciles de estudiar por RMN y algunos no pueden estudiarse en absoluto. Sin embargo, por fortuna, los dos elementos que son los más comunes en las moléculas orgánicas (carbono e hidrógeno) tienen isótopos (^1H y ^{13}C) capaces de dar espectros de RMN que son ricos en información estructural. Un espectro de resonancia magnética nuclear protónica (RMN de ^1H) proporciona información de los ambientes de los diferentes hidrógenos en una molécula; un espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN de ^{13}C) hace lo mismo para los átomos de carbono. Por separado y juntos la RMN de ^1H y la de ^{13}C recorren un trecho largo hacia la determinación de la estructura molecular de una sustancia.

Como un electrón, un protón tiene dos estados de espín con números cuánticos de $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. No hay diferencia en energía entre estos dos estados de espín nuclear; un protón tiene la misma probabilidad de tener un espín de $+\frac{1}{2}$ que de $-\frac{1}{2}$. La absorción de radiación electromagnética sólo puede ocurrir cuando los dos estados de espín tienen energías diferentes. Una forma de hacerlos diferentes es colocar la muestra en un campo magnético. Un protón al girar se comporta como un imán diminuto y tiene un momento magnético asociado con él (Ver Figura 10).

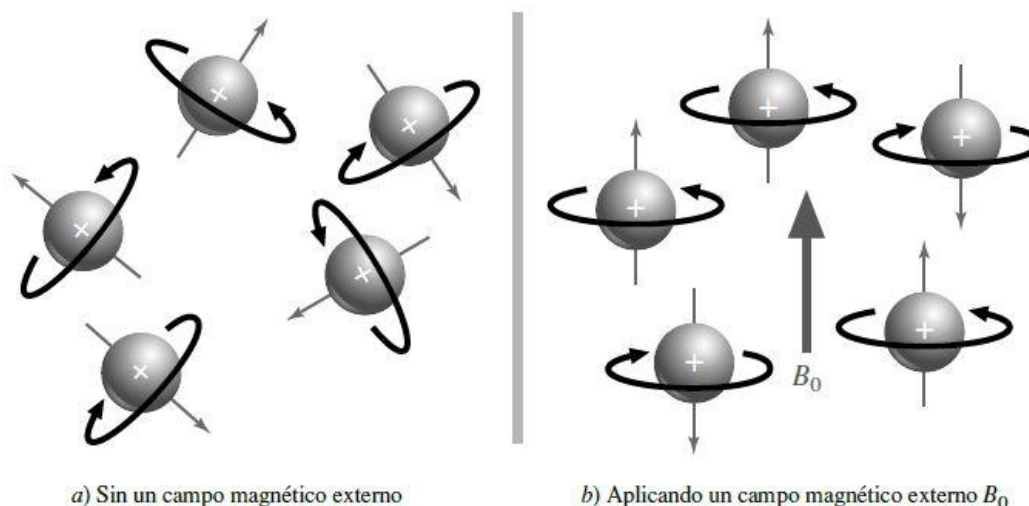


Figura 10. a) En ausencia de un campo magnético externo, los espines nucleares de los protones están orientados de manera aleatoria. b) En presencia de un campo magnético externo B_0 .

Los espines nucleares se orientan de modo que los momentos magnéticos nucleares resultantes están alineados ya sea en forma paralela o antiparalela a B_0 . La orientación de menor energía es la paralela a B_0 , y más núcleos tienen esta orientación. En presencia de un campo magnético externo B_0 , el estado del espín en el que el momento magnético del núcleo está alineado con B_0 tiene menor energía que el que se opone a B_0 . Como se muestra en la Figura 11, la diferencia de energía entre los dos estados es directamente proporcional a la fuerza del campo aplicado.

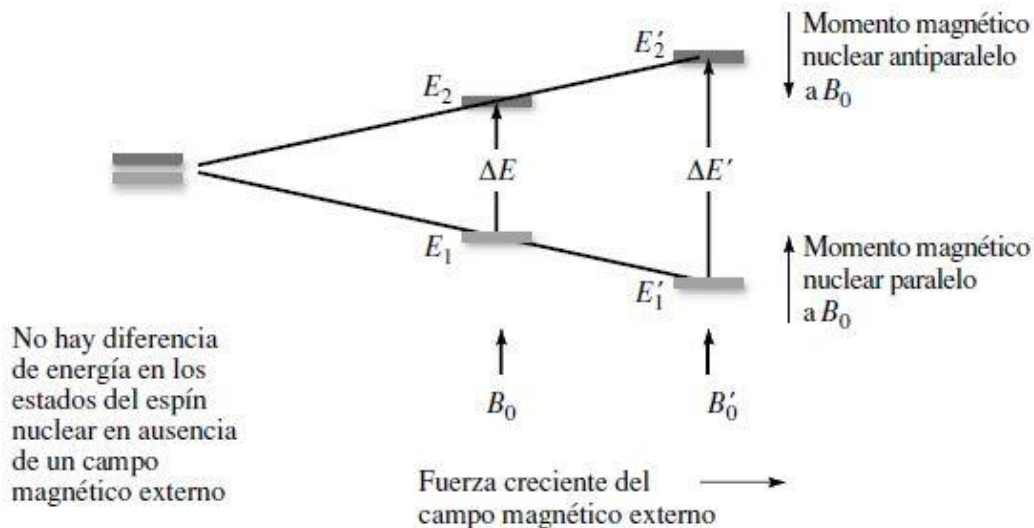


Figura 11. La diferencia en energía ΔE es proporcional a la fuerza del campo magnético aplicado.

La absorción neta de radiación electromagnética requiere que el estado de menor energía esté más poblado que el de mayor energía, y se requieren campos magnéticos bastante fuertes para lograr la separación necesaria para dar una señal detectable. Un campo magnético de 4.7 Tesla, que es, aproximadamente, 100 000 veces más fuerte que el campo magnético de la Tierra, por ejemplo, separa los dos estados del espín del ^1H sólo 8×10^{-5} kJ/mol (1.9×10^{-5} kcal/mol). De la ecuación de Planck $\Delta E = h\nu$, esta brecha de energía corresponde a la radiación que tiene una frecuencia de 2×10^8 Hz (200 MHz), la cual se encuentra en la región de la radiofrecuencia (rf) del espectro electromagnético.

La respuesta de un átomo a la fuerza del campo magnético externo es diferente para elementos diferentes, y para isótopos diferentes del mismo elemento. Las frecuencias de resonancia de la mayoría de los núcleos son suficientemente diferentes que en un experimento de RMN sólo es sensible un isótopo particular de un elemento individual. La frecuencia para ^1H es 200 MHz a 4.7 T, pero la del ^{13}C es 50.4 MHz. Por tanto, cuando se registra el espectro de RMN de un compuesto orgánico, se observan señales sólo para ^1H o ^{13}C , pero no para ambos; los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C se registran en experimentos separados con ajustes diferentes en el instrumento [8].

2.8 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una de las técnicas de análisis térmico más importantes en la determinación de propiedades termoquímicas, debido a su versatilidad y capacidad para proporcionar información detallada sobre las propiedades físicas o químicas asociadas a cambios de fase de una sustancia o una reacción química.

La información obtenida por DSC nos permite cuantificar la capacidad calorífica, temperaturas y entalpías de cambio de fase, pureza y temperaturas de transiciones cristalinas, energías de reacción.

En la calorimetría diferencial de barrido se coloca una sustancia de estudio y una referencia inerte y se registra la energía necesaria para mantener ambas a la misma temperatura durante un calentamiento programado. A través de esta medición se obtienen gráficos de flujo de calor contra la temperatura llamados termogramas, en los cuales se pueden observar picos endotérmicos o exotérmicos, que corresponden a cambios físicos o químicos en las sustancias.

2.8.1 DETERMINACIÓN DE LA PUREZA Y TEMPERATURA DE FUSIÓN

Para poder determinar las propiedades termoquímicas de un compuesto con la mayor precisión y exactitud posible, se requiere que este tenga una alta pureza. En DSC la pureza se puede determinar con cierta precisión, si el compuesto a analizar no supera el 3 % de impurezas. El cálculo de pureza por DSC, se fundamenta en la propiedad coligativa “descenso en el punto de congelación”. Como se sabe, la presencia de impurezas en el sólido disminuye la temperatura de fusión con respecto a la que tendría el compuesto puro. Además, se amplía el intervalo de temperatura cuando el compuesto impuro se funde, ya que un compuesto totalmente puro debe fundir a una temperatura constante (Ver Figura 12).

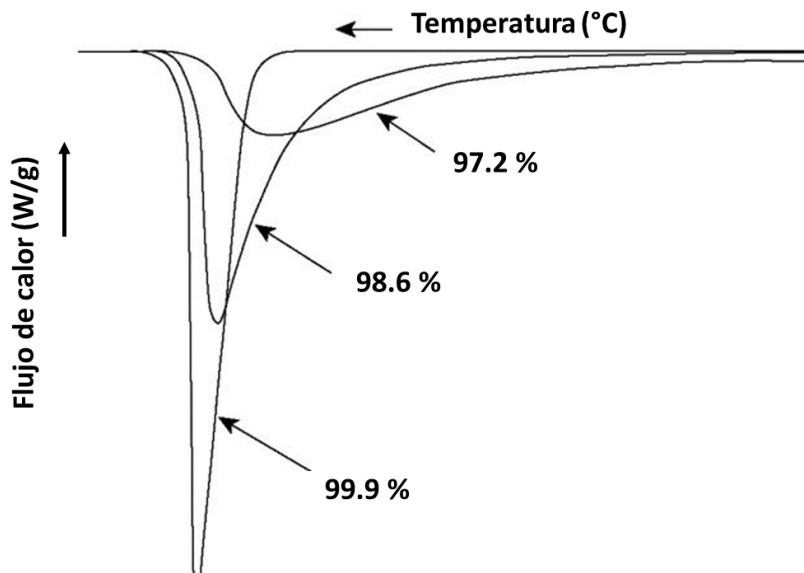


Figura 12. Efecto de impurezas en los picos de fusión.

2.8.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) ha sido definido por la como una técnica en la cual el cambio en la masa de una sustancia se mide en función de la temperatura mientras que se somete a una velocidad de calentamiento programada.

El experimento más sencillo de TGA sería calentando la muestra en presencia de aire atmosférico pero la muestra podría reaccionar con el aire y oxidarse, por lo que usualmente se recomienda utilizar un gas como nitrógeno o argón. Por otro lado, tenemos a los crisoles, que pueden ser de aluminio, cerámica o platino, siendo este último una de las mejores opciones, puesto que es inerte frente a la mayoría de los gases y funde a una temperatura de 1768 °C. Además, los crisoles de platino pueden ser limpiados con ácidos fuertes sin reacción alguna, son delgados y mantienen una baja capacidad calorífica, siguiendo así la temperatura del horno sin retraso en la misma [51-52].

Las señales de pérdida de masa (Ver Figura 13) pueden deberse a cambios químicos (descomposición) o a cambios físicos, (sublimación o vaporización), lo cual nos permite determinar entalpías de cambios de fase.

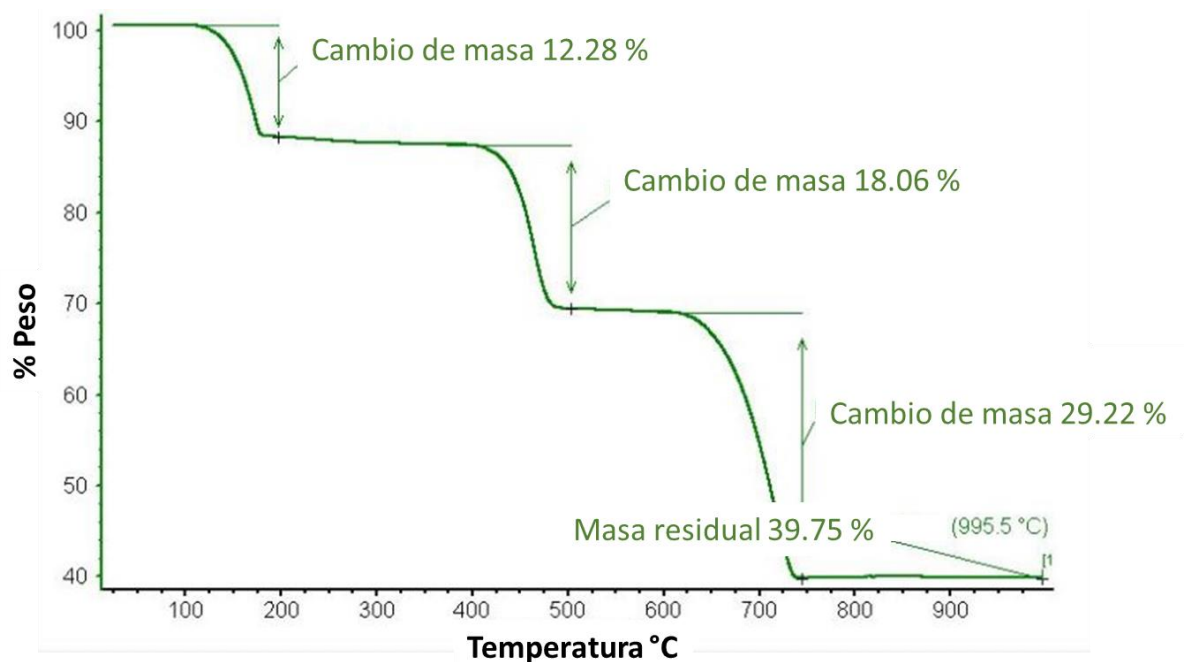


Figura 13. Ejemplo de termograma TGA.

2.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es un poderoso método de prueba no destructivo para determinar una variedad de características físicas y químicas de los materiales. Es ampliamente utilizado en todos los campos de la ciencia y la tecnología. Las aplicaciones incluyen análisis de la celda unitaria cristalográfica, textura cristalográfica, estructura cristalina, tamaño cristalino, y también funciones de distribución radial de electrones.

Existe una tradición larga y bien establecida de utilizar datos de difracción para determinar estructuras cristalinas. Podemos considerar a W. L. Bragg como el padre del análisis de estructuras. Él determinó por primera vez las estructuras cristalinas de NaCl y KCl a partir de monocristales. En los años siguientes, Bragg determinó una serie de estructuras, como las de NaCl, KCl, KBr, CaF₂, CuO, ZnS, pirita, NaNO₃ y algunas calcitas, y también de diamante. "El espectrómetro de rayos X es un instrumento diseñado para hacer uso del principio de reflexión". Basándose en este difractómetro, Bragg consideró la difracción de rayos X como "reflexión de planos cristalinos" y, en consecuencia, formuló la "ecuación de Bragg", que se utiliza generalmente hoy en día en el trabajo de estructura cristalina.

La DRX es el resultado de la interacción entre los rayos X y los electrones de los átomos. Dependiendo de la disposición atómica, las interferencias entre los rayos dispersos son constructivas cuando la diferencia de trayectoria entre dos rayos difractados difiere en un número entero de longitudes de onda. Esta condición selectiva se describe mediante la ecuación de Bragg (Ver Ecuación 11), también llamada "ley de Bragg" (Ver Figura 14):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad (11)$$

donde λ es la longitud de onda, d_{hkl} el d-espaciamiento y θ_{hkl} el ángulo de Bragg, que es la mitad del ángulo entre el haz incidente y el reflejado. El triplete de índices de Miller hkl de cada plano reticular.

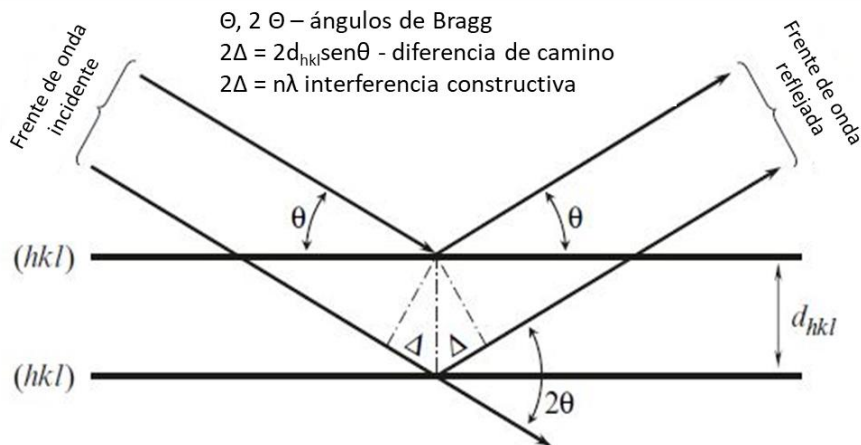


Figura 14. Ilustración geométrica de la ley de Bragg.

2.9.1 ESTADO CRISTALINO

La materia suele existir en uno de los tres estados básicos: gaseoso, líquido o sólido. A temperatura y presión fijas, solo uno de los estados es típicamente estable para cualquier sustancia dada, excepto para algunas combinaciones de estas variables termodinámicas, donde dos o los tres estados pueden coexistir en equilibrio. Al disminuir la temperatura y / o aumentar la presión, un gas puede condensarse en un líquido y luego en un sólido, aunque en algunos casos se producen transiciones gas-sólido sin que se forme una fase líquida. Las diferencias más fundamentales entre gases, líquidos y sólidos se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Características básicas de los tres estados de la materia.

Estado de la materia	Volumen definido	Forma fija	Orden	Propiedades
Gas	No	No	No	Isotrópico ^a
Líquido	Si	No	Alcance corto ^b	Isotrópico
Sólido (amorfo)	Si	Si	Alcance corto ^b	Isotrópico
Sólido (cristalino)	Si	Si	Alcance largo ^b	Anisótropico ^c

^a Un sistema tiene las mismas propiedades en todas las direcciones.

^b El orden de corto alcance es de unos pocos átomos. El orden de largo alcance se extiende sobre $\sim 10^3$ a $\sim 10^{20}$ átomos.

^c Un sistema tiene diferentes propiedades en diferentes direcciones.

2.9.2 SISTEMAS CRISTALINOS

La combinación de elementos de simetría cristalográfica y sus orientaciones entre sí en un grupo define los ejes cristalográficos, es decir, establece el sistema de coordenadas utilizado en cristalografía. Aunque, en general, un sistema de coordenadas cristalográficas se puede elegir arbitrariamente, para mantener las cosas simples y estándar, los ejes se eligen con respecto a la orientación de los elementos de simetría específicos presentes en un grupo. Normalmente, los ejes cristalográficos se eligen para que sean paralelos a los ejes de rotación o perpendiculares a los planos de espejo. Esta elección simplifica las descripciones matemáticas y geométricas de los elementos de simetría y, por lo tanto, la simetría de un cristal en general.

Como resultado, todos los posibles grupos de puntos cristalográficos tridimensionales se han dividido en un total de siete sistemas cristalinos, basándose en la presencia de un elemento de simetría específico, o una combinación específica de elementos de simetría presentes en el grupo de puntos [53-54]. Los siete sistemas de cristal se enumeran en la Tabla 5.

Tabla 5. Siete sistemas cristalinos y los correspondientes elementos de simetría característicos.

Sistema cristalino	Elemento de simetría característico o combinación de elementos de simetría
Triclínico	No hay otros ejes que no sean una sola rotación o inversión
Monoclínico	Doble eje único y / o plano de espejo único
Ortorrómbico	Tres ejes dobles perpendiculares entre sí, ya sea de rotación o inversión
Trigonal	Eje triple único, ya sea de rotación o inversión
Tetragonal	Eje cuádruple único, ya sea de rotación o inversión
Hexagonal	Eje séxtuple único, ya sea de rotación o inversión
Cúbico	Cuatro ejes triples, ya sea de rotación o inversión, a lo largo de las cuatro diagonales del cuerpo de un cubo

CAPÍTULO

3

DESARROLLO
EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPOS EN EL LABORATORIO

PUNTO DE FUSIÓN

El punto de fusión de cada muestra fue registrado con un equipo SEV modelo PF-300, Temp. Máxima 300 °C, 60 Hz, 127 VCA. Laboratorio de Termoquímica. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

ESPECTROSCOPÍA (FT-IR)

Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en el rango de 4000- 500 cm^{-1} en un espectrofotómetro Perkin Elmer Instruments "Spectrum Varian"-ATR con celda de diamante, Facultad de Ingeniería Química. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

ESPECTROSCOPÍA DE RMN

Todos los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro BRUKER Ascend™ 500 de 500 MHz. El desplazamiento químico ($\delta = \text{ppm}$) de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC se tomaron como relativos internos SiMe_4 (TMS, $\delta(^1\text{H}) = 0.00 \text{ ppm}$, $\delta(^{13}\text{C}) = 0.00 \text{ ppm}$), y las constantes de acoplamiento fueron cuantificadas en Hz. En cada análisis fueron pesados aproximadamente 20 mg de muestra y se utilizaron los disolventes, CDCl_3 y DMSO-d_6 . ICUAP. Dr. Armando Ramírez Monroy. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

BOMBAS DE VACÍO

Se usó una bomba de vacío, marca EDWARDS modelo E2M0.7 (3.9×10^{-2} Torr) para las reacciones de polimerización en vacío. Bomba mecánica convencional marca FELISA (1×10^{-2} torr) para la cinética de adsorción. BUAP.

PARRILLA DE CALENTAMIENTO

Parrilla de calentamiento de 115 volts, 50/60Hz marca IKA® acoplado a un termómetro electrónico de contacto TC 1 marca IKA® con una exactitud de medición de temperatura de $\pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$. Lab. De Polímeros, BUAP.

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. Lab. De Polímeros, BUAP.

ESTUFA DE VACÍO

La estufa de vacío CORNELIUS, OR 97113 MODEL NO. 1410 SHEL Lab. De Polímeros, BUAP.

ESTUFA

Se empleo un horno programable marca Lindberg. Lab. De Adsorción y Catálisis. BUAP.

TOMOGRÁFO COMPUTARIZADO

El equipo de Tomografía Computarizada (TC por sus siglas en inglés; computed tomography) M1 450 kV system Nikon. Centro Avanzado de Pruebas Analíticas No Destructivas. Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

Espectrofotómetro de Fluorescencia. Dr. Eduardo Torres Ramírez. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA

Espectrofotómetro Ultravioleta. Facultad de Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

DIFRACCIÓN DE RX

Para el estudio de la estructura de monocristal, se empleó un difractómetro de monocristal STOE STADIVARI (IFUAP). Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriot. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

SISTEMA VOLUMETRICO (CINETICA DE ADSORCIÓN)

Sistema volumétrico de alto vacío, construido totalmente de vidrio Pyrex, equipado con válvulas de Teflón libres de grasa. Este sistema consta de dos secciones; medición y alto vacío. Dra. María Ana Pérez Cruz. Lab. De Adsorción y catálisis. BUAP.

TERMOSTATO

Se empleo un termostato marca HAAKE con una precisión de ± 0.2 °C. Lab. De Adsorción y catálisis. BUAP.

MANOMETROS

Manómetro APR 011 con su unidad básica de lectura APG 010 marca Balzers que registra presiones mayores a 0.075 torr. Manómetro TPR 017 con su unidad de lectura digital para la medición de vacío TPG 300 marca Balzers, el cual puede registrar presiones de 6×10^{-4} torr. Lab. De Adsorción y catálisis. BUAP.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Microscopio electrónico de barrido. Dr. Ricardo Agustín Serrano. (SEM, Facultad de Física). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

ANÁLISIS ELEMENTAL

Se utilizó un Analizador Perkin Elmer PE2400 que da información del contenido porcentual de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre si están presentes en la muestra (PT-USAII-FQ-AE-001). M. en I. Víctor Hugo Lemus Neri (Lab. De Análisis Elemental, Facultad de Química). Universidad Nacional Autónoma de México.

CONDICIONES ANALÍTICAS DEL ANALIZADOR ELEMENTAL PERKIN ELMER MODELO PE2400

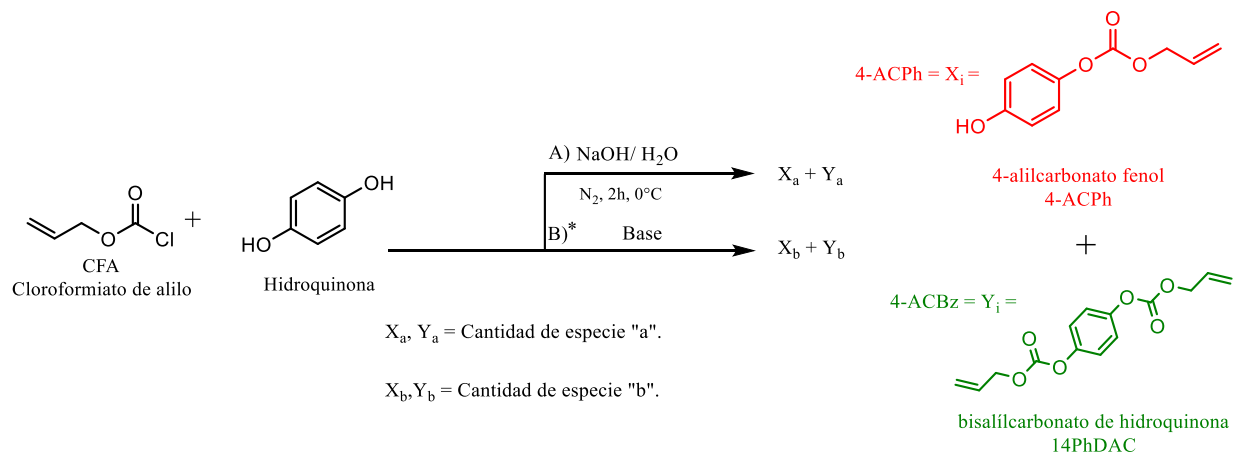
Gas acarreador / gas de referencia:	Helio
Temperatura de la columna cromatográfica	82.2 °C
Detector:	Conductividad térmica
Temperatura del reactor de combustión:	975 °C
Temperatura del reactor de reducción	501 °C
Programa analítico:	CHNS
Tiempo de análisis:	430 segundos
Compuesto de calibración:	Cistina, marca Perkin Elmer

CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA (TLC)

Láminas de Aluminio de cromatografía en capa fina de sílice 60 F₂₅₄ de 0.2 mm de ancho (Merk) empleados para rastrear el curso de cada reacción.

3.2 METODOLOGIA SINTETICA PARA EL COMPUESTO 4-ACPh

Para la síntesis de 4-alilcarbonato fenol (4-ACPh) se probaron diferentes rutas, de acuerdo con el Esquema 3. Cabe destacar, que la ruta de síntesis descrita para el 4-ACPh es una mejora para elevar el rendimiento de dicho compuesto, ya que para tal síntesis se empleaba la metodología, ya reportada en la literatura [2].



Esquema 3. Rutas de síntesis para la obtención de 4-ACPh.

En un matraz redondo conectado a un embudo de adición en atmósfera de argón, se vertió hidroquinona y se disolvió en 40 mL de éter etílico. Enseguida comenzó la agitación magnética, cuando se observó en el matraz de reacción una fase homogénea, se adicionó NaHCO_3 previamente disuelto en 5 mL de agua destilada y se mantuvo en agitación por 15 min. Después, se enfrió el matraz de reacción a 0°C y se adicionó lentamente gota a gota el CFA manteniendo la agitación (Ver Tabla 6). Terminada la adición, se continua la reacción a temperatura ambiente por 2 h y se monitoreó por TLC. Terminada el tiempo de reacción, los productos de la síntesis se extrajeron en un embudo de separación usando CH_2Cl_2 , secados con NaSO_4 anhidro, se filtraron y evaporaron a presión reducida hasta sequedad [3].

Tabla 6. Reactivos usados en la síntesis 4-ACPh.

Reactivos	PM (g mol^{-1})	mol	g	mL
Hidroquinona	110.11	0.0207	2.28	---
CFA	120.53	0.0103	1.24	1.09
NaHCO_3	84.01	0.0103	0.86	---
Éter etílico	74.12	0.3849	28.53	40.00
H_2O	18.00	0.2777	5.00	5.00

3.2.1 PURIFICACION DE 4-ACPh

El producto seco, se analizó por TLC en CH_2Cl_2 , mostró al monómero 4-ACPh mezclado con 14PhDAC (subproducto) con trazas del reactivo.

La purificación del monómero 4-ACPh se llevó a cabo por columna cromatográfica empleando como eluyente CH_2Cl_2 . El producto se recuperó evaporando a presión reducida el disolvente. Se obtuvo un sólido cristalino (Ver Figura 15), con un rendimiento mayor al 59 % (Ver Tabla 7), punto de fusión $74\text{-}75^\circ\text{C}$.

Tabla 7. Rendimiento teórico y experimental de 4-ACPh.

Síntesis	g (obtenidos)	g (teóricos)	Rd. Experimental (%)
1	2.40	4.02	59.70
2	2.38	4.02	59.85
3	2.40	4.02	59.70
4	2.40	4.02	59.70



Figura 15. Monómero 4-ACPh puro en forma cristalina.

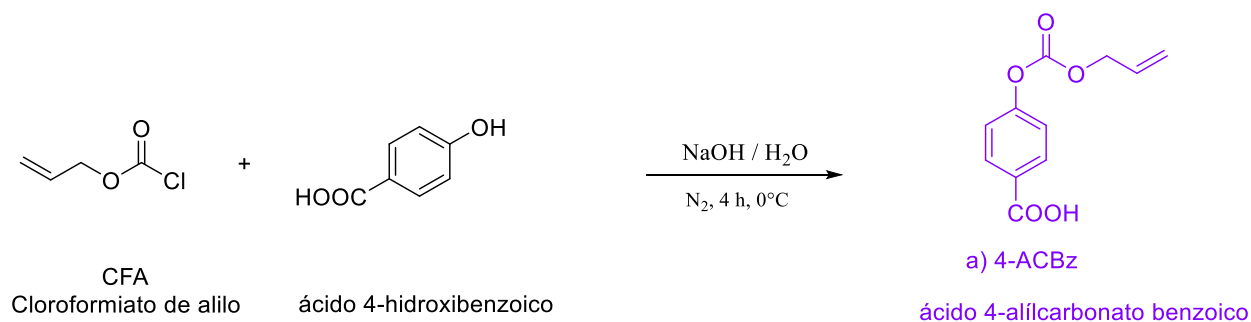
Tabla 8. Rendimientos para las diferentes rutas de síntesis para 4-ACPh.

Rendimiento		
Ruta	% X _i	% Y _i
A ^[2]	41	30
B ^[3]	60	20

Como se puede observar en la Tabla 8, la metodología para la ruta de síntesis B muestra un aumento de casi el 20 % de rendimiento en la conversión de la hidroquinona para producir el compuesto 4-ACPh. Aun se continúa investigando otras rutas de síntesis para conseguir mayores rendimientos.

3.3 METODOLOGÍA SINTÉTICA PARA EL COMPUESTO 4-ACBz

De igual forma, para la síntesis del compuesto 4-ACBz se realizaron ensayos para la síntesis del monómero ácido (Ver Esquema 4).



Esquema 4. Ruta de síntesis para la obtención de 4-ACBz.

En un matraz de bola conectado a un embudo de adición bajo atmósfera de argón, se agregó el ácido *p*-hidroxibenzoico y se adicionó 40 mL de agua destilada en agitación magnética (Ver Tabla 9). Inmediatamente se agregó hidróxido de sodio y adicionalmente 20 mL más de agua. Después de pocos minutos se observó una fase homogénea. Se disminuyó la temperatura a 0°C, se inició la adición lenta gota a gota de CFA. Terminada la adición, se mantuvo la reacción por 4 h a temperatura ambiente, se monitoreó la reacción por TLC.

Tabla 9. Reactivos usados en la síntesis 4-ACBz.

Reactivos	PM (g mol ⁻¹)	mol	g	mL
ácido p-hidroxibenzoico	138.12	0.0217	3.00	---
CFA	120.53	0.0369	4.45	3.92
NaOH	40.00	0.0369	1.476	---
H₂O	18.00	3.333	60.00	60.00

Se observó la presencia de sólidos blancos luego de vaciar el CFA del embudo de adición. Al finalizar el tiempo de reacción, se filtró el crudo de reacción el cual es lavado con agua destilada seguida de lavados de hexano a temperatura ambiente. El sólido obtenido, es secado en una estufa de vacío a 45 °C por 24 h.

3.3.1 PURIFICACION DE 4-ACBz

La purificación del compuesto 4-ACBz se llevó a cabo por columna cromatográfica utilizando como eluyente una mezcla 3:2 hexano-acetato de etilo. El producto se recuperó evaporando a presión reducida el disolvente. Se obtuvo un sólido cristalino (Ver Figura 16), con un rendimiento alrededor de 40 % Tabla 10, punto de fusión 117 °C.

Tabla 10. Rendimiento teórico y experimental de 4-ACBz.

Síntesis	g (obtenidos)	g (teóricos)	Rd. Experimental (%)
1	1.92	4.82	40.00
2	1.90	4.82	39.41
3	1.94	4.82	40.24
4	1.98	4.82	41.07

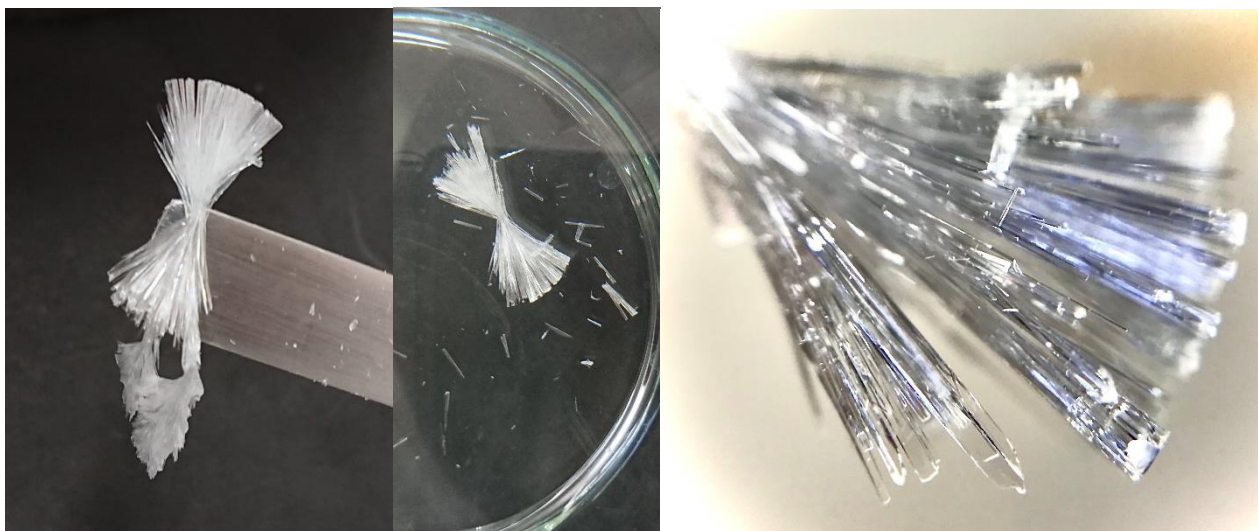
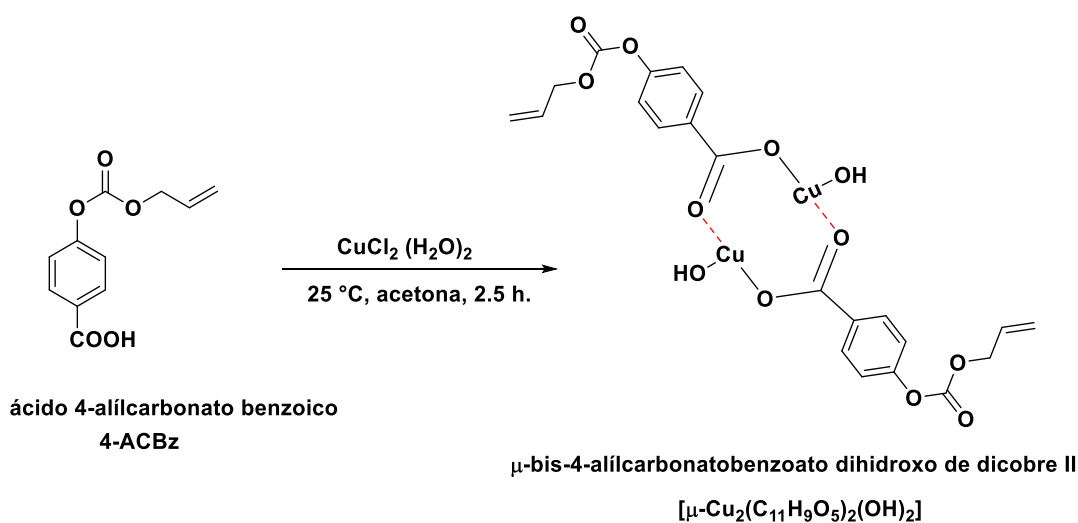


Figura 16. Monómero 4-ACBz puro en forma cristalina.

Debido a la importancia que tiene el compuesto 4-ACBz, se trabaja en una nueva ruta de síntesis para aumentar el rendimiento de la reacción, aún faltan realizar más ensayos para garantizar su reproducibilidad y así presentar una nueva metodología de síntesis.

3.4 METODOLOGÍA SINTÉTICA PARA EL COMPUESTO CuACB

Debido al grupo carboxilo que contiene el 4-ACBz en su estructura, este puede coordinarse con el cobre para formar carboxilatos. Se realizaron ensayos para sintetizar un compuesto de coordinación con cobre a partir del monómero 4-ACBz (Ver Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis para la obtención de CuACB.

En un matraz de bola en atmósfera de argón, se añadió el ácido 4-álilcarbonato benzoico (4-ACBz) y se adicionó 50 mL de acetona en agitación. Luego se agregó hidróxido de sodio previamente disuelto en 30 mL de agua destilada, y posteriormente, se adicionó $\text{CuCl}_2 (\text{H}_2\text{O})_2$ (Ver Tabla 11). La reacción transcurrió a temperatura ambiente en agitación constante por 2.5 h. Se observó un cambio de color azulado en la reacción cuando entró en contacto con la sal de cobre.

Tabla 11. Reactivos usados en la síntesis CuACB.

Reactivos	PM (g mol^{-1})	$\text{X } 10^4$ (mol)	g	mL
4-ACBz	222.20	9.0	0.2	---
$\text{CuCl}_2 (\text{H}_2\text{O})_2$	170.48	4.5	0.076	---
NaOH	40.00	9.0	0.036	---
H_2O	18.00	---	---	30.00
Acetona	58.08	---	---	50.00

Se utilizó el doble de equivalentes de moles de 4-ACBz con respecto al compuesto $\text{CuCl}_2 (\text{H}_2\text{O})_2$.

Concluido el tiempo de reacción Figura 17, se filtró el producto crudo azulado y se lavó con acetona seguido de lavados con agua destilada a temperatura ambiente. El sólido filtrado, se puso a secar en estufa de vacío a $55\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h. En la tabla número 12 se reportan los rendimientos de cuatro síntesis, realizadas según el procedimiento indicado anteriormente. Este compuesto de coordinación se denominará en este trabajo como CuACB. Las pruebas de solubilidad mostraron que es insoluble en agua y en la mayoría de los disolventes orgánicos.

Tabla 12. Rendimiento teórico y experimental de CuACB.

Síntesis	g (obtenidos)	g (teóricos)	Rd. Experimental (%)
1	0.189	0.271	70.00
2	0.184	0.271	68.03
3	0.181	0.271	67.01
4	0.188	0.271	69.5

Nota: No se ha logrado elucidar la composición química del carboxilato de Cu. En el esquema 5 se propone una fórmula para el CuACB con un peso molecular de 603.48 g mol^{-1} .



Figura 17. Matraz de reacción en la síntesis de CuACB.

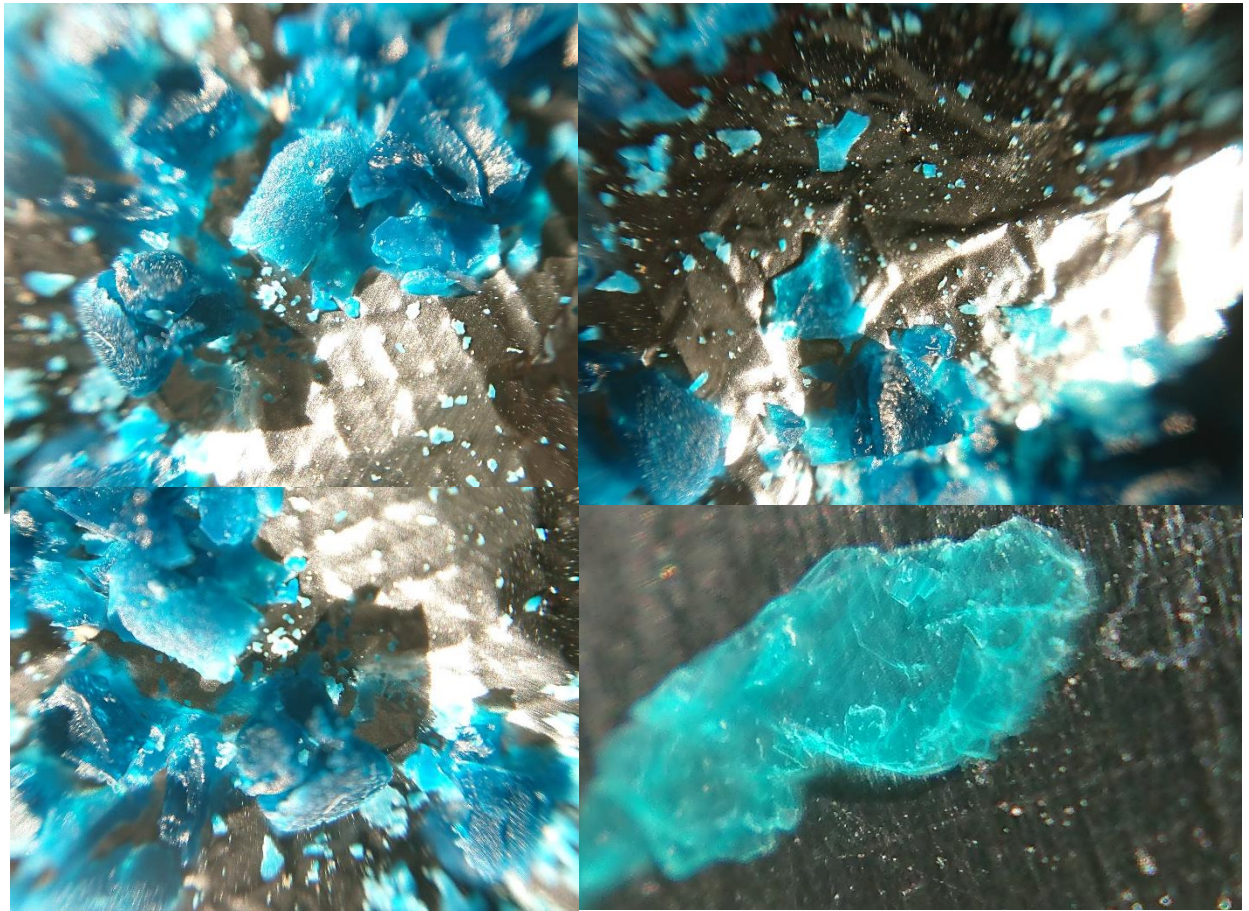


Figura 18. Compuesto CuACB seco.

3.5 ESTUDIOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DE CO₂ PARA LOS COMPUESTOS 4-ACPh Y 4-ACBz

Se realizaron ensayos para estudiar la capacidad de adsorción de CO₂ en estado gaseoso a diferentes temperaturas de los monómeros; ácido 4-alílcarbonato benzoico (4-ACBz) y del 4-alílcarbonato fenol (4-ACPh).

Para el estudio, los compuestos mencionados se encontraban en forma pura con apariencia sólida cristalina para ambos monómeros. La metodología [24] empleada, se muestra en la Figura 19. Para los experimentos, se emplearon 0.250 g de los compuestos (cada uno) y fue la misma a diferentes temperaturas.

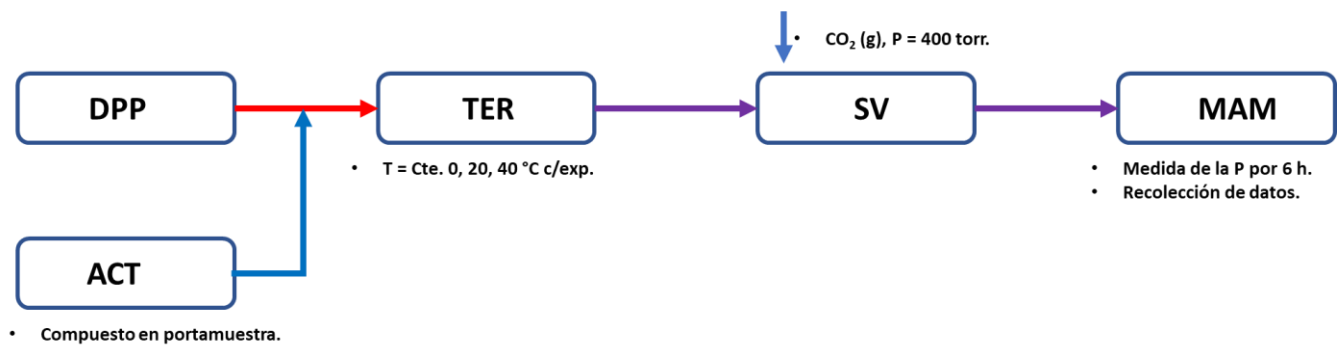


Figura 19. Procedimiento para el estudio cinético de adsorción de CO₂ (g) para los monómeros 4-ACPh Y 4-ACBz.

Determinación de la pérdida de peso (DPP): Se determinó el peso por calentamiento para eliminar la humedad y otros gases que pudieran contener las muestras e interfirieran con su peso. Se empleó un horno programable Lindberg a una temperatura de 60 °C para el 4-ACPh y 100 °C al 4-ACBz.

Activación (ACT): Se colocó 0.250 g de muestra en un portamuestras y posteriormente fue conectado a un sistema volumétrico de alto vacío para comenzar con la activación mediante vacío.

Termostatación de la muestra (TER): Debido a que la temperatura es un factor determinante en la cantidad de adsorbato absorbible, se mantuvo constante la temperatura del proceso de adsorción. Para controlar la temperatura de estudio: (0, 20, 40 °C) se empleó un DEWAR. La muestra se mantuvo a la temperatura de estudio en un lapso de 30 minutos antes de dar inicio al proceso de adsorción.

Sistema Volumétrico (SV): Los ensayos de adsorción de las muestras fueron realizadas en un sistema volumétrico de alto vacío, construido totalmente de vidrio PYREX, equipado con válvulas de TEFLON libres de grasa, las cuales regularon el flujo de los gases y/o separan las diferentes secciones del sistema (Ver Figura 20 y 21).

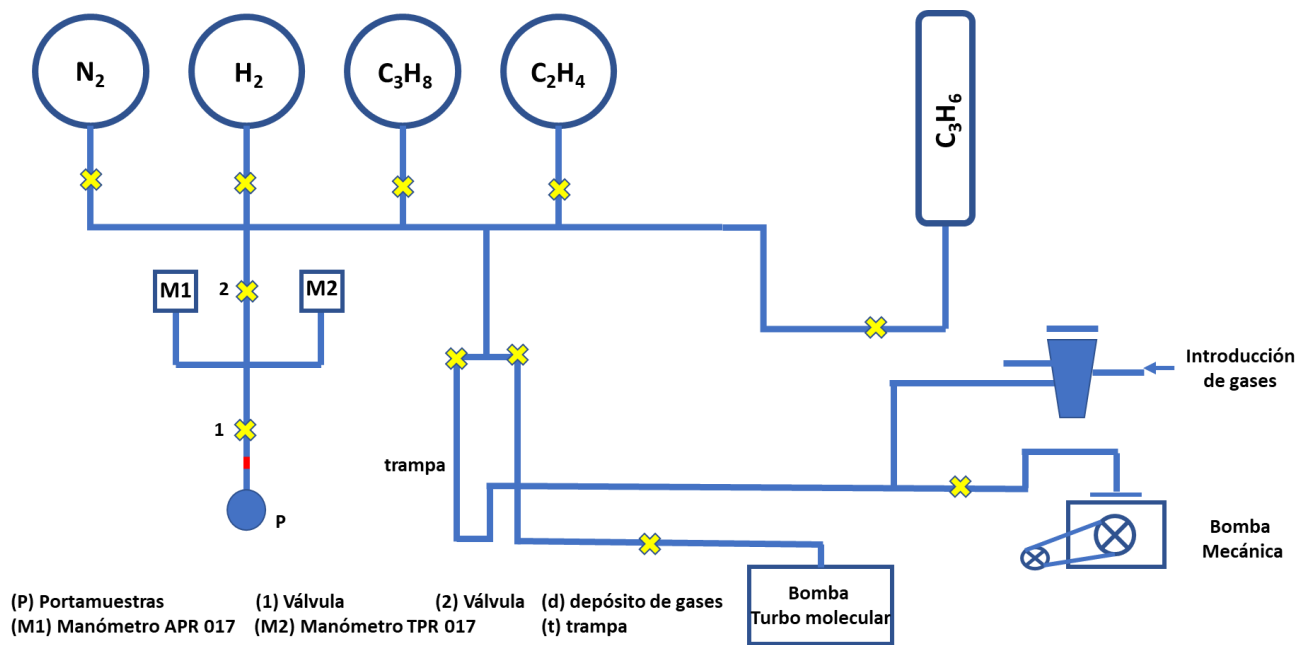


Figura 20. Diagrama del sistema volumétrico para el estudio cinético de adsorción de CO_2 (g).

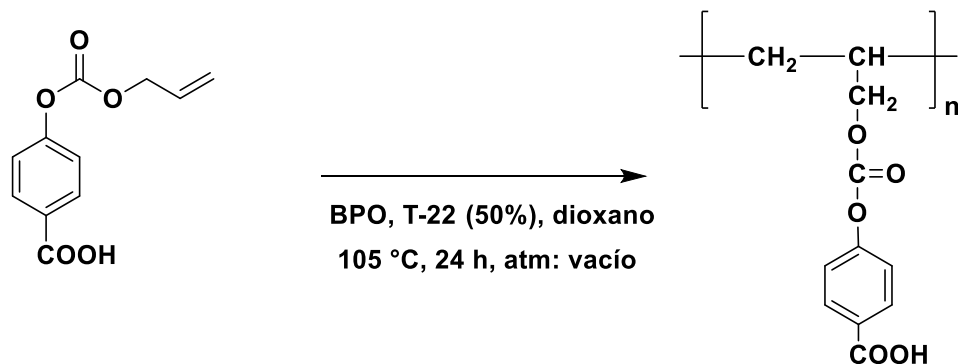
Medición de adsorción de CO_2 (g) en la muestra (MAM): Después de haber fijado la temperatura de estudio, el gas se introdujo en la sección de medición entre la válvula 1 y 2 a una presión de 400 torr, posteriormente permitió el contacto del gas con el absorbente abriendo la válvula 1; a partir de ese momento se monitoreó el descenso de la presión y el tiempo, hasta que se alcanzó el estado de equilibrio.



Figura 21. Equipo para el estudio cinético de adsorción.

3.6 REACCIÓN DE POLIADICIÓN PARA EL COMPUESTO POLI(4-ALÍLCARBONATO BENZOICO)

Enseguida se puede ver la síntesis para el homopolímero Poli(4-álilcarbonato benzoico) Poli(4-ACBz), (Ver Esquema 6). La cual se preparó en solución de dioxano a 105 °C en atmósfera de vacío empleando como iniciador por radicales libres BPO y T-22 por 24 h.



Esquema 6. Síntesis para la obtención del homopolímero Poli(4-ACBz).

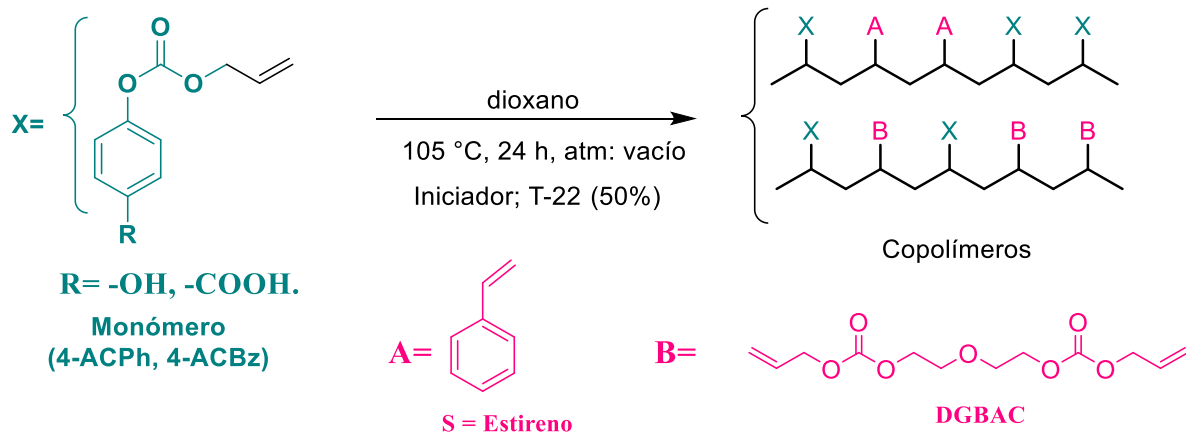
En un tubo de vidrio se vertió el compuesto 4-ACBz y el iniciador (Ver Tabla 13). Inmediatamente se agregó 5 mL de dioxano y se selló el tubo con una llave de vidrio conectado a una trampa y este a una bomba de vacío (regulado por llaves de vidrio todo el sistema de vacío). Se congeló la muestra con nitrógeno líquido y una vez sólida se aplicó vacío por lapsos de 6 minutos, 3 veces. La atmósfera de vacío es verificada empleando una bobina de TESLA. Finalmente es desconectado la muestra del sistema y llevado a un baño de sal a 105 °C por 24 h.

Concluido el tiempo de reacción, se procedió a realizar lavados. El crudo de reacción tuvo un aspecto viscoso, se le agregó 5 mL de diclorometano para diluir y se precipitó gota a gota en una mezcla de etanol/hexano 200 mL. Se observó un precipitado blanco. Y se recuperó decantando la mezcla de disolventes hasta que se obtuvo el sólido. Se realizaron 3 lavados al compuesto y posteriormente se llevó a una estufa a 60 °C por 24 h.

COPOLIMEROS DERIVADOS DE 4-ACPh Y 4-ACBz

Se crearon nuevas macromoléculas derivados del compuesto 4-ACPh. Se sintetizaron los copolímeros; Poli(4-álilcarbonato fenol-co-estireno) Poli(4-ACPh-co-S) 50-50 % y Red-Poli(4-álilcarbonato fenol-co-dietilenglicol bisálilcarbonato) red-Poli(4-ACPh-co-DGBAC) 30-70 %. Además de los derivados de 4-ACBz; Poli(4-álilcarbonato benzoico-co-estireno)

Poli(4-ACBz-co-S) 50-50 % y Red-Poli(4-álilcarbonato benzoico-co-dietilenglicol bisálilcarbonato) red-Poli(4-ACBz-co-DGBAC) 30-70 %, (Ver Esquema 7).



Esquema 7. Reacción para formar copolímeros derivados de 4-ACPh Y 4-ACBz

El porcentaje indicado, es el valor de la alimentación en mol de cada monómero, (Tabla 13).

Tabla 13. Datos de síntesis de los polímeros derivados de 4-ACPh Y 4-ACBz.

Síntesis	4-ACPh		4-ACBz		ESTIRENO		DGBAC		Iniciador 4 %	
	g	X 10 ³ mol	g	X 10 ⁴ mol	g	X 10 ⁴ mol	g	X 10 ³ mol	BPO g	T-22 (al 50 %) g
Poli(4-ACBz) / BPO	---	---	0.20	9.00	---	---	---	---	0.008	---
Poli(4-ACBz) / T-22	---	---	0.20	9.00	---	---	---	---	---	0.016
Poli(4-ACPh-co-S) 50-50	0.20	1.03	---	---	0.107	10.30	---	---	---	0.024
Poli(4-ACBz-co-S) 50-50	---	---	0.20	9.00	0.093	9.00	---	---	---	0.023
Red-Poli(4-ACPh-co-DGBAC) 30-70	0.2	1.03	---	---	---	---	0.65	2.40	---	0.068
Red-Poli(4-ACBz-co-DGBAC) 30-70	---	---	0.2	9.00	---	---	0.57	2.10	---	0.062

El procedimiento de síntesis para los copolímeros es semejante a la metodología ya descrita para formar el Poli(4-ACBz), (Ver Esquema 6). Se debe recordar que los copolímeros formados con DGBAC son en realidad redes poliméricas (insolubles) los cuales se ilustran en la Figura 22.

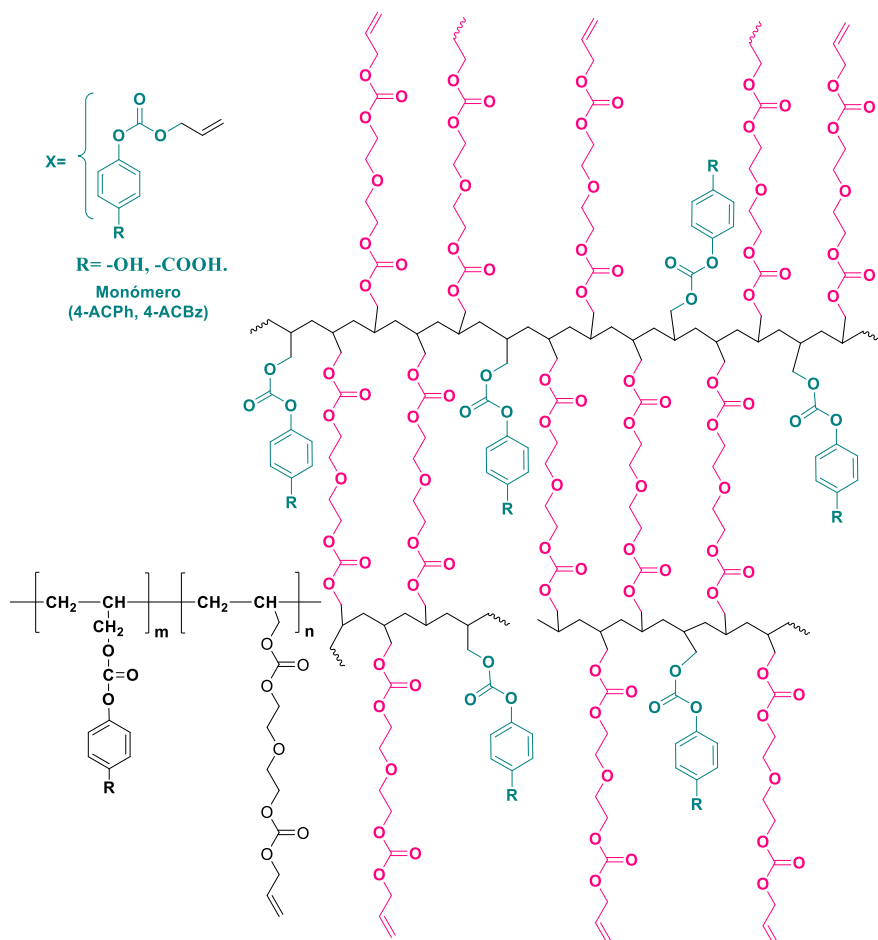


Figura 22. Propuesta en red de los copolímeros derivados de 4-ACPh y 4-ACBz con DGBAC, 30-70 %.

CAPÍTULO

4

CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS QUÍMICOS DE BAJO PESO MOLECULAR

4.1.1 SOLUBILIDAD

Se realizaron pruebas de solubilidad en varios disolventes polares y no polares, se obtuvieron los siguientes resultados Tabla 14. Se puede identificar que a pesar de que tienen semejante estructura química las moléculas de estudio, es un compuesto más polar el 4-ACBz que sus análogos, al ser más soluble en disolventes polares y menos en los no polares. Mientras que al coordinarse el mencionado compuesto con cobre para formar el (CuACB) prácticamente se vuelve insoluble, destacando que no es polar pero tampoco no polar. Se observó que al intentarse solubilizar en ácido acético se descoordinaba del 4-ACBz, al encontrarse cristales residuales del monómero 4-ACBz. Esto podría explicarse por la mayor afinidad que podría existir en el ácido acético (ligante con mayor polaridad) o el impedimento estérico, el ligante carboxilato del ácido acético esta menos impedido que 4-ACBz. Mientras tanto, el monómero 4-ACPh es más polar que 14PhDAC, ambos derivados de la misma reacción, debido al grupo -OH que es muy electronegativo si se compara con el grupo alilo o el grupo carbonato que solo está presente en 14PhDAC.

Tabla 14. Solubilidad de los compuestos puros de bajo peso molecular.

Disolventes	4-ACPh	4-ACBz	14PhDAC	CuACB
Acetato de Etilo	S	S	S	I
Acetona	S	S	S	I
Acetonitrilo	S	S	S	I
Ácido Acético	---	S	---	DESCOMPOSICIÓN
Agua	PS	PS	I	I
Benceno	---	---	---	I
Cloroformo	S	PS	S	I
Diclorometano	S	S	S	I
Dimetilformamida	S	S	S	I
Dioxano	S	S	S	I
DMSO	S	S	S	I
Etanol	S	S	---	I
Éter Etilico	S	I	S	I
Heptano	I	I	I	I
Hexano	I	I	I	I
THF	S	S	S	I

*S = Soluble, I = Insoluble, PS = Parcialmente Soluble.

4.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 4-ACPh

4.2.1 ESPECTROSCOPIAS FT-IR, RMN ¹H, COSY, ¹³C, HSQC

Se muestra el espectro de infrarrojo del monómero 4-ACPh, en él se pueden identificar los grupos funcionales que componen la molécula, Figura 23.

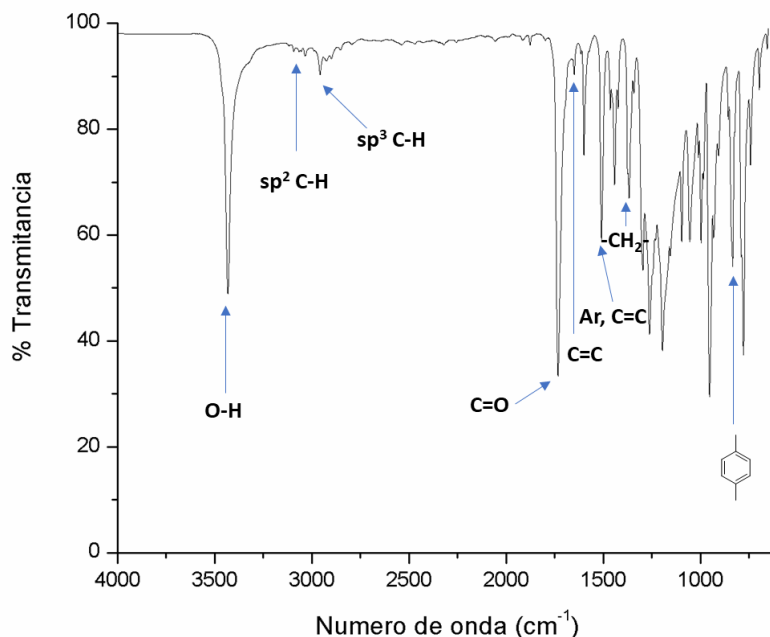


Figura 23. Espectro de FTIR de 4-ACPh puro.

4-alílcarbonato fenol (4-ACPh). FTIR, sólido; 3430 cm⁻¹ (O-H), 3040 cm⁻¹ (sp², C-H aromático), 2954 cm⁻¹ (sp³, C-H alifático), 1757 cm⁻¹ (C=O, OCOO), 1649 cm⁻¹ (C=C, alqueno), 1602 cm⁻¹ (estiramiento de anillo C=C), 1434 cm⁻¹ (-CH₂- metileno), 770 cm⁻¹ (anillo aromático para sustituido).

A continuación, se muestran los espectros de RMN ¹H de 4-ACPh (Ver Figura 24). En el espectro se identifican los protones aromáticos 6.99 y 6.72 ppm, así también, alrededor de 6.04 ppm el protón correspondiente al metino como un multiplete, en 5.43 y 5.33 ppm aparecen los protones geminales del metileno del grupo alílo por último en 4.73 ppm el metileno alifático adyacente al oxígeno del grupo carbonato.

En el espectro COSY (espectro 2D) del compuesto 4-ACPh, se puede observar el acoplamiento de los protones del grupo metino -CH= (9) con el grupo metileno -CH₂- (8) y con el grupo adyacente =CH₂ (10). Además, se muestra también, el acoplamiento de protones -CH (2, 3) con -CH (4, 5) del anillo aromático. El acoplamiento de protones se indica con flechas y números de colores (Ver Figura 25).

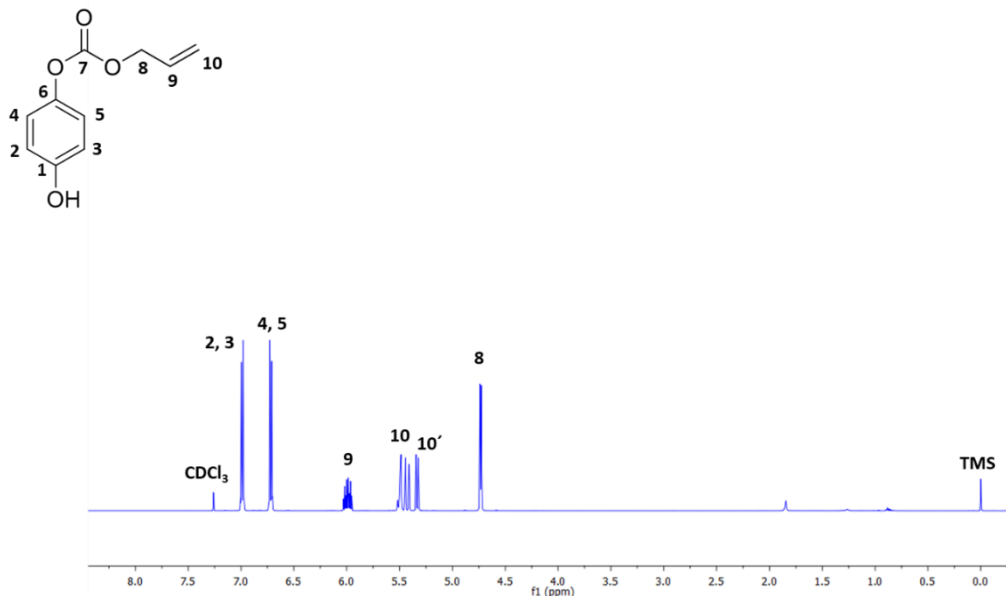


Figura 24. Espectro de RMN ^1H , (500 MHz, CDCl_3) de 4-ACPh puro.

4-álilcarbonato fenol (4-ACPh). RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , $\delta = \text{ppm}$): 6.99 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2 & H-3), 6.72 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-4 & H-5), 6.04 – 5.94 (1H, m, H-9), 5.43 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-10), 5.33 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-10'), 4.73 (2H, d, $J = 5.9$ Hz, H-8).

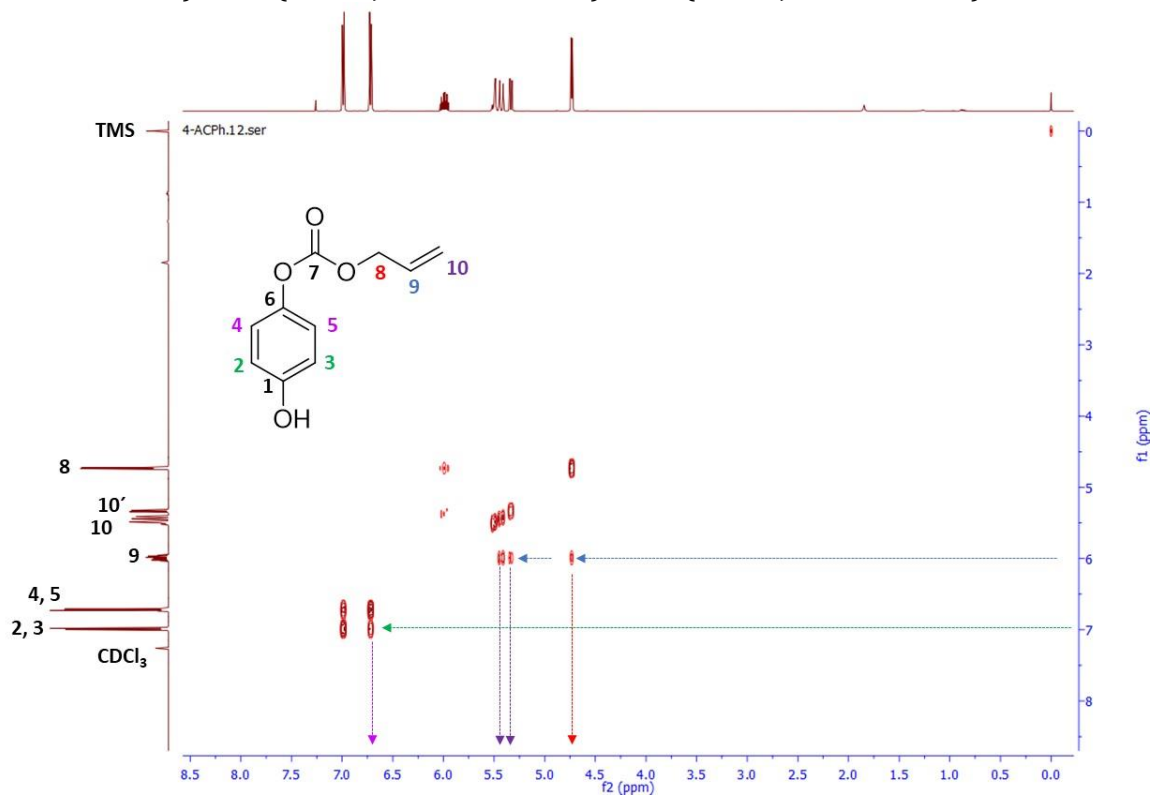


Figura 25. Espectro de RMN COSY, (500 MHz, CDCl_3) de 4-ACPh puro.

Enseguida se muestra el espectro de RMN ^{13}C (Ver Figuras 26), las cuales corresponden a las señales teóricas para el monómero 4-ACPh, una característica importante del espectro es la señal del metileno alifático lateral al grupo carbonato, al ser un grupo funcional con menor electronegatividad se puede identificar fácilmente a un menor desplazamiento químico que al resto de los grupos funcionales que componen la molécula. Las señales para **4-alílcarbonato fenol (4-ACPh)**. RMN ^{13}C (126 MHz, CDCl_3 , $\delta = \text{ppm}$): 154.32 (C-6), 153.63 (C-1), 144.48 (C-9), 130.98 (C-2 & C-3), 121.98 (C-4 & C-5), 119.64 (C-10), 116.07 (C-7), 69.30 (C-8).

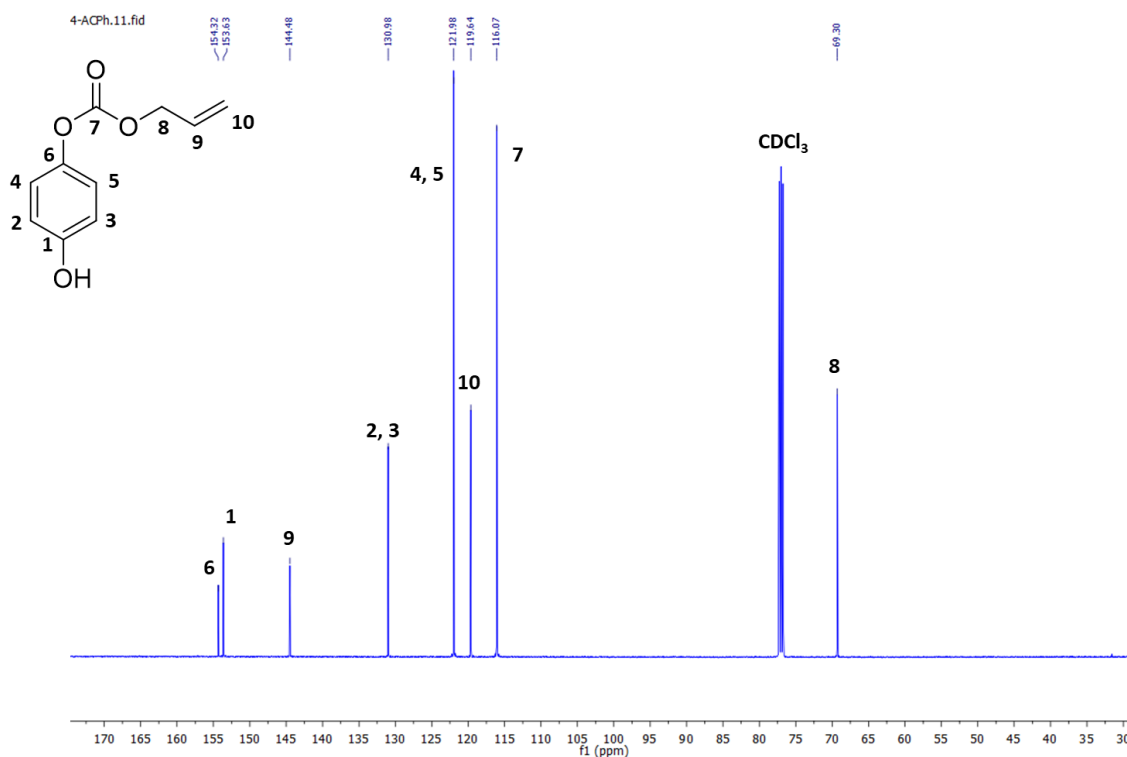


Figura 26. Espectro de RMN ^{13}C , (126 MHz, CDCl_3) de 4-ACPh puro.

En el espectro HSQC (espectro 2D) (Ver Figura 27), se pueden observar los acoplamientos de las señales de protón con las de carbono, las cuales se indica con flechas y números de colores. Y se observa perfectamente la correspondencia del acoplamiento de cada señal de carbono con sus respectivos protones de acuerdo con los RMN de ^1H y ^{13}C (espectros 1D).

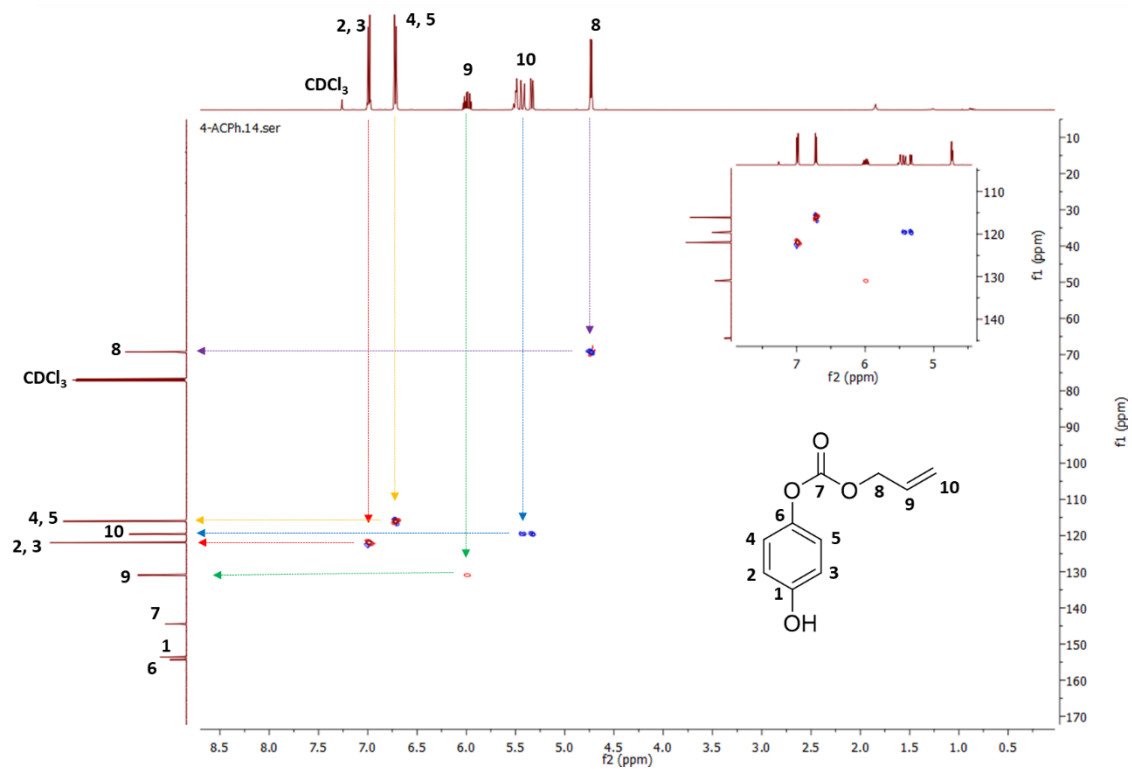


Figura 27. Espectro de RMN HSQC, (500 MHz, CDCl₃) de 4-ACPh puro.

4.3 ANALISIS ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 4-ACBZ

4.3.1 ESPECTROSCOPIAS FT-IR, RMN ¹H, COSY, ¹³C, HSQC

En la Figura 28, se puede ver el espectro de infrarrojo del segundo monómero 4-ACBz, en él se pueden identificar los grupos funcionales presentes en la molécula.

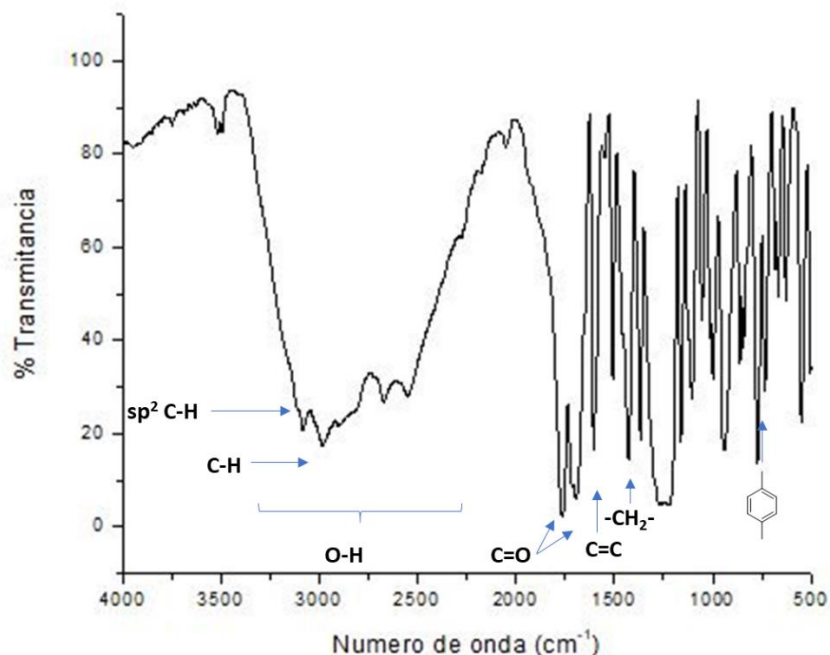


Figura 28. Espectro de FTIR de 4-ACBz puro.

Ácido 4-alílcarbonato benzoico (4-ACBz). FTIR, sólido; 3091 cm⁻¹ (estiramiento sp² C-H aromático), 3400-2400 cm⁻¹ (O-H ácido carboxílico), 2981 cm⁻¹ (C-H alifático), 1783 cm⁻¹ (C=O, OCOO), 1694 cm⁻¹ (C=O, ácido carboxílico), 1603 cm⁻¹ (estiramiento de anillo C=C), 1434 cm⁻¹ (-CH₂- metileno), 775 cm⁻¹ (anillo aromático para sustituido).

En el rango de 3400-2400 cm⁻¹ del -OH del grupo ácido carboxílico, se puede ver una banda muy ancha, la cual se puede explicar debido a los puentes de hidrógeno que forma con el grupo carbonilo (C=O) de otra molécula de 4ACBz, debido a que es una molécula que forma dímeros.

Enseguida, se muestran los espectros de RMN ¹H de 4-ACBz y sus respectivas señales (Ver Figura 29). Las señales son semejantes a las del compuesto 4-ACPh, puesto que contienen los mismos grupos funcionales, diferenciados únicamente por el grupo -COOH. Aun existiendo estas similitudes en sus grupos funcionales, se logra identificar una diferencia significativa en su desplazamiento químico para el protón del grupo ácido (-COOH) 13.10 ppm y las

señales de los protones aromáticos en 8.00 y 7.38 ppm, las cuales son diferentes a las señales dadas en su análogo 4-ACPh. La diferencia en los desplazamientos químicos mencionados entre ambas moléculas está dada por la mayor electronegatividad que posee el grupo ácido frente al hidroxilo del fenol que solo afecta el desplazamiento de los protones aromáticos (por su cercanía) y no del resto de los grupos funcionales.

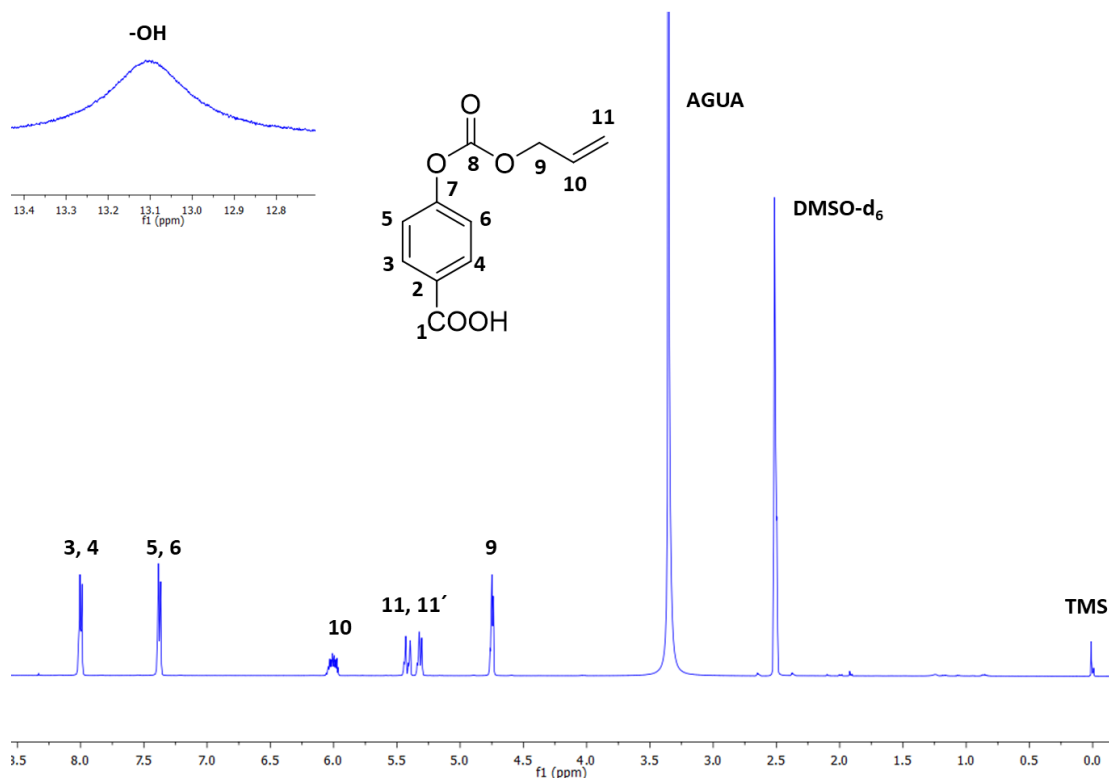


Figura 29. Espectro de RMN ^1H , (500 MHz, DMSO-d_6) de 4-ACBz puro.

Ácido 4-alílcarbonato benzoico (4-ACBz). RMN ^1H (500 MHz, DMSO-d_6 , $\delta = \text{ppm}$): 13.10 (1H, s, OH), 8.00 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3 & H-4), 7.38 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5 & H-6), 6.06 – 5.94 (1H, m, H-10), 5.41 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-11), 5.31 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-11'), 4.74 (2H, d, $J = 5.6$ Hz, H-9).

En el COSY (Ver Figura 30) del compuesto 4-ACBz, se puede observar el acoplamiento de los protones del grupo metino $-\text{CH}=\text{}$ (10) con el grupo metileno $-\text{CH}_2-$ (9) y con el grupo adyacente $=\text{CH}_2$ (11). Además, se muestra también, el acoplamiento de protones $-\text{CH}$ (3, 4) con $-\text{CH}$ (5, 6) del anillo aromático. Se muestran con flechas y números de colores.

También, se muestran los respectivos espectros de RMN ^{13}C (Ver Figura 31). Las señales para **Ácido 4-alílcarbonato benzoico (4-ACBz). RMN ^{13}C (126 MHz, DMSO-d_6 , $\delta = \text{ppm}$):** 166.40 (C-1), 153.84 (C-7), 152.18 (C-8), 131.54 (C-10), 130.90 (C-3 & C-4), 128.60 (C-2), 121.40 (C-5 & C-6), 118.95 (C-11), 68.89 (C-9). La señal característica fácilmente identificable, es el metileno alifático en 68.89 ppm debido a su baja electronegatividad.

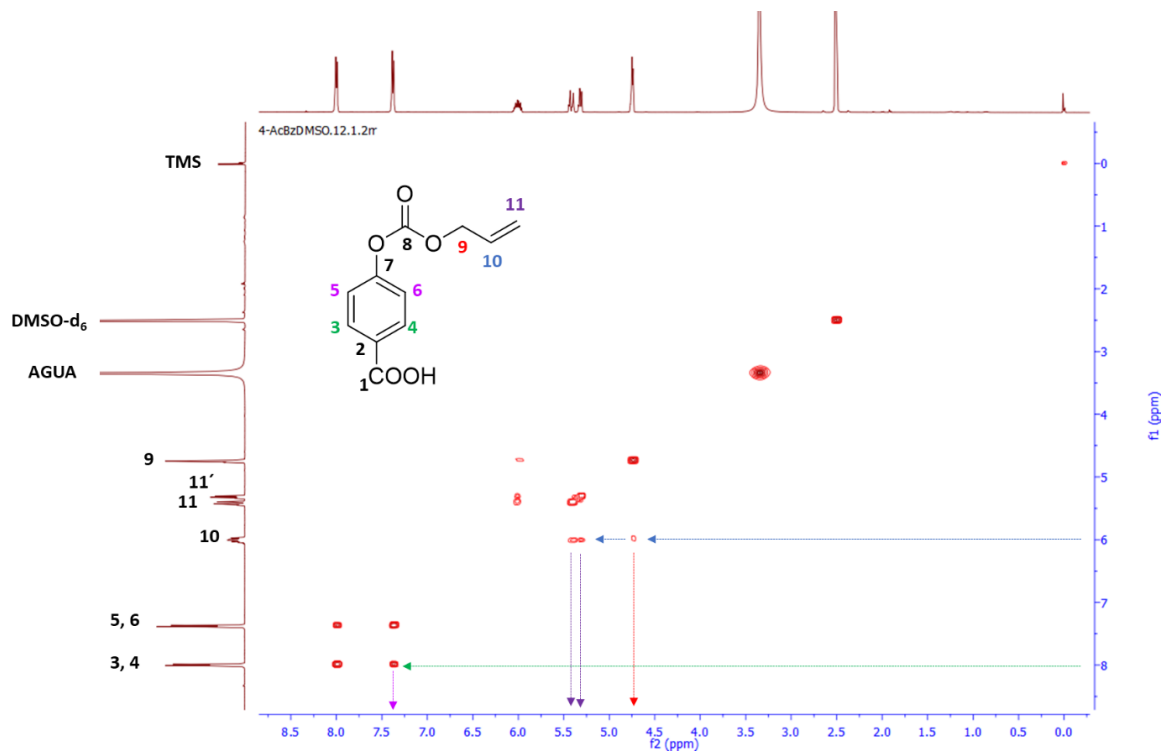


Figura 30. Espectro de RMN COSY, (500 MHz, DMSO- d_6) de 4-ACBz puro.

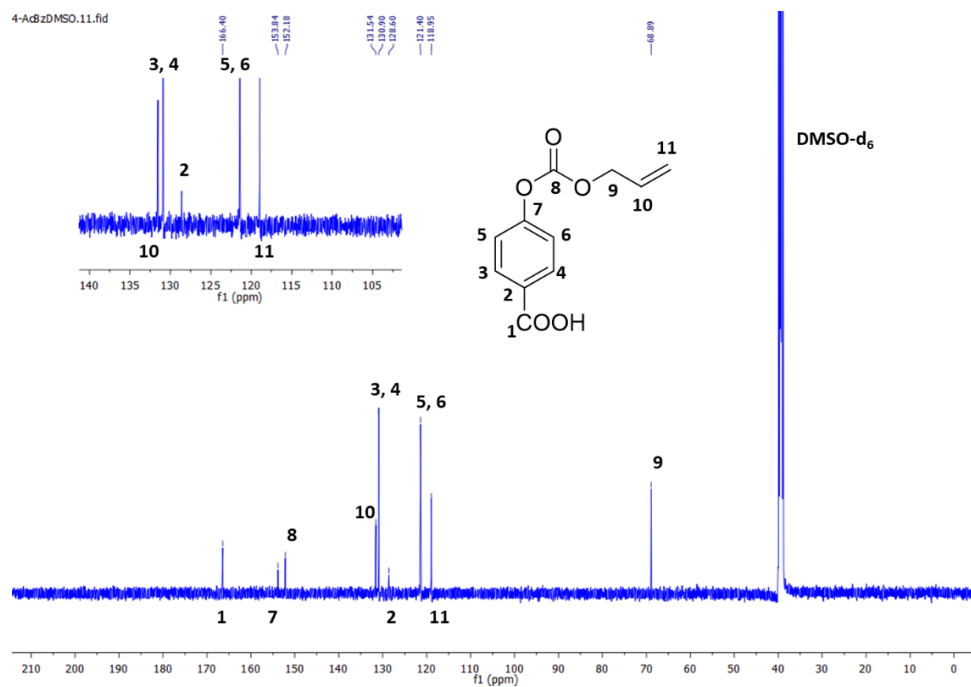


Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C , (126 MHz, DMSO- d_6) de 4-ACBz puro.

En el espectro HSQC (Ver Figura 32), se logran observar los diferentes acoplamiento de las señales de protón con las de carbono, las cuales se indica con flechas y números de colores. Se ve perfectamente la correspondencia del acoplamiento de cada señal de carbono con sus respectivos protones de acuerdo con los RMN de 1H y ^{13}C (espectros 1D).

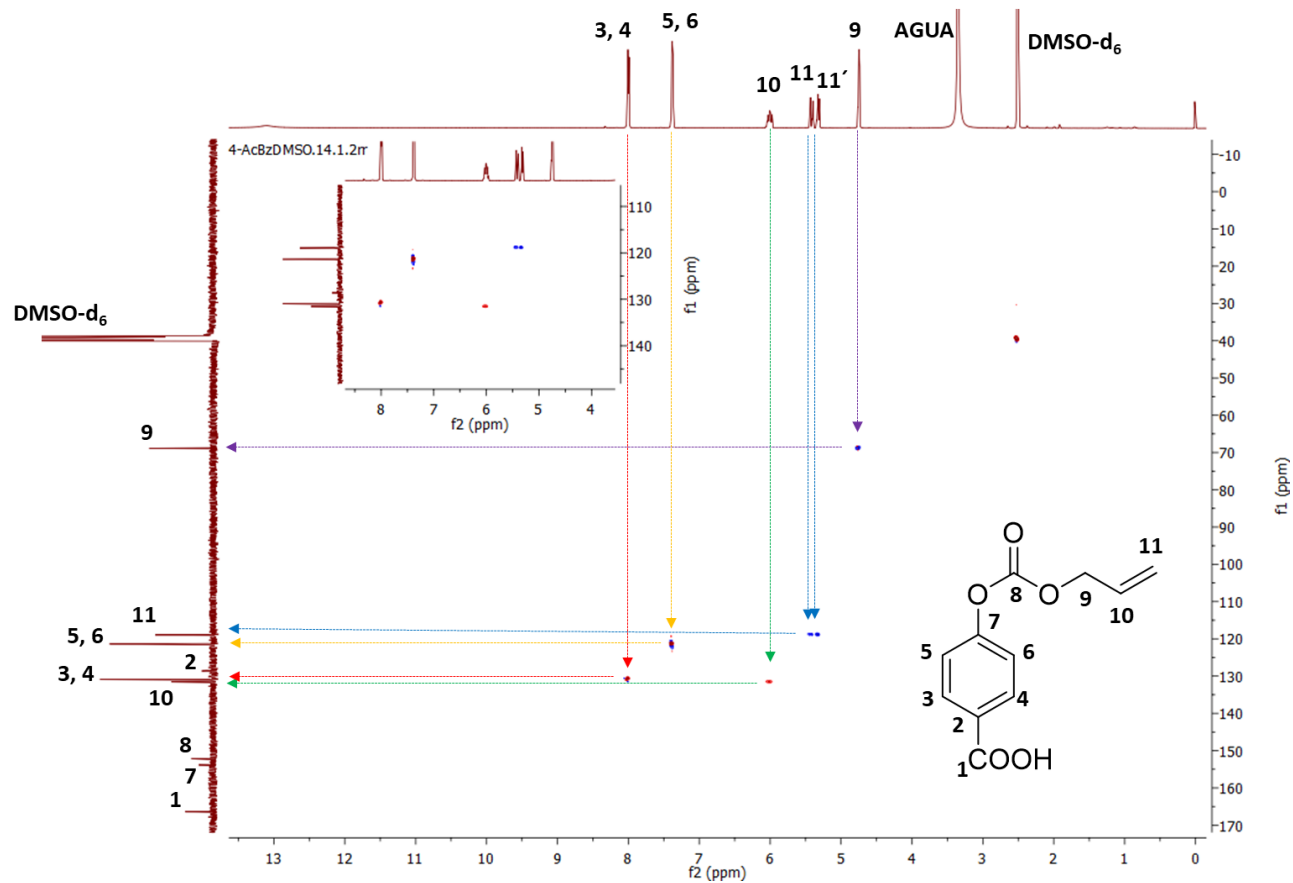


Figura 32. Espectro de RMN HSQC, (500 MHz, DMSO-d₆) de 4-ACBz puro.

4.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 14PhDAC

4.4.1 ESPECTROSCOPIAS FT-IR, RMN ¹H, COSY, ¹³C, HSQC Y DSC

Por ejemplo, en la Figura 33 se observa el espectro de infrarrojo del subproducto de reacción en la síntesis del monómero 4-ACPh denominado (1,4-Fenilendialílcarbonato; 14PhDAC).

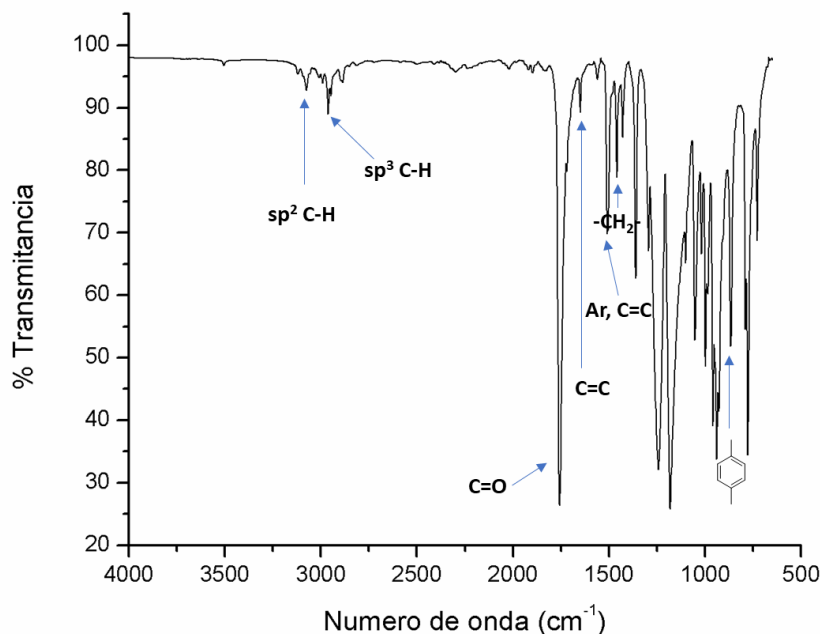


Figura 33. Espectro de FTIR de 14PhDAC puro.

1,4-Fenilendialílcarbonato fenol (14PhDAC). FTIR, sólido; 3072 cm⁻¹ (sp², C-H aromático), 2960 cm⁻¹ (sp³, C-H alifático), 1757 cm⁻¹ (C=O, OCOO), 1649 cm⁻¹ (C=C, alqueno), 1602 cm⁻¹ (estiramiento de anillo C=C), 1430 cm⁻¹ (-CH₂- metileno), 770 cm⁻¹ (anillo aromático para sustituido).

Enseguida, se pueden revisar el espectro de RMN ¹H de 14PhDAC (Ver Figura 34). **1,4-Fenilendialílcarbonato fenol (14PhDAC).** RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ = ppm): 7.20 (4H, s, H-1), 6.06 – 5.93 (2H, m, H-5), 5.43 (2H, d, J = 15.7 Hz, H-6), 5.34 (2H, d, J = 9.2 Hz, H-6'), 4.74 (4H, d, J = 5.9 Hz, H-4).

Dado que es una molécula simétrica en su estructura química, las señales son equivalentes e integran para el doble de protones. Se logra identificar una señal simple denominada también singulete en 7.20 ppm la cual integra para 4 protones debido a que son equivalentes entre sí. Además de la señal multiplete del metino alrededor de 6.06 ppm, Los protones geminales del metileno terminal del alílo en 5.43 y 5.34 ppm y el metileno alifático en 4.74 ppm fácilmente observable por aparecer a bajo desplazamiento químico.

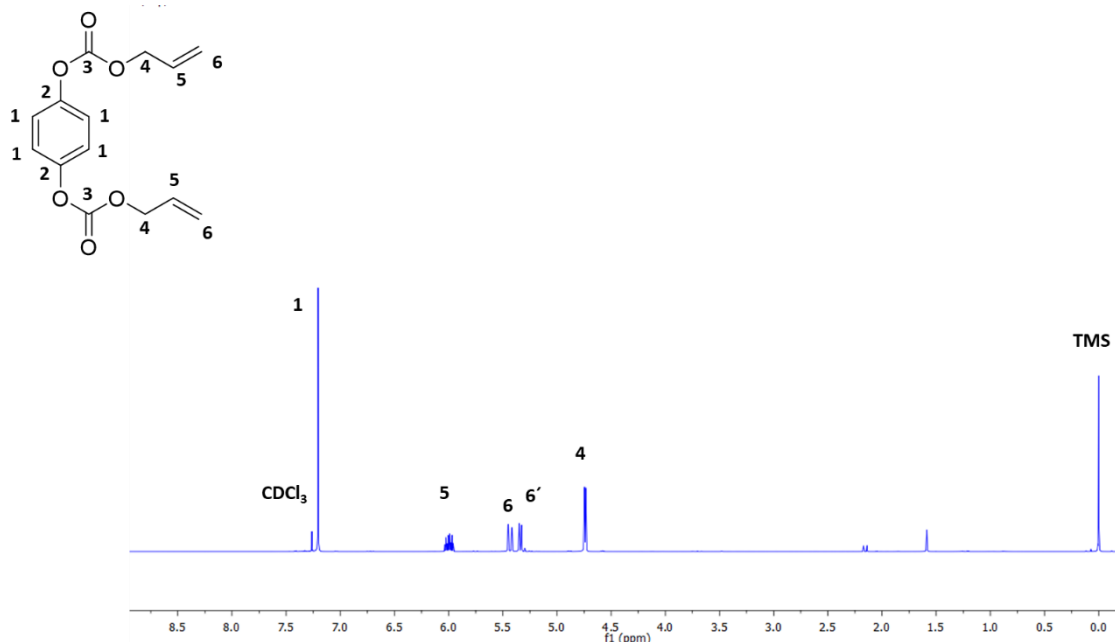


Figura 34. Espectro de RMN ^1H , (500 MHz, CDCl_3) de 4-ACPh puro.

En el COSY (Ver Figura 35) del compuesto 14PhDAC, posee una característica particular; es “simétrica”, con lo cual, al describir una fracción de está en automático describimos la otra fracción semejante. Los distintos acoplamiento de 14hDAC se logran observar: protones del grupo metino $-\text{CH}=\text{}$ (5) con el grupo metileno $-\text{CH}_2-$ (4) y con el grupo lateral $=\text{CH}_2$ (6). Recordar, no hay acoplamiento de protones (1) del anillo aromático, pues son equivalentes.

Espectro de RMN ^{13}C , Figura 36. Las señales para **1,4-Fenilendialilcarbonato fenol (14PhDAC)**. RMN ^{13}C (126 MHz, CDCl_3 , $\delta = \text{ppm}$): 153.29 (C-3), 148.60 (C-2), 130.98 (C-5), 122.02 (C-1), 119.71 (C-6), 69.30 (C-4).

Se pueden ver las señales de todos los carbonos que componen la estructura química del 14PhDAC, las cuales son congruentes con las señales teóricas, debido a la equivalencia en las señales que la conforman, solo basta con identificar una de ellas para que su equivalente quede descrito. Cabe destacar que en los espectros de RMN ^{13}C identificamos los átomos de carbono los cuales conforman el esqueleto de la molécula. La señal importante que no vemos en RMN ^1H pero si en ^{13}C , es la del carbono del grupo carbonato en 153.29 ppm (C-3).

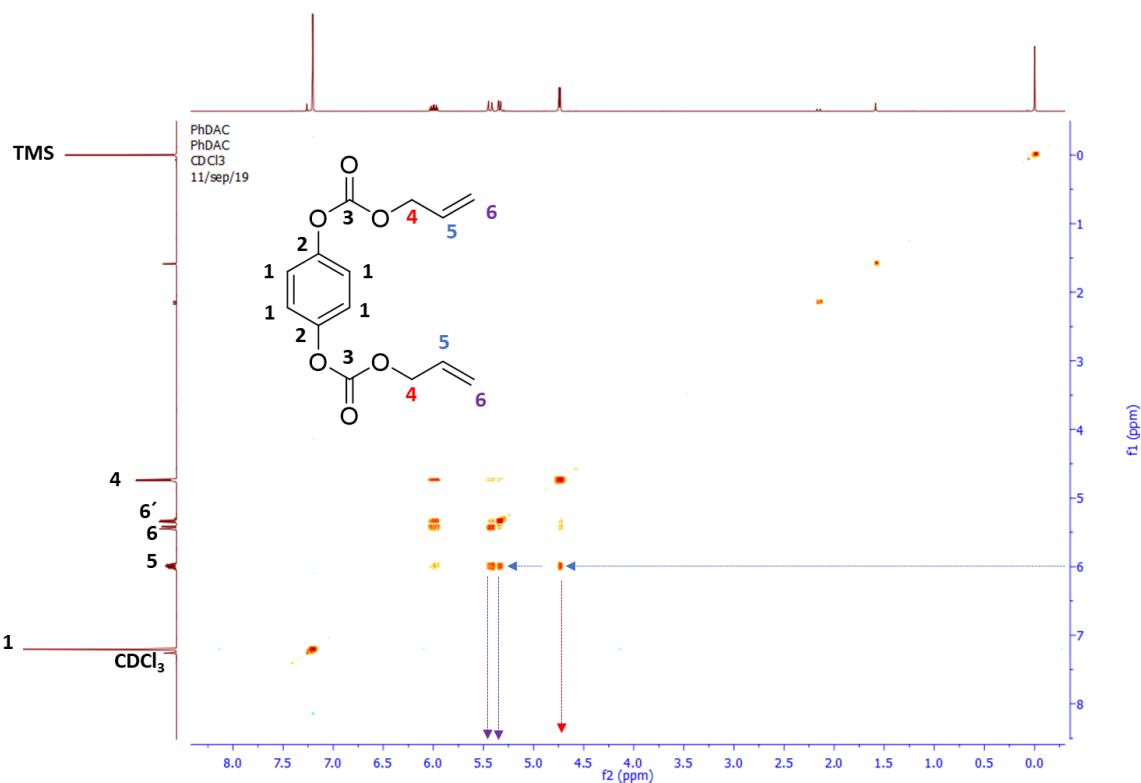


Figura 35. Espectro de RMN COSY, (500 MHz, CDCl₃) de 14PhDAC puro.

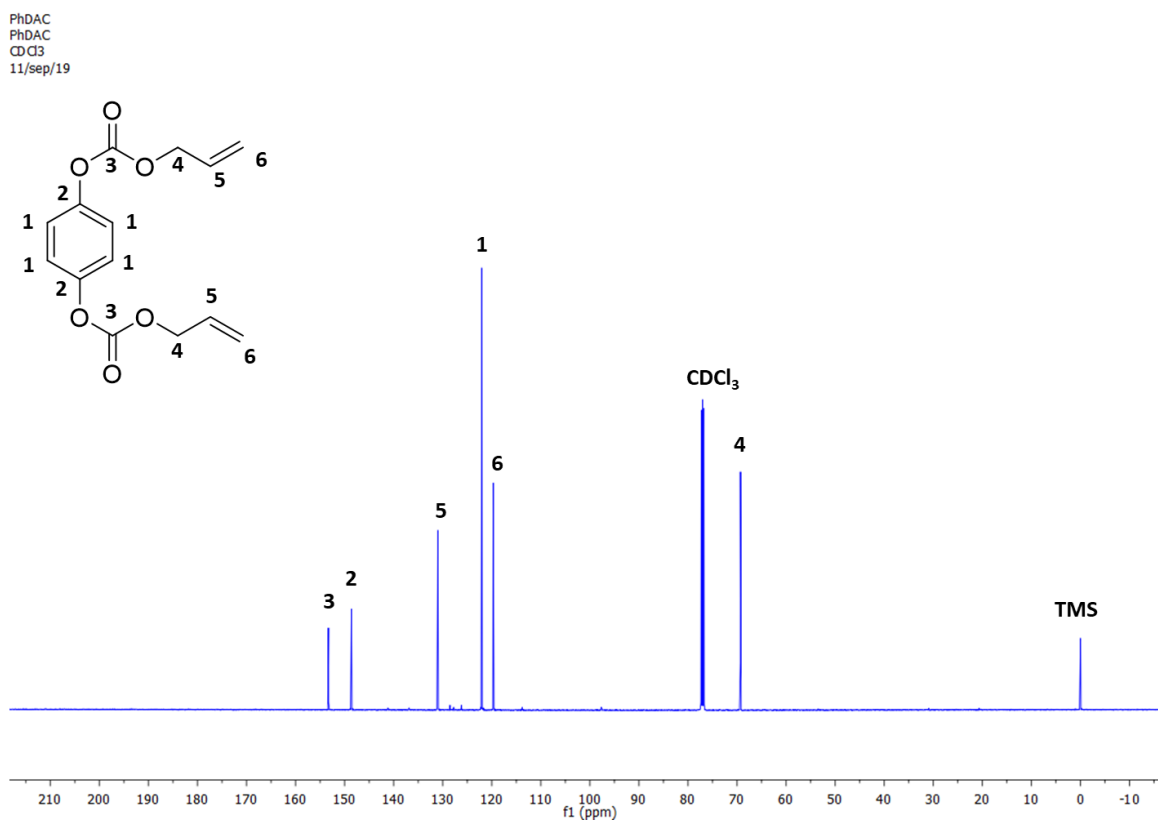


Figura 36. Espectro de RMN ¹³C, (126 MHz, CDCl₃) de 14PhDAC puro.

En el HSQC (Ver Figura 37), se logran observar los diferentes acoplamientos de las señales de protón con las de carbono. Se ve perfectamente la correspondencia del acoplamiento de cada señal de carbono con sus respectivos protones de acuerdo con los RMN de ^1H y ^{13}C (espectros 1D).

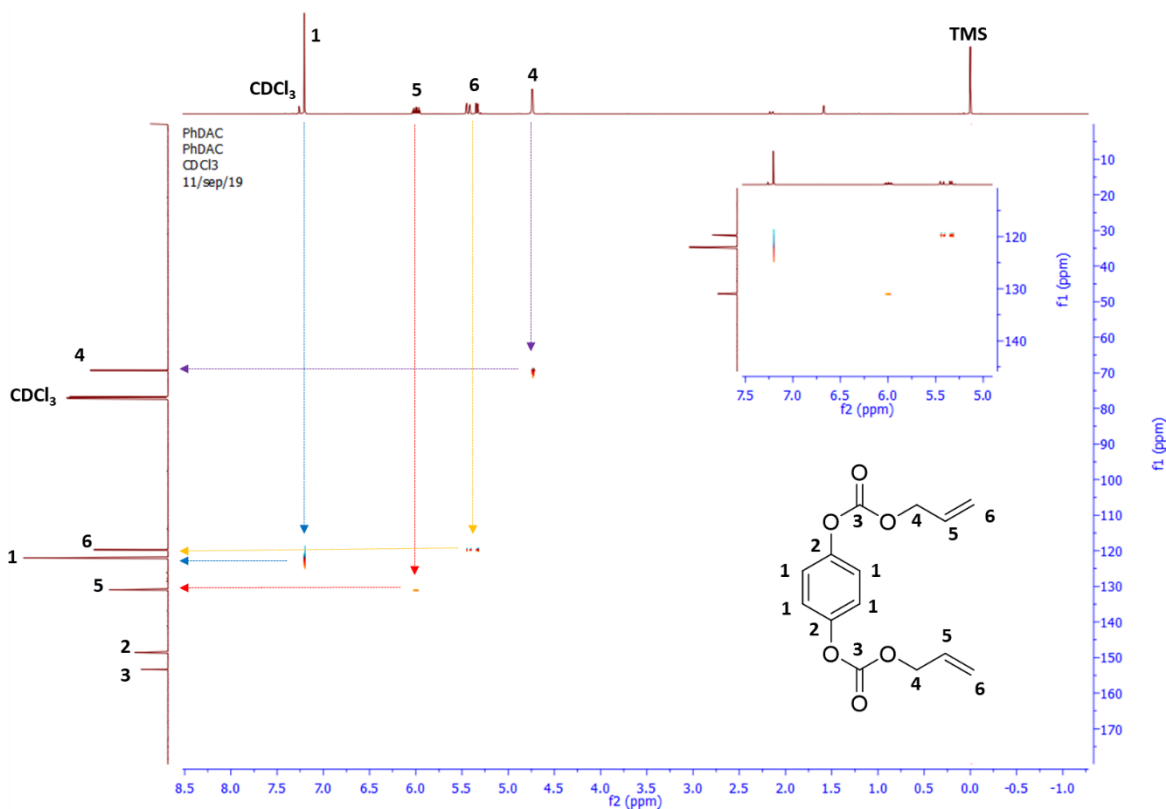


Figura 37. Espectro de RMN HSQC, (500 MHz, CDCl_3) de 14PhDAC puro.

El compuesto 14PhDAC es un subproducto de reacción de la síntesis del monómero 4-ACPh, fue posible aislarlo y caracterizarlo por las técnicas analíticas comunes, es un compuesto que todavía no se reporta en la literatura. Fue posible obtenerlo en forma solida cristalina, y se realizó un estudio de DSC para identificar su punto de fusión y su pureza logrando encontrar un punto de fusión de 53 °C con una pureza de 99.98 % (Ver Figura 38).

Adicionalmente, se realizó un estudio de difracción de rayos X de monocristal para identificar su estructura cristalina del 14PhDAC, dando como resultado un sistema cristalino monoclinico semejante a su derivado 4-ACPh, Tabla 15.

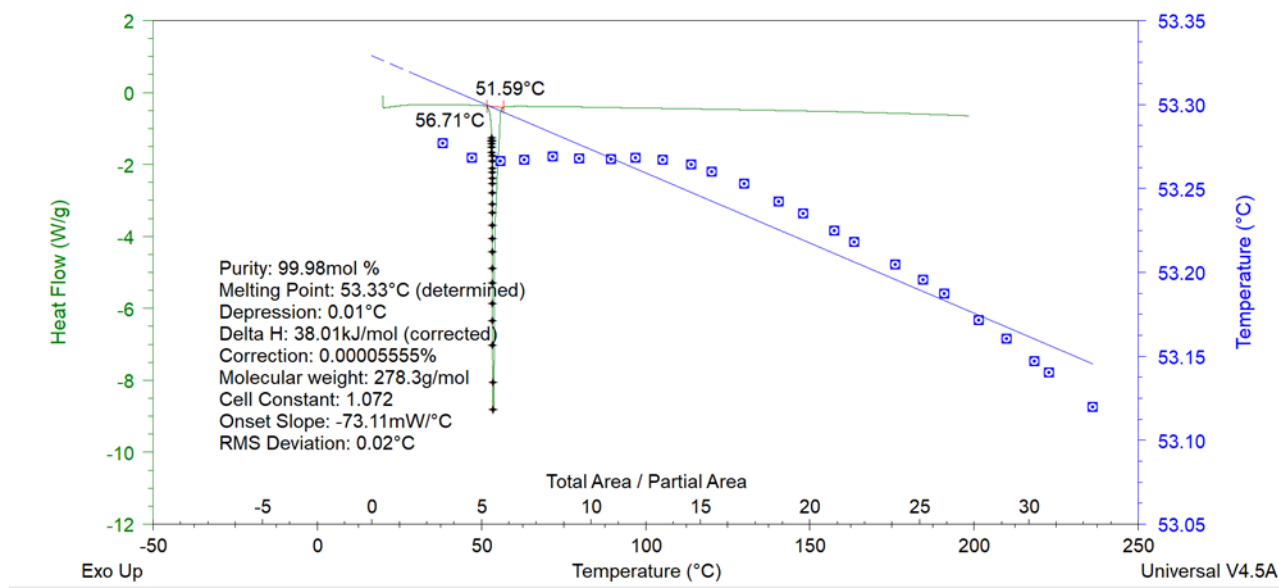


Figura 38. Curva DSC de 14PhDAC puro.

4.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Tabla 15, se muestran los parámetros de los monocristales de los compuestos sintetizados, dos de ellos ya reportados (4-ACPh, 4-ACBz), con la finalidad de determinar la estructura exacta de los compuestos, los sistemas cristalinos que forman, así como también los empaquetamientos moleculares para conocer sus interacciones electrostáticas como lo son los puentes de hidrógeno. Debido a la naturaleza del compuesto CuACB, el cual se describirá posteriormente, este no forma monocristal, por lo que, se desconocen los datos exactos sobre su estructura química.

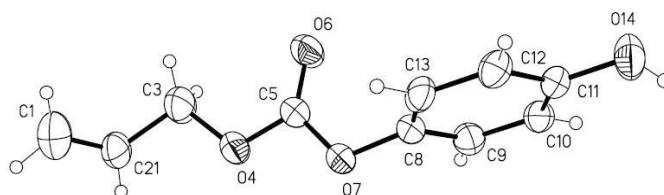
Tabla 15. Datos cristalográficos para los compuestos 4-ACPh, 4-ACBz y 14PhDAC.

Código de identificación	4-ACPh [25]	4-ACBz [26]	14PhDAC
Formula molecular	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	C ₁₁ H ₁₀ O ₅	C ₁₄ H ₁₄ O ₆
Peso molecular (g mol ⁻¹)	194.18	222.19	278.25
sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo Espacial	P 2 ₁	Pna2 ₁	P2 ₁ /n
Dimensiones de celda			
a (Å)	5.8148(7)	29.0629(16)	10.2808(13)
b (Å)	7.5413(11)	19.1566(13)	5.4764(6)
c (Å)	11.4499	3.9676(2)	12.7396(15)
β (°)	93.515(10)	90	104.070(9)

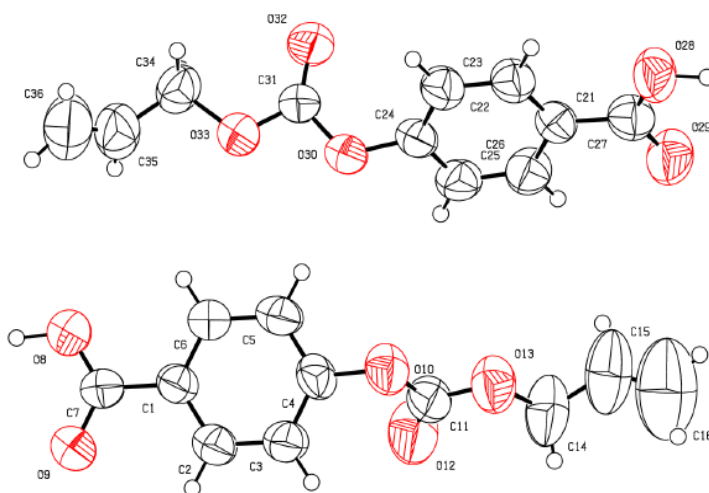
Volumen [\AA^3]	501.15(12)	2208.9(2)	695.74(14)
Z	2	8	2
ρ (calc.) [g cm^{-3}]	1.287	1.336 mg m^{-3}	1.328 mg m^{-3}
μ [mm^{-1}]	0.10	0.065	0.064

Los parámetros de desplazamiento anisotrópico (datos de difracción) pueden visualizarse como elipsoides que delimitan el volumen donde se encuentran los átomos la mayor parte del tiempo, típicamente al nivel de probabilidad del 50% para casi todas las moléculas, para 4-ACPh, 4-ACBz y 14PhDAC (Ver Figura 39). La magnitud de la anisotropía y las orientaciones de los elipsoides pueden usarse para validar el modelo de la estructura cristalina y la calidad del refinamiento mediante la comparación de los movimientos "térmicos" de los átomos con sus estados de unión. Se puede ver en la Figura 39 que el monómero (b) 4-ACBz, se encuentra en forma de dímero, al interactuar electrostáticamente con otra molécula idéntica.

(a)



(b)



(c)

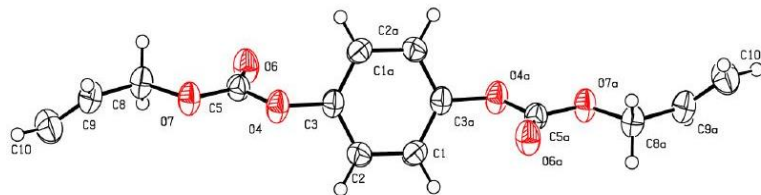
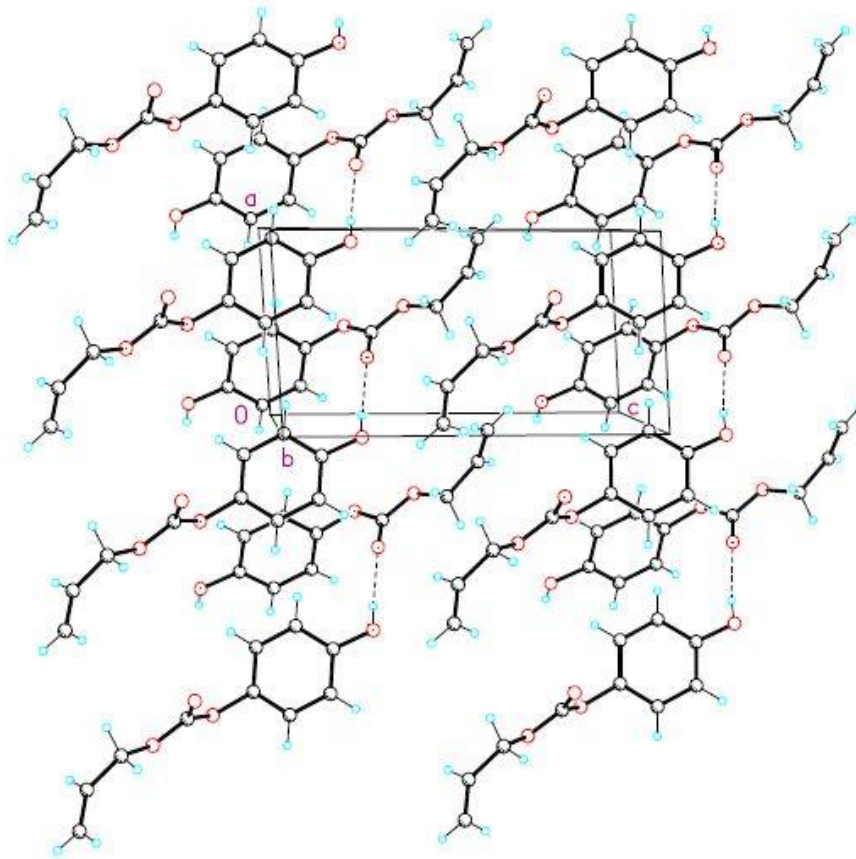


Figura 39. Estructuras de difracción de Rayos X para (a) 4-ACPh, (b) 4-ACBz, y (c) 14PhDAC (Probabilidad de elipsoide al 50%).

A continuación, se muestran los empaquetamientos moleculares para (a) 4-ACPh y (b) 4-ACBz (Ver Figura 40). En ellos se puede visualizar como se ordenan u orientan las moléculas de acuerdo con su polaridad, interaccionando electrostáticamente formando así puentes de hidrógeno.

(a)



(b)

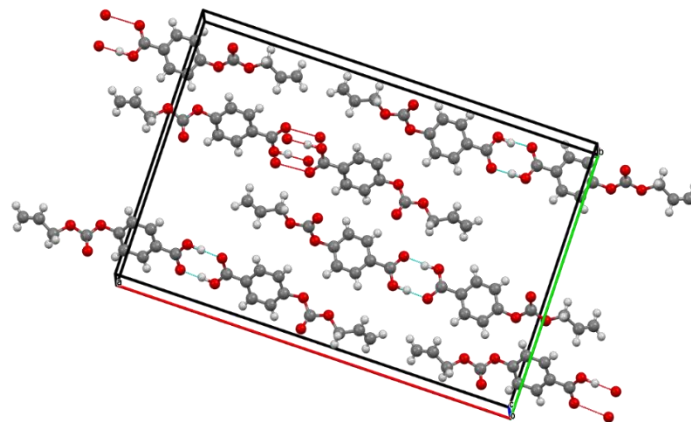


Figura 40. Empaquetamiento molecular de (a) 4-ACPh, (b) 4-ACBz. (Probabilidad de elipsoide al 50%).

4.6 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO CuACB

4.6.1 ESPECTROSCOPIAS FT-IR, ANÁLISIS ELEMENTAL, TERMOGRAVIMÉTRICOS, DIFRACCIÓN DE RAYOS X, SEM.

Se puede observar en la Figura 41, el espectro de infrarrojo del compuesto de coordinación μ -bis-4-álilcarbonatobenzoato dihidroxo de di cobre II; $[\mu\text{-Cu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_5)_2(\text{OH})_2]$. También denominado CuACB.

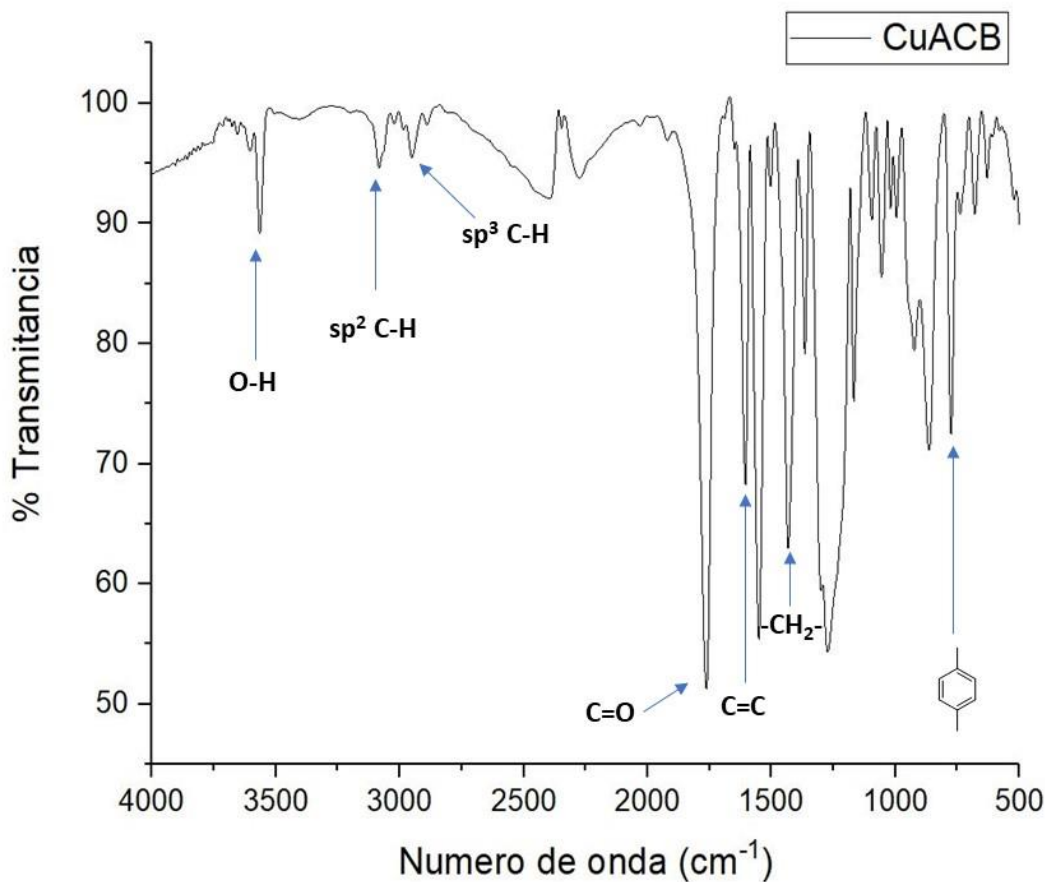


Figura 41. Espectro de FTIR de CuACB puro.

$[\mu\text{-Cu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_5)_2(\text{OH})_2]$ (CuACB). FTIR/KBr, sólido; 3563 cm^{-1} (O-H), 3079 cm^{-1} (sp^2 , C-H aromático), 2960 cm^{-1} (sp^3 , C-H alifático), 1753 cm^{-1} (C=O, OCOO), 1605 cm^{-1} (estiramiento de anillo C=C), 1427 cm^{-1} (-CH₂- metileno), 755 cm^{-1} (anillo aromático para sustituido).

Las señales son semejantes a las de su precursor el 4-ACBz excepto en el carboxilato, la banda ancha 3400-2400 cm^{-1} correspondiente al ácido carboxílico desaparece cuando se coordina con el cobre y aparece una de -OH en 3563 cm^{-1} que es un pequeño ligante que contribuye con una carga negativa para que la molécula tenga una carga neutra.

Debido a que no se hallaron disolventes para disolver CuACB, ni tampoco fue posible obtener el respectivo monocristal, se realizaron otras mediciones físicas. Por ejemplo, se muestran estudios de análisis elemental (Ver Tabla 16).

Tabla 16. Datos del análisis elemental encontrado para CuACB puro. USAII (Facultad de Química-UNAM).

Clave de la muestra	Cantidad de muestra analizada (mg)	% Carbono	% Hidrógeno	% Nitrógeno*	% Azufre**
CuACB	1.754	43.20	3.40	0.33	-0.96
	1.875	43.51	3.47	0.22	-0.82
	2.177	42.60	3.32	0.37	-0.61
	Promedio	43.103	3.397	0.307	-0.797

*Límite de cuantificación del instrumento 1 % CHNS.

**El valor negativo indica ausencia del elemento.

Los valores de análisis elemental calculados son: C, 43.79; H, 3.34; Cu, 21.06; O, 31.81. Al contrastar los datos experimentales con los teóricos, la diferencia en los valores para cada elemento es menor al 1 %. Excepto para cobre y oxígeno, debido a la falta de detección del equipo de los mencionados elementos.

4.6.2 ESTUDIOS TERMICOS

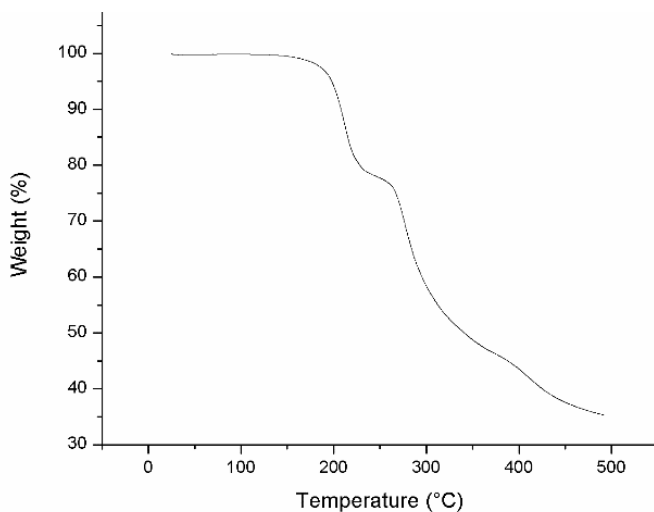


Figura 42. Curva TGA de CuACB puro.

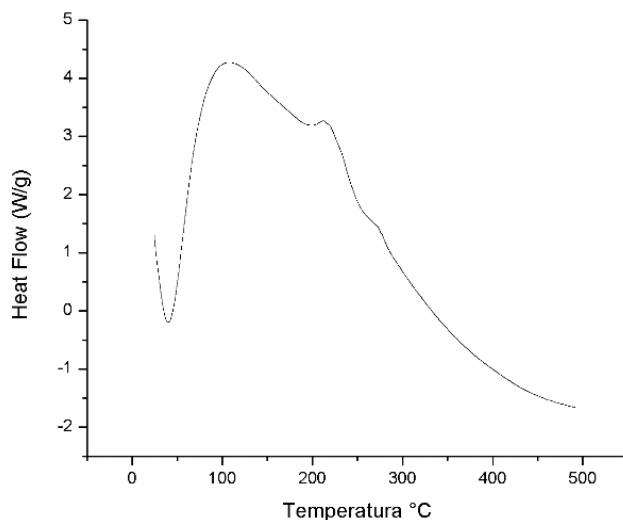


Figura 43. Curva DSC de CuACB puro.

La curva termogravimétrica (TGA) del compuesto de coordinación en atmósfera de nitrógeno fue considerado la descomposición en dos pasos. El primer paso de descomposición ocurre entre 167 °C y 238 °C, donde 21.72 % de la masa inicial se perdió, resultando un residuo del 78.28 %. Este paso se le puede atribuir a la descomposición del grupo carbonato en CO₂. El residuo fue relativamente estable hasta 265 °C. El segundo paso de descomposición comenzó en 265 °C y se extendió a 480 °C, y dio un residuo de 35.61 %, lo que indica una pérdida de 42.67 % del primer paso de descomposición. Esto puede corresponder a la descarboxilación del cobre. La curva DSC no tiene una banda angosta definida para poder definir un punto de fusión, por el contrario, es muy ancha y su rango de temperatura es muy grande, por lo cual su aspecto es de un compuesto totalmente amorfo (Ver Figura 42 y 43).

La Figura 44 muestra un difractograma de rayos X de polvos para el CuACB. La ausencia de bandas definidas es un indicativo de la naturaleza amorfa del compuesto, por consiguiente, se concluye que no tiene un patrón único de difracción, es decir, no es monocristal.

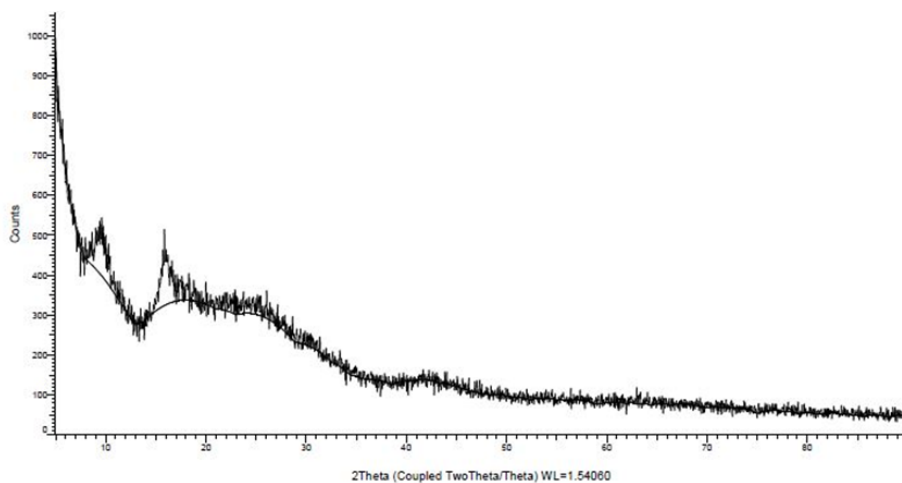


Figura 44. Difractograma de rayos-X para CuACB.

El análisis EDS logró identificar la presencia de cobre alrededor de 8 keV en el compuesto de coordinación. Mientras que el estudio por SEM afirma la naturaleza amorfa de CuACB la cual se puede observar con diferentes acercamientos (Ver Figura 45 y 46).

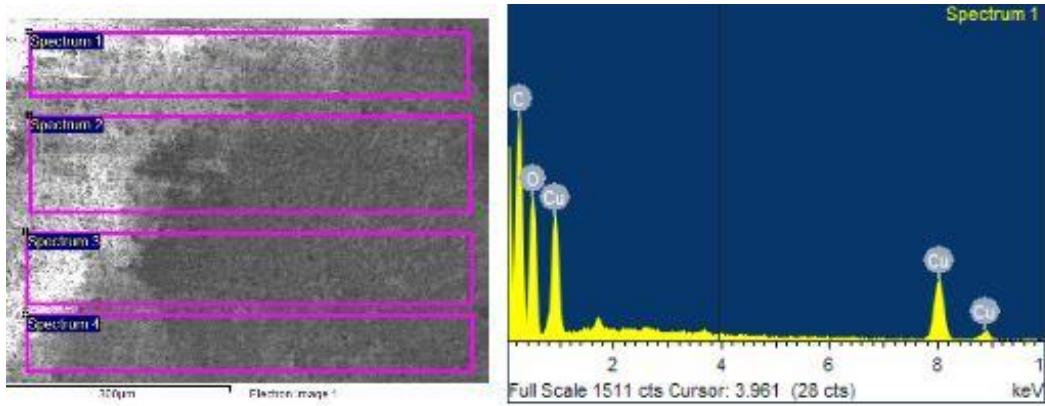


Figura 45. Análisis EDS para CuACB.

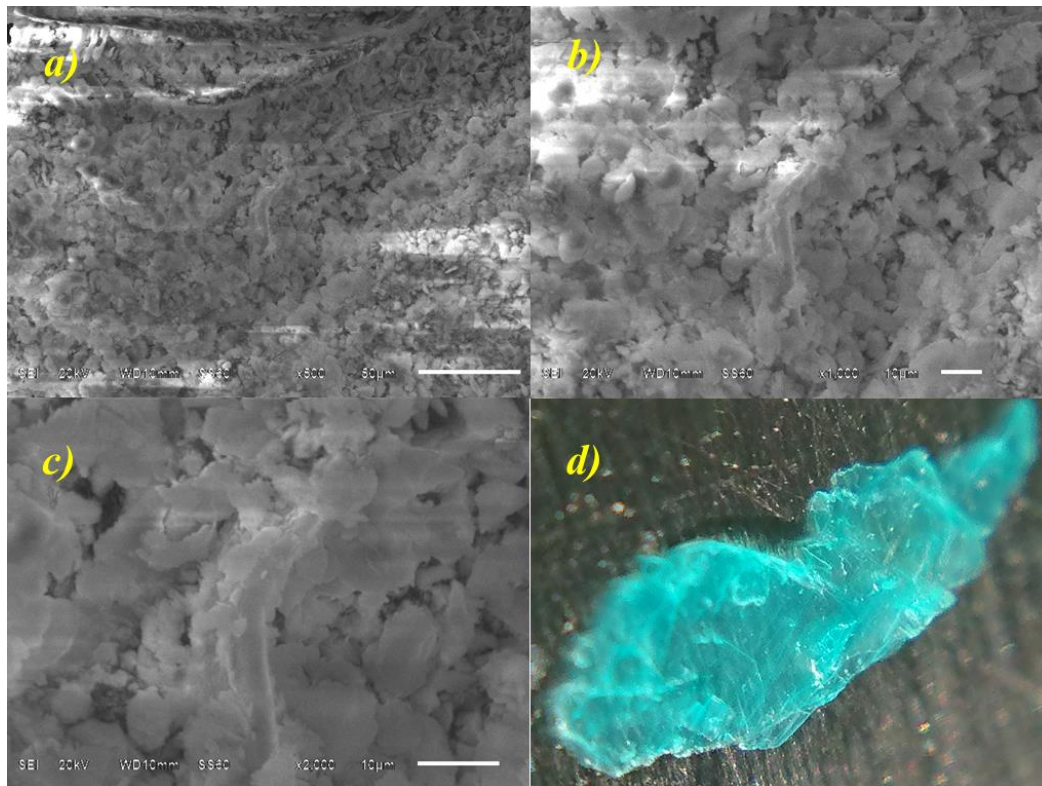


Figura 46. Estudio SEM del CuACB; a) x500, b) x1000, c) x2000 y d) pequeño fragmento sólido de tamaño alrededor de 4 mm.

4.7 ESTUDIO DE FLUORESCENCIA PARA EL COMPUESTO 4-ACBz

En la Figura 47 se muestran imágenes de fluorescencia en estado sólido en diferentes regiones del espectro UV-vis. Debido a la estructura química de los monómeros (4-ACPh, 4-ACBz), los cuales están compuestos por grupos funcionales en resonancia pueden presentar fluorescencia un fenómeno que no es exclusivo de todos los compuestos químicos.

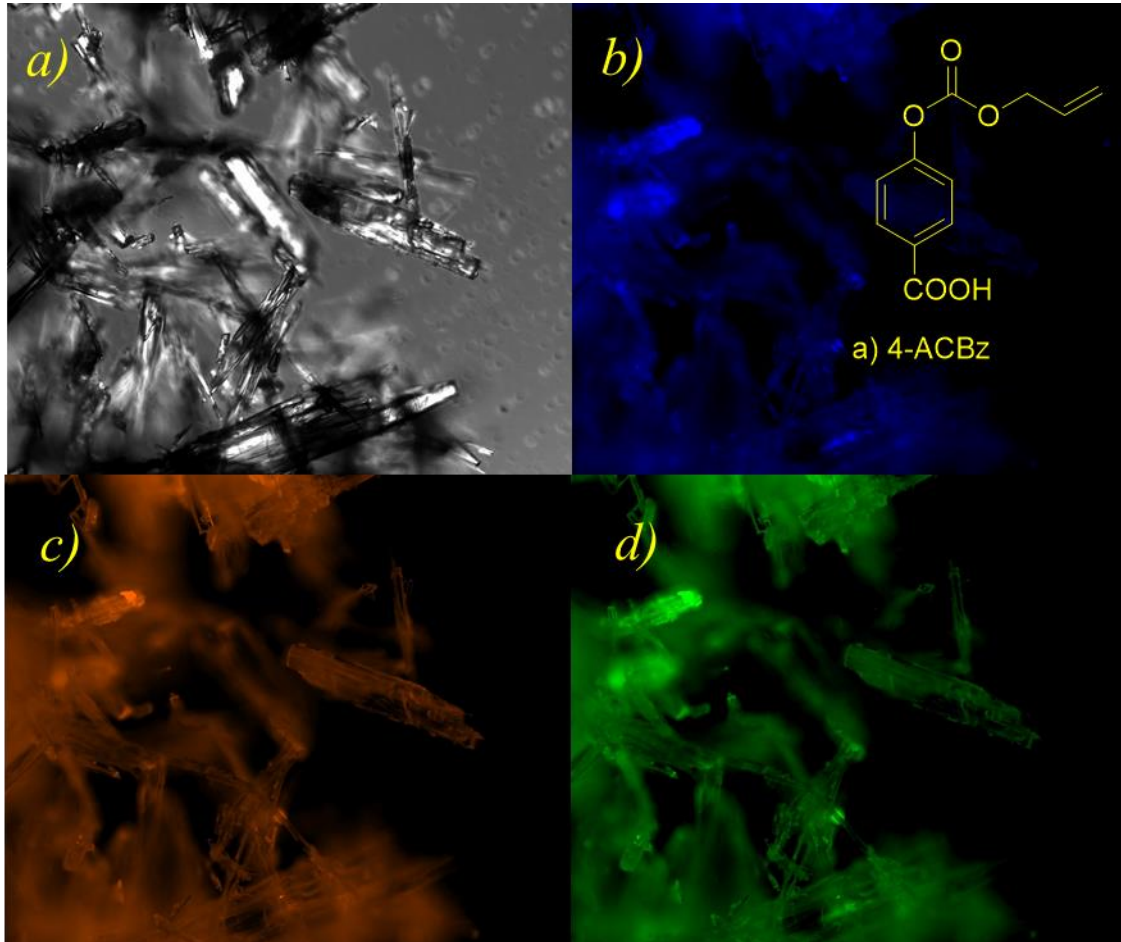


Figura 47. Imágenes de fluorescencia de ácido 4-álilcarbonato benzoico en forma cristalina; a) luz polarizada, b) región azul, c) región roja, d) región verde del espectro UV-vis. Tomadas con un microscopio con focal ZEISS.

El compuesto 4-ACPh no presenta fluorescencia, debido a que la fluorescencia se da en el rango del UV de 400-750 nm en la región del visible en el espectro electromagnético, es posible que la molécula libere energía a una menor longitud de onda por debajo del rango de la fluorescencia.

4.8 ESTUDIO UV_{vis} DEL MONÓMERO ÁCIDO 4-ALÍLCARBONATO BENZOICO Y 4-ALÍLCARBONATO FENOL

También se ha caracterizado las moléculas 4-ACPh, 4-ACBz por UV-vis. Se muestran los espectros de UV-vis, y su longitud de onda máxima de absorción (λ_{max}^{abs}) para cada molécula en disolución, a diferentes concentraciones en ACN_{HPLC}.

El espectro de UV-vis del monómero 4-ACPh tiene una concentración de 1.03×10^{-3} M como concentración principal (concentración madre), las diluciones se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Preparación del monómero 4-ACPh en CH₃CN a temperatura ambiente.

Monómero 4-ACPh, C ₀ = 1.03 X 10 ⁻³ M							
# Dilución	4-ACPh, C _o (mL)	ACN agregado (mL)	Concentración (M) C _i X 10 ⁴	A	Concentración (M) C _i X 10 ⁴	A	
1	1	5.0	2.06	0.584	2.06	0.147	
2	1	4.0	2.57	0.888	2.57	0.218	
3	1	2.5	4.12	1.201	4.12	0.288	
4	1	2.0	5.15	1.282	5.15	0.309	

C₀= concentración inicial; (0.002 g / 10 mL); (1.03 X 10⁻³ mol / L).

A= absorbancia

λ = longitud de onda (nm)

M= molaridad (mol L⁻¹)

cm= centímetros

ϵ = absortividad molar (M⁻¹ cm⁻¹).

Ley de Lambert-Beer; A= C l ϵ . l= longitud de la celda = 0.5 cm.

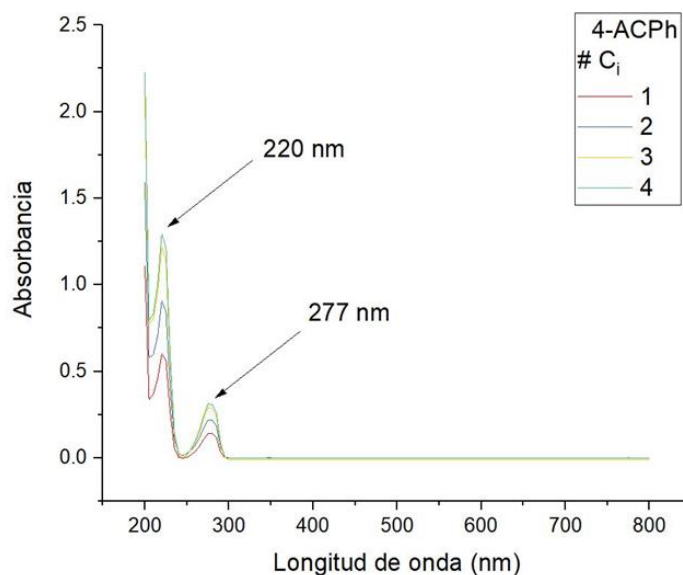


Figura 48 Espectro de absorción UV-vis del monómero 4-ACPh en CH₃CN, a diferentes concentraciones a temperatura ambiente.

El monómero 4-ACPh presenta dos bandas de absorción máxima (λ_{max}^{abs}), en la Figura 48 se observa la primera banda en 220 nm y la segunda banda a 277 nm.

Enseguida se puede ver el correspondiente espectro UV-vis para el 4-ACBz (Ver Figura 49). La concentración inicial para 4-ACBz en disolución; $C_0 = 9 \times 10^{-4}$ M (concentración madre) (Ver Tabla 18).

Tabla 18. Diluciones del monómero 4-ACBz en concentración 9×10^{-4} M en CH_3CN a temperatura ambiente.

Monómero 4-ACBz, $C_0 = 9 \times 10^{-4}$ M				
# Dilución C_i	4-ACBz, C_0 (mL)	ACN agregado (mL)	Concentración (M) $C_i \times 10^4$	A
1	1	5.0	1.80	0.426
2	1	4.0	2.25	0.629
3	1	3.0	3.00	0.868
4	1	2.5	3.60	0.988

C_0 = concentración inicial; (0.002 g / 10 mL); (9×10^{-4} mol / L).

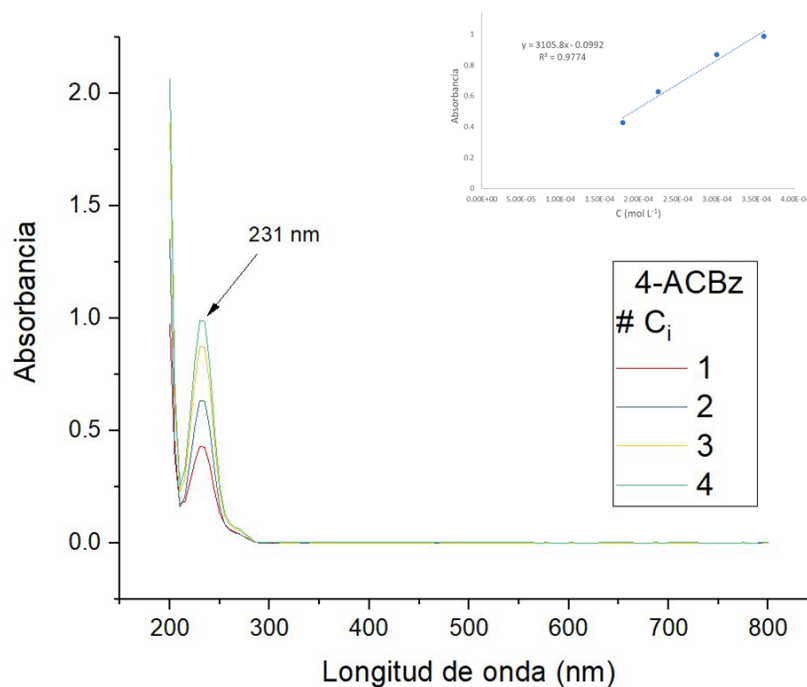


Figura 49. Espectro de absorción UV-vis del monómero 4-ACBz en CH_3CN_{HPLC} , a diferentes concentraciones a temperatura ambiente.

El espectro UV-vis para el 4-ACBz solo muestra una banda de absorción, a una longitud de onda máxima (λ_{max}^{abs}) de 231 nm. Además de cumplir con la ley de Lambert-Beer (Ver Figura 49).

También se obtuvo los espectros de UV-vis de los precursores químicos para los monómeros 4-ACPh y 4-ACBz (ver anexo A).

Debido a que el compuesto 4-ACBz presenta fluorescencia, se realizó estudios de fluorescencia para determinar su longitud de onda de emisión (λ_{max}^{em}) a diferentes concentraciones en ACN_{HPLC} , (Ver Figura 50).

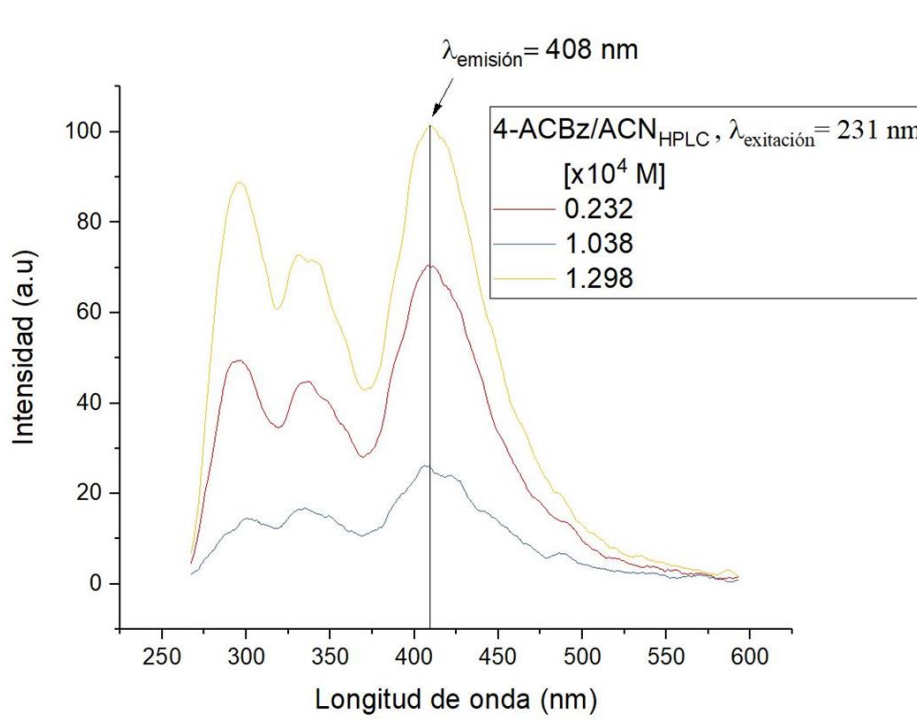


Figura 50. Espectro de emisión UV del monómero 4-ACBz en CH_3CN_{HPLC} , a diferentes concentraciones a temperatura ambiente.

Se probaron diferentes disolventes, los datos recopilados se pueden ver en la Tabla 19. ahí, se resumen los datos UV-vis como los de fluorescencia.

Nota: Los gráficos de linealidad para cumplir con la Ley de Lambert-Beer, y poder calcular ϵ (coeficiente de extinción molar) para ambos monómeros, así como también los espectros UV-vis de los precursores de estos y las curvas de emisión en diferentes disolventes, se pueden ver en el anexo A.

Para nuestros estudios no presentamos los datos de ϵ_{\max} de los reactivos químicos de los monómeros, debido a que no son de interés para el trabajo, estos compuestos no son polimerizables por reacciones de poliadición debido a que carecen de enlaces dobles terminales

Tabla 19. Datos de UV-vis y fluorescencia (emisión) de los compuestos químicos.

COMPUESTO	DISOLVENTES	(λ_{\max}^{abs}) (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	(λ_{\max}^{exi}) (nm)	(λ_{\max}^{em}) (nm)
4-ACPh	Acetonitrilo	220, 277	5.550, 1.270	---	---
4-ACBz	Acetonitrilo	231	6.211	231	408
	Acetonitrilo/Agua	---	---	290, 358	418
	Acetonitrilo/Etanol	---	---	345, 362	432
HIDROQUINONA	Acetonitrilo	224, 295			
ac. p- HIDROXIBENZOICO	Acetonitrilo	251			

REACTIVOS

(λ_{\max}^{abs}) = Longitud de onda máxima de absorbancia.

(λ_{\max}^{exi}) = Longitud de onda máxima de excitación.

(λ_{\max}^{em}) = Longitud de onda máxima de emisión.

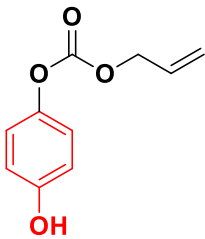
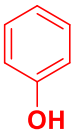
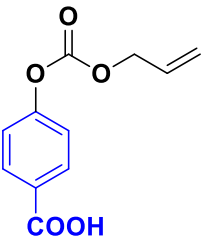
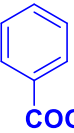
4.9 ESTUDIO DEL EFECTO ANTIMICROBIANO DE LOS COMPUESTOS 4-ACPH Y 4-ACBZ

Se probaron los monómeros para conocer su propiedad bactericida. Se emplearon dos clases de bacterias: *Escherichia coli* (bacteria gramnegativa) y *Staphylococcus aureus* (bacteria grampositiva) a una concentración de 1.5×10^8 UFC (unidades formadoras de colonias) /mL.

No se encontró actividad antimicrobiana (CMI = concentración mínima inhibitoria) del compuesto 4-ACPh y del 4-ACBz en *E. coli*, con una CMI = 10 mg mL^{-1} para cada compuesto. Sin embargo, el efecto antimicrobiano de 4-ACPh y del 4-ACBz en *S. aureus* una bacteria grampositiva fue demostrado. Fue mucho más efectiva la actividad del compuesto 4-APh con una CMI= 0.75 mg/mL que la de su análogo 4-ACBz con un valor de CMI de 5 mg/mL .

Debido a la similitud de 4-ACPh con el fenol (bactericida), este último posee propiedades antisépticas, desinfectantes o conservadoras. De acuerdo con esto, se puede esperar un efecto bactericida mayor que el 4ACBz, el cual, tiene similitud en su estructura química con el ácido benzoico (bacteriostático), empleado como conservador en la industria farmacéutica como alimentaria (Ver Tabla 20).

Tabla 20. Datos del efecto antimicrobiano de los monómeros y sus compuestos análogos.

SUSTANCIA	MONÓMERO	COMPUESTO ANALOGO	APLICACIONES [7] (ANALOGO)
FENOLES	 <p>a) 4-ACPh</p>	 <p>b) fenol</p>	Desinfectante, preservación (bactericida).
	 <p>c) 4-ACBz</p>	 <p>d) ac. benzoico</p>	
ÁCIDOS ORGANICOS			Preservación (bacteriostático).

ANALISTA: pQFB VELÁZQUEZ GARCÍA ZULEMA, M.C. RUIZ - TAGLE ALEJANDRO CESAR.

4.10 CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA 4-ACPh

En la Figura 51 se muestra las curvas de la cinética de adsorción de CO_2 en 4-ACPh a 0°C , 20°C y 40°C . Se puede identificar que se trata de un proceso de adsorción lento, ya que después de seis horas aún no se observa un equilibrio total. La mayor capacidad de adsorción al final de la medición se observa a 0°C y 20°C con un valor de $0.082 \text{ mmol g}^{-1}$ para ambas temperaturas, Por otro lado, a 40°C , adsorbe $0.071 \text{ mmol g}^{-1}$ a 284 minutos y esta cantidad se mantiene hasta los 360 minutos. En general durante todo el tiempo de medición, la adsorción de CO_2 en 4-ACPh es mayor a menor temperatura, lo que indica una adsorción de tipo no activada, es decir no es necesario aplicar energía para que el proceso de adsorción mejore, por lo que podemos considerar un proceso clásico de adsorción física.

Para determinar, que tan rápido o lento se adsorbe el CO_2 en 4-ACPh a las diferentes temperaturas se construyeron las curvas cinéticas de adsorción reducidas que son la relación de a_t/a_e respecto al tiempo. Con estas curvas se determinó el tiempo en el cual 50% de la capacidad de adsorción se ha cubierto el cual es llamado tiempo de semioocupación $\tau_{(0.5)}$ En la Figura 52 se presentan las curvas cinéticas reducidas de CO_2 sobre el monómero 4-ACPh a las diferentes temperaturas de estudio, podemos observar que con el incremento de la temperatura el tiempo de semioocupación disminuye de 44.67 a 40.82 minutos (tabla 21), es decir el aumento de temperatura incrementa la velocidad de adsorción aunque no de manera muy drástica.

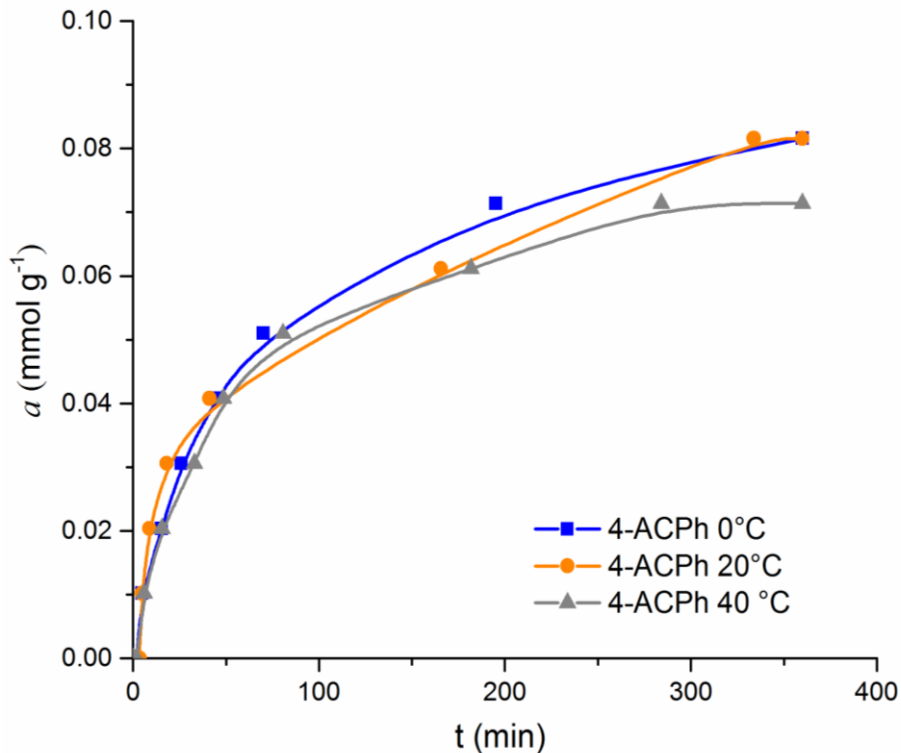


Figura 51. Cinética de adsorción de $\text{CO}_2(g)$ sobre 4-ACPh a diferentes temperaturas.

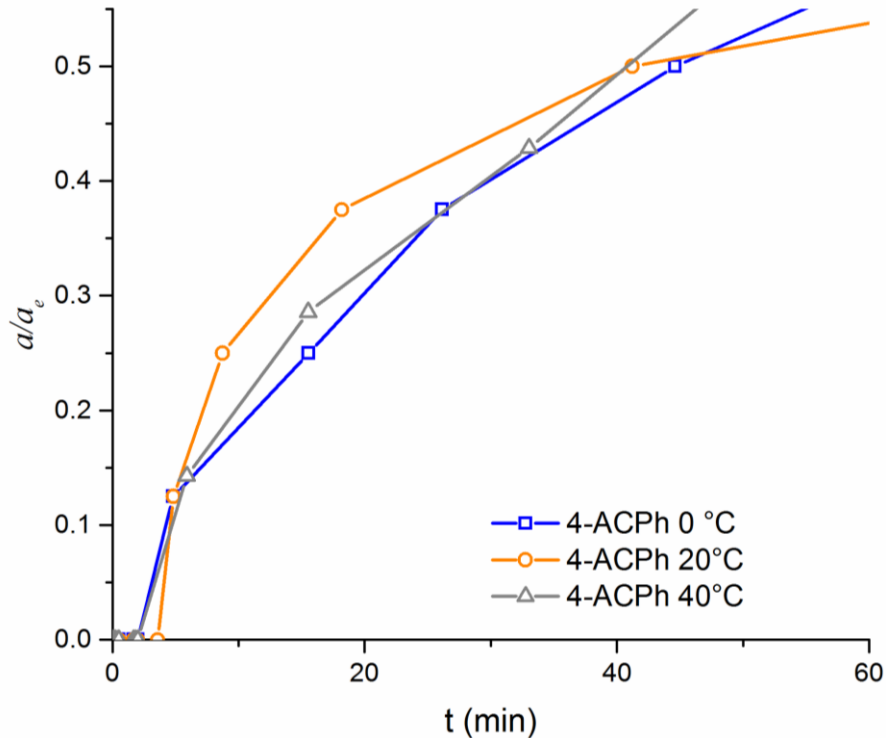


Figura 52. Cinética reducida de adsorción de CO₂ sobre 4-ACPh a diferentes temperaturas.

4.11 CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA 4-ACBz

La curva cinética de adsorción de CO₂ (g) en 4-ACBz se ilustra en la Figura 53. Puede verse una mayor capacidad de adsorción, a temperaturas de 20 °C y 40 °C con 0.094 mmol g⁻¹ para las dos temperaturas con tiempos de 338 y 355 minutos respectivamente. Mientras que, a 0 °C, su capacidad de adsorción en el equilibrio es 0.062 mmol g⁻¹ a 218 minutos, es decir a menor temperatura hay menor capacidad de adsorción. El tiempo de semioocupación de CO₂ (g) en el monómero 4-ACBz (tabla 21) determinado con las curvas cinéticas reducidas a diferentes temperaturas (Figura 54) indican que, a mayor temperatura, mayor es el tiempo de semioocupación, es decir el incremento de temperatura disminuye la velocidad de adsorción.

Comparando ambos monómeros, se puede identificar que 4-ACBz posee mayor capacidad de adsorción a temperaturas de 20 °C y 40 °C y es el mismo compuesto con menor capacidad de adsorción a baja temperatura 0 °C. Es decir, a 20 °C alcanza una elevada capacidad de adsorción en el equilibrio 0.094 mmol g⁻¹ de CO₂ (g) en 338 minutos.

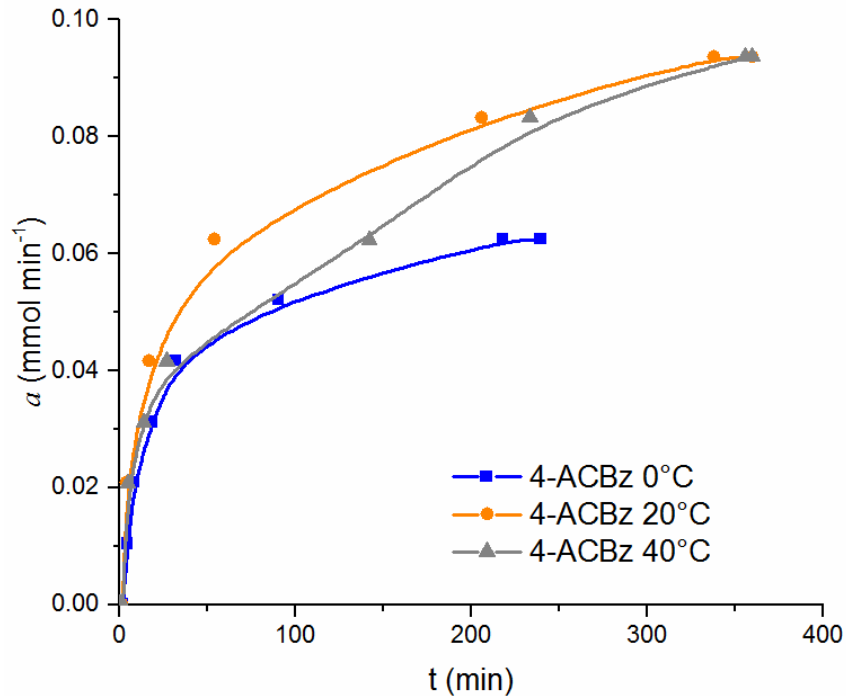


Figura 53. Cinética de adsorción de CO₂(g) sobre 4-ACBz a diferentes temperaturas.

Para calcular las constantes de velocidad de adsorción y determinar la capacidad de adsorción en el equilibrio de CO₂(g) en 4-ACPh y 4-ACBz los datos se ajustaron a modelos cinéticos de adsorción de pseudo primer orden (Ho) y pseudo segundo orden (Lagergren). Expresadas en las ecuaciones (5) y (6) respectivamente.

Los parámetros obtenidos, de los ajustes de estos modelos cinéticos se enumeraron en la Tabla 21. La cinética de adsorción de CO₂(g) en 4-ACPh y 4-ACBz se ajustan mejor al modelo de pseudo segundo orden con un mayor coeficiente de correlación (R²). De acuerdo con los resultados de ajuste al modelo de pseudo segundo orden, la cantidad adsorbida calculada, en el equilibrio es mayor que la observada en las curvas cinéticas. Con el incremento de la temperatura la cantidad adsorbida en el equilibrio de CO₂ en 4-ACPh disminuye (adsorción no activada) y en el material 4-ACBz aumenta (adsorción activada). La velocidad a 20°C es mayor en los dos materiales 0.26339 mmol g⁻¹min⁻¹ para 4-ACPh y 0.3934 mmol g⁻¹min⁻¹ para 4-ACBZ. De acuerdo con los resultados obtenidos estos dos monómeros presentan una baja capacidad de adsorción de CO₂ y una cinética lenta, por lo que no son buenos candidatos como adsorbentes de este gas. Pero tomando en cuenta los resultados un polímero a partir del monómero 4-ACPh puede ser más idóneo para un proceso de adsorción de CO₂, ya que la capacidad y velocidad de adsorción no son afectadas por una variación de temperatura entre 0 y 40 °C.

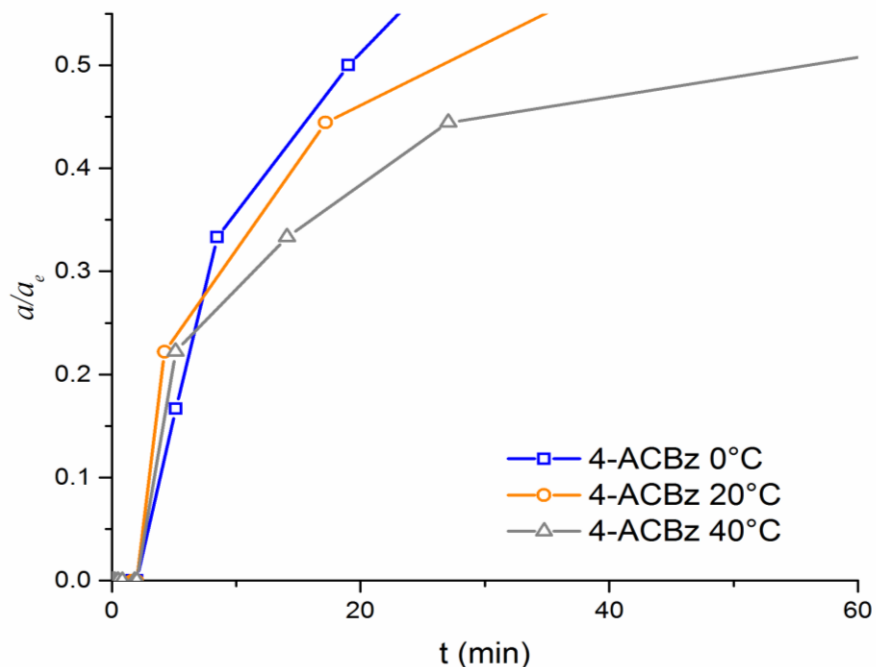


Figura 54. Cinética reducida de adsorción de CO₂(g) sobre 4-ACBz a diferentes temperaturas.

Tabla 21. Coeficientes cinéticos de adsorción para 4-ACPh y 4-ACBz a diferentes temperaturas.

T (°C)		Pseudo primer orden				Pseudo segundo orden		
4-ACPh	t(0.5), (min)	a _{e, exp} (mmol g ⁻¹)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	a _{e, cal} (mmol g ⁻¹)	R ²	k ₂ (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	a _{e, cal} (mmol g ⁻¹)
0	44.67	0.082	0.9754	0.0111	0.079	0.9973	0.2071	0.0924
20	41.37	0.082	0.9068	0.0076	0.067	0.9891	0.2639	0.0896
40	40.82	0.071	0.9530	0.0099	0.075	0.9976	0.2552	0.08119
4-ACBz								
0	18.12	0.062	0.9151	0.0003	0.050	0.9986	0.0101	0.06871
20	26.45	0.094	0.9616	0.0089	0.062	0.9971	0.3934	0.0992
40	56.11	0.094	0.9502	0.0080	0.072	0.9789	0.2416	0.1011

4.12 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIMEROS

4.12.1 SOLUBILIDAD

Se realizaron pruebas de solubilidad en varios disolventes, se obtuvieron los siguientes resultados Tabla 22. El polímero poli(4-ACBz), es soluble en algunos disolventes polares debido a los grupos funcionales polares ácidos que lo conforman, pero insoluble en agua, cloroformo y etanol que también son polares. La macromolécula por los grupos funcionales que la componen es insoluble en disolventes no polares. Los copolímeros derivados de 4-ACPh y 4-ACBz con estireno, también poseen propiedades polares por los grupos -OH y -COOH, lo que permite que sean solubles en estos disolventes. Solo excepto cloroformo y etanol para el copoli(4-ACBz / S) y podría deberse que al tener estireno en la cadena del polímero pierde solubilidad con el etanol ya que este es insoluble. Mientras tanto, las redes poliméricas conformados por los monómeros con DGBAC no solubilizan debido al entrecruzamiento de cadenas que tienen. Un segmento de cadena podría ser soluble por el contacto que tiene con el disolvente y otros segmentos de la misma cadena no lo son, debido al impedimento que hay con otras cadenas por el entrecruzamiento que tienen.

Tabla 22. Solubilidad de homopolímero y copolímeros derivados de 4-ACPh y 4-ACBz.

Disolventes	Poli(4-ACBz)	copoli(4-ACPh / S)	copoli(4-ACBz / S)	red-poli(4-ACPh-co-DGBAC)	red-poli(4-ACBz-co-DGBAC)
Acetato de Etilo	S	S	S	I	I
Acetona	S	S	S	I	I
Acetonitrilo	S	S	S	I	I
Agua	I	I	I	I	I
Cloroformo	I	S	I	I	I
Diclorometano	S	S	S	I	I
Dioxano	S	S	S	I	I
DMSO	S	S	S	I	I
Etanol	I	S	I	I	I
Eter Etilico	I	---	I	I	I
Hexano	I	I	I	I	I

*S = Soluble, I = Insoluble.

4.13 ANALISIS ESTRUCTURAL DEL HOMOPOLÍMERO Poli(4-ACPh)

4.13.1 ESPECTROSCOPIAS FT-IR, RMN ¹H

El espectro de infrarrojo del homopolímero Poli(4-ACBz) con diferente iniciador; BPO y T-22 empleado en cada síntesis (Ver Figura55). En él se pueden identificar los grupos funcionales que componen la macromolécula.

Poli(4-álilcarbonato benzoico) Poli(4-ACBz). FTIR/KBr, sólido; 3091 cm⁻¹ (estiramiento sp² C-H aromático), 3400-2400 cm⁻¹ (O-H ácido carboxílico), 2961 cm⁻¹ (C-H alifático), 1773 cm⁻¹ (C=O, OCOO), 1673 cm⁻¹ (C=O, ácido carboxílico), 1603 cm⁻¹ (estiramiento de anillo C=C), 1434 cm⁻¹ (-CH₂- metileno), 775 cm⁻¹ (anillo aromático para sustituido).

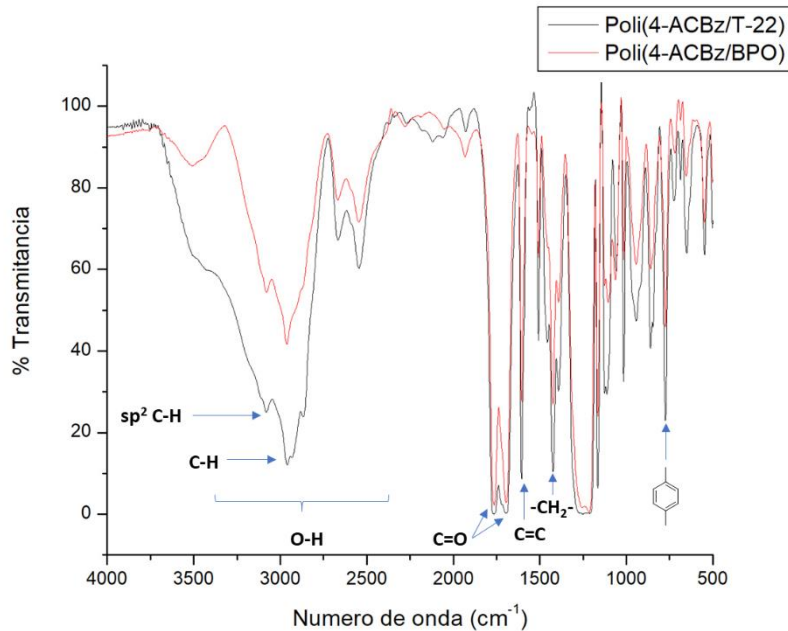


Figura 55. Espectro de FTIR de Poli(4-ACPh) en BPO y T-22.

Las señales correspondientes a los grupos funcionales que conforman a los homopolímeros empleando los dos tipos de iniciadores se encuentran y son semejantes, es decir, es posible obtener los homopolímeros con estos iniciadores.

Asimismo se pueden ver los espectros de RMN ¹H de Poli(4-álilcarbonato benzoico) con sus respectivas señales con los diferentes iniciadores. (Ver Figura 56 y 57).

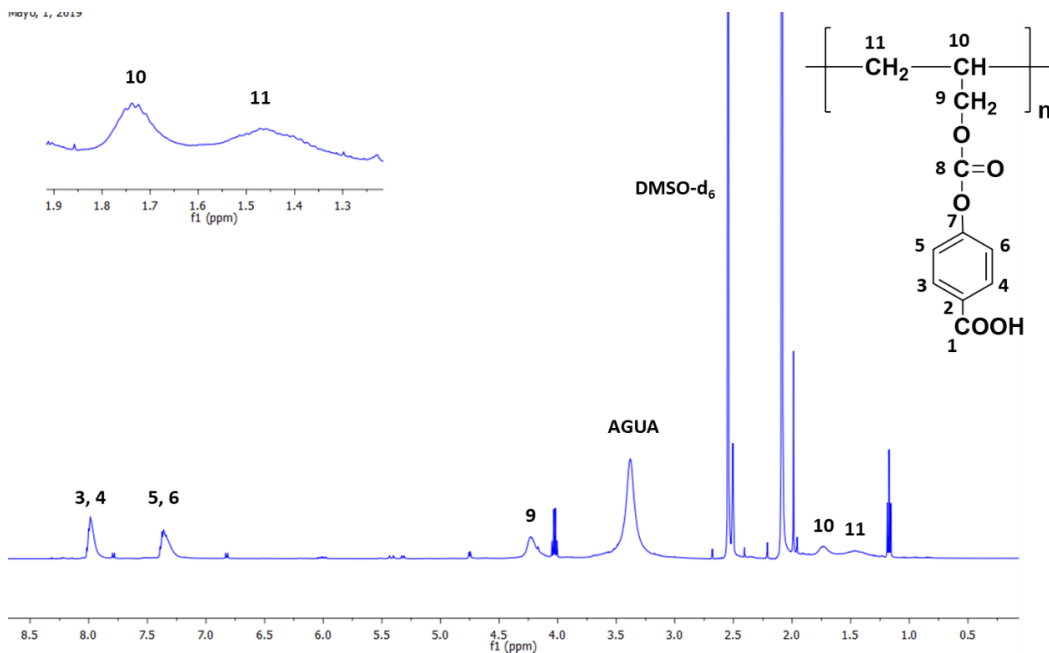


Figura 56. Espectro de RMN ^1H , (500 MHz, DMSO-d_6) de Poli(4-ACBz) / BPO.

Poli(4-alílcarbonato benzoico) Poli(4-ACBz) / BPO. RMN ^1H (500 MHz, DMSO-d_6 , $\delta = \text{ppm}$): 13.05 (1H, OH), 7.99 (2H, H-3 & H-4), 7.36 (2H, H-5 & H-6), 4.22 (2H, H-9), 1.71 (1H, H-10), 1.40 (2H, H-11).

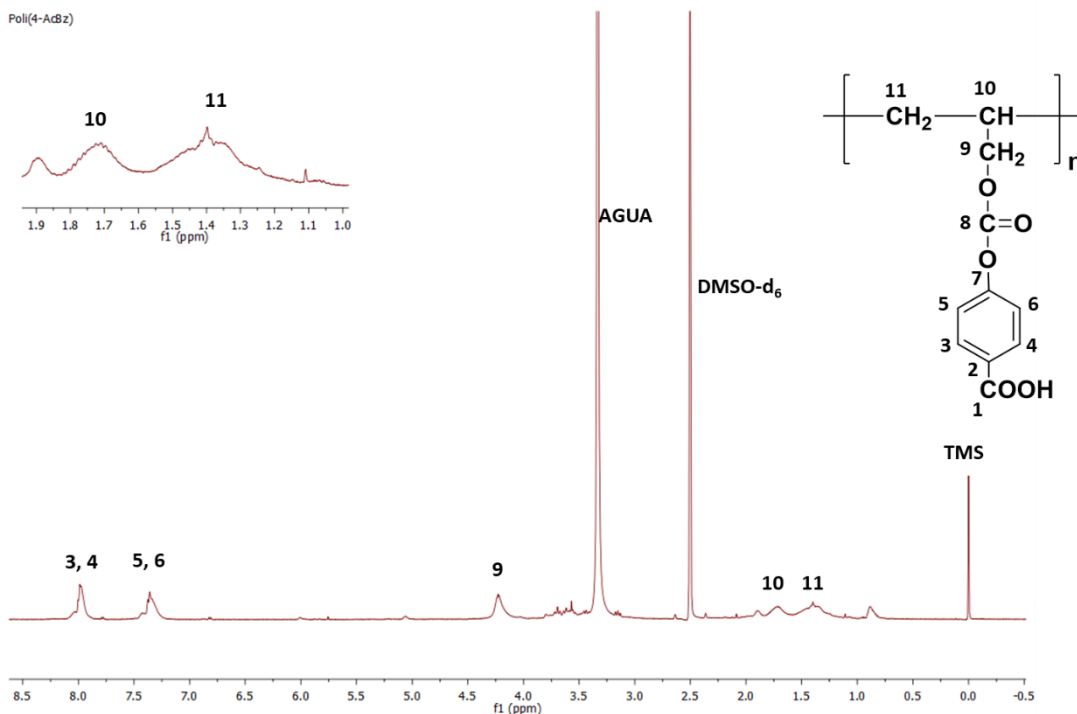


Figura 57 Espectro de RMN ^1H , (500 MHz, DMSO-d_6) de Poli(4-ACBz) / T-22.

Poli(4-alílcarbonato benzoico) Poli(4-ACBz) / T-22. RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , δ = ppm): 13.05 (1H, OH), 7.99 (2H, H-3 & H-4), 7.36 (2H, H-5 & H-6), 4.22 (2H, H-9), 1.71 (1H, H-10), 1.40 (2H, H-11).

Al analizar los RMN ^1H de los homopolímeros, se puede identificar rápidamente la desaparición del multiplete del protón metino (-CH-) del alílo alrededor de 6.06 ppm y del metileno terminal del mismo alílo (=CH $_2$) en 5.41 y 5.31 ppm (protones gemíales) que aparecen en el RMN ^1H del monómero 4-ACBz (Ver figura 57). Hay que recordar que el doble enlace del grupo alílo reacciona al llevarse la poliadición rompiéndose el enlace π y formando un enlace σ con otra unidad monomérica (Ver Esquema 2). Para ambos tipos de iniciadores fue posible obtener el homopolímero. Se puede identificar una señal alrededor de 1.22 ppm la cual corresponde a residuos del iniciador BPO (Ver Figura 56). Lo que nos lleva a concluir que fue más efectivo la poliadición empleando T-22 debido a que no se encuentran señales residuales del mencionado iniciador. Es por esta razón por la que se determinó emplear T-22 en la síntesis de los demás copolímeros estudiados.

4.13.2 FLUORESCENCIA PARA EL COMPUESTO Poli(4-ACBz)

Debido a que presenta fluorescencia el monómero ácido 4-alílcarbonato benzoico en estado sólido, se realizó el correspondiente estudio de fluorescencia al Poli(4-ACBz). Se observan imágenes Figura 58, de fluorescencia en estado sólido en diferentes regiones del espectro UV-vis del Poli(4-ACBz).

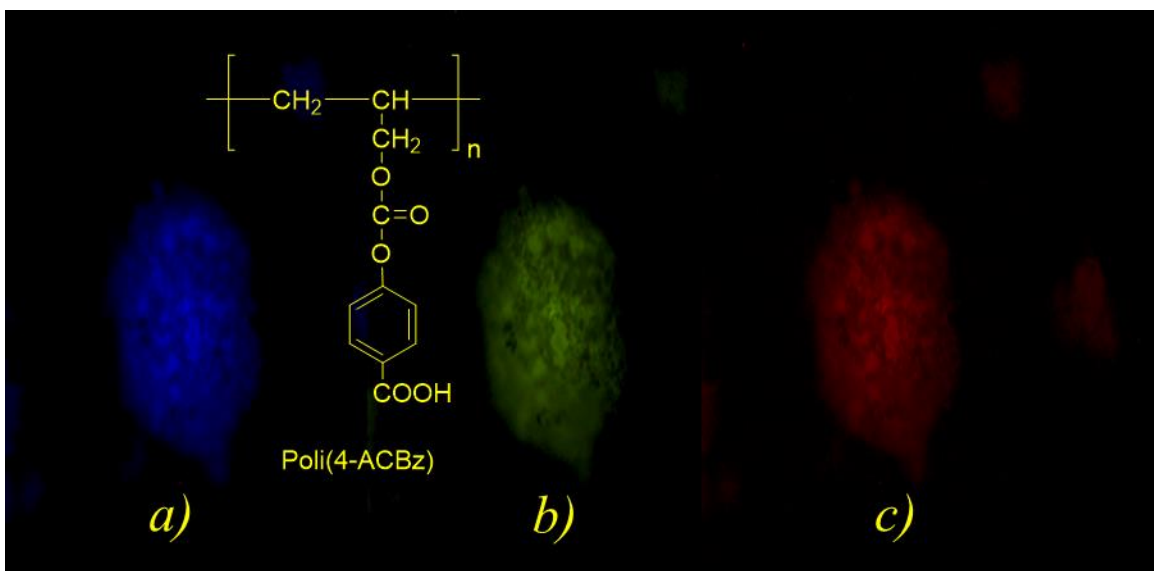


Figura 58. Imágenes de fluorescencia de Poli(ácido 4-alílcarbonato benzoico) en forma cristalina; a) región azul, b) región verde, c) región roja del espectro UV-vis. Tomadas con un microscopio con focal ZEISS.

El homopolímero Poli(4-ACBz) no se le ha realizado estudio por UV-vis en líquidos para determinar su absorbancia máxima y posteriormente su espectro de emisión. Los compuestos con grupos ácidos y carbonilos (C=O) en resonancia pueden presentar fluorescencia (no todos los compuestos pueden ser fluorescentes aun con grupos funcionales en resonancia).

4.14 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS COPOLÍMERO DERIVADOS DE 4-ACPh Y 4-ACBz CON ESTIRENO

4.14.1 ESPECTROSCOPIAS RMN ¹H

Se presentan los espectros de RMN ¹H (Ver Figuras 59 y 60) de los copolímeros Poli(4-ACPh-co-S) y Poli(4-ACBz-co-S) con 50-50 % en su alimentación de cada monómero con T-22 como iniciador en dioxano a 105 °C en atmósfera de vacío. Se logran identificar los grupos funcionales que componen las macromoléculas.

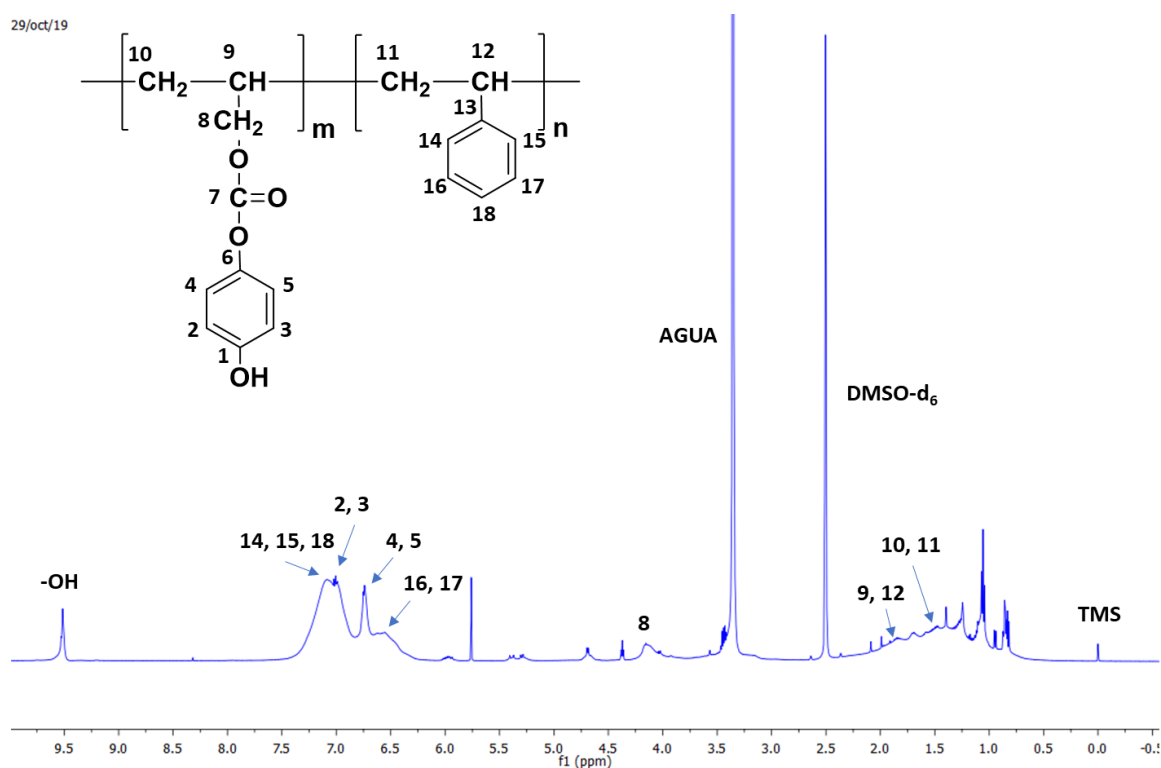


Figura 56. Espectro de RMN ¹H, (500 MHz, DMSO-d₆) de Poli(4-ACPh-co-S) 50-50 %.

Poli(4-alílcarbonato fenol-co-estireno) Poli(4-ACPh-co-S) 50-50 %. RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , $\delta = \text{ppm}$): 9.51 (1H, OH), 7.08 (3H, H-14 & H-15 & H-18), 6.99 (2H, H-2 & H-3), 6.73 (2H, H-4 & H-5), 6.55 (2H, H-16 & H-17), 4.17 (2H, H-8), 1.82 (2H, H-9 & H-12), 1.53 (2H, H-10 & H-11).

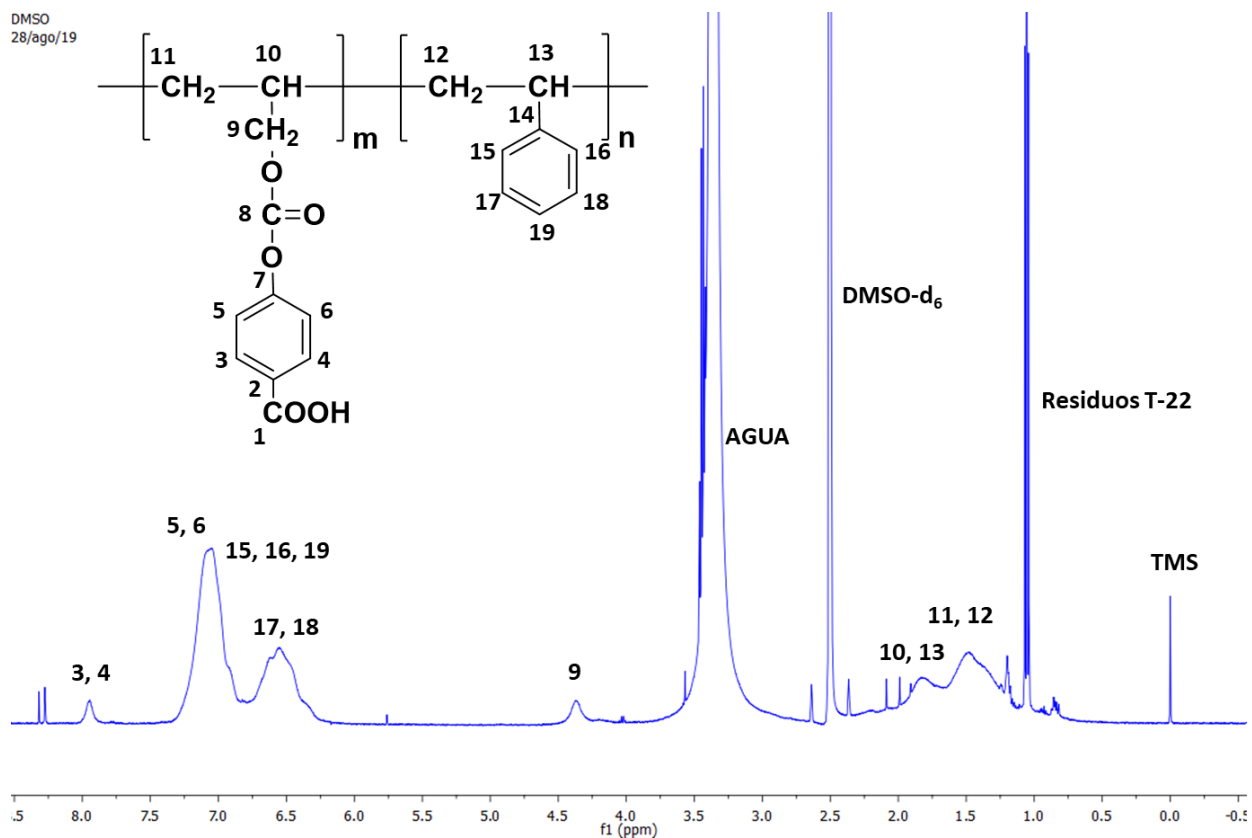


Figura 57. Espectro de RMN ^1H , (500 MHz, DMSO- d_6) de Poli(4-ACBz-co-S) 50-50 %.

Poli(4-alílcarbonato benzoico-co-estireno) Poli(4-ACBz-co-S) 50-50 %. RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , $\delta = \text{ppm}$): 7.96 (2H, H-3 & H-4), 7.12 (2H, H-5 & H-6), 7.05 (3H, H-15 & H-16 & H-19), 6.56 (2H, H-17 & H-18), 4.37 (2H, H-9), 1.83 (2H, H-10 & H-13), 1.50 (4H, H-11 & H-12).

Realizando el mismo análisis del caso del homopolímero Poli(4-ACBz). Para el caso del copolímero Poli(4-ACPh-co-S), se puede visualizar una pequeña intensidad de las señales del protón metino en 6.04 ppm y del metileno (protones gemíales) en 5.43 y 5.33 ppm, las cuales son señales correspondientes al doble enlace donde se lleva a cabo la poliadición del monómero 4-ACPh con estireno, dichas señales no deberían de aparecer si el monómero fuese consumido en su totalidad. No olvidemos al metileno alifático 4.17 ppm adyacente al grupo carbonato que no existe en el estireno. Adicionalmente, se encuentran señales de los protones del anillo aromático del estireno localizados en 7.08 ppm y 6.55 ppm que no existen

en el RMN ^1H del compuesto 4-ACPh (Ver Figura 24). Estas evidencias confirman la existencia del copolímero Poli(4-ACPh-co-S) con residuos del monómero. Otro factor importante, es la baja reactividad del monómero 4-ACPh para reaccionar, ya que el grupo -OH le confiere estabilidad cuando reacciona con el iniciador para formar radicales libres, lo cual aumenta su estabilidad y se vuelve menos reactivo en la poliadición.

Una explicación similar describe las señales para el Poli(4-ACBz-co-S), la ausencia de las señales de los protones del doble enlace del alílo (-CH- y =CH₂) del monómero 4-ACBz es un indicativo del elevado consumo del monómero en la poliadición. Las señales evidentes de la existencia del 4-ACBz en el copolímero se pueden ver en 7.96 ppm correspondientes al anillo aromático que no se traslapan con otra señal y las del metileno alifático adyacente al grupo carbonato en 4.37 ppm exclusivas del monómero. La presencia del estireno en el copolímero está demostrada con la señal de los protones aromáticos en 6.56 ppm que no se traslapa caso contrario para el Poli(4-ACPh-co-S) donde las señales no son tan evidentes.

Hay una mayor conversión de los monómeros 4-ACBz y estireno para formar copolímeros Poli(4-ACBz-co-S) al compararse con 4-ACPh. Mas, sin embargo, el monómero ácido no es muy reactivo analizando la señal de los protones aromáticos (Ver Figura 60, protones 3, 4) que no se traslapan, estos no tienen la misma intensidad que los protones aromáticos del estireno (Ver Figura 60, protones 17, 18), debido a su alimentación 50-50 % cualitativamente podríamos esperar una intensidad de señal semejante lo cual no se observa. Hay que recordar que las señales o bandas nos dan el número de protones calculando el área bajo la curva. Y al integrarlas no tienen los mismos valores. En los RMN ^1H de los polímeros, no se muestran los valores de integración por la confusión de las áreas de integración no bien definidas.

4.15 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS COPOLÍMERO DERIVADOS DE 4-ACPh Y 4-ACBz CON DGBAC

4.15.1 ESPECTROSCOPIA FT-IR Y TC

Se presentan los espectros de FT-IR de los copolímeros red-Poli(4-ACPh-co-DGBAC) y red-Poli(4-ACBz-co-DGBAC) con 30-70 % (Ver Figura 61 y 62) en su alimentación de cada monómero con T-22 como iniciador a 105 °C en atmósfera de vacío. Se observan los grupos funcionales que componen la red polimérica.

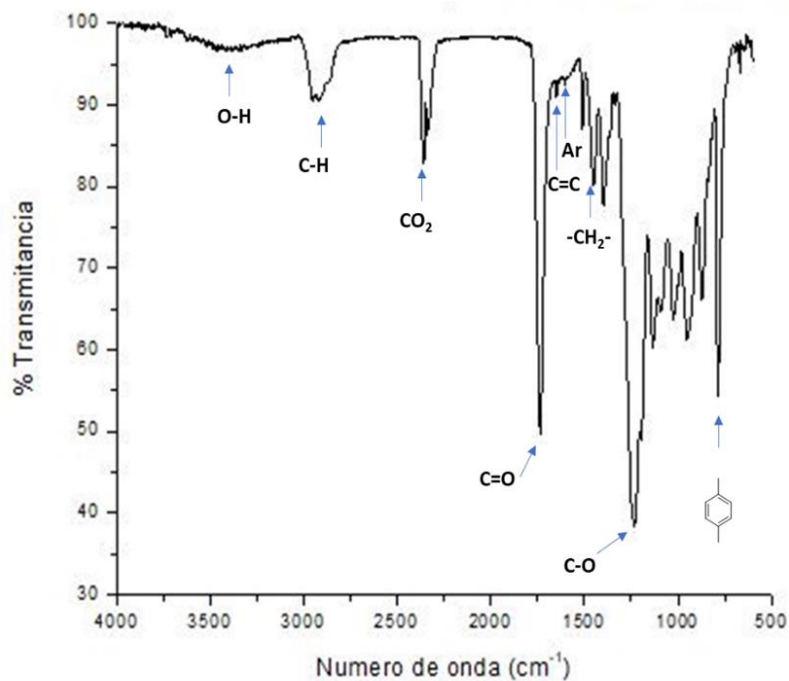


Figura 58. Espectro de FTIR de red-Poli(4-ACPh-co-DGBAC) 30-70 %.

Red-Poli(4-alílcarbonato fenol-co-dietilenglicol bisalílcarbonato) red-Poli(4-ACPh-co-DGBAC) 30-70 %. FTIR, sólido gel; 3410 cm⁻¹ (-OH), 2921 cm⁻¹ (C-H alifático), 1733 cm⁻¹ (C=O, OCOO), 1650 cm⁻¹ (C=C alílo), 1606 cm⁻¹ (C=C aromático), 1464 cm⁻¹ (-CH₂- metileno), 1234 cm⁻¹ (C-O éter), 795 cm⁻¹ (anillo aromático para sustituido).

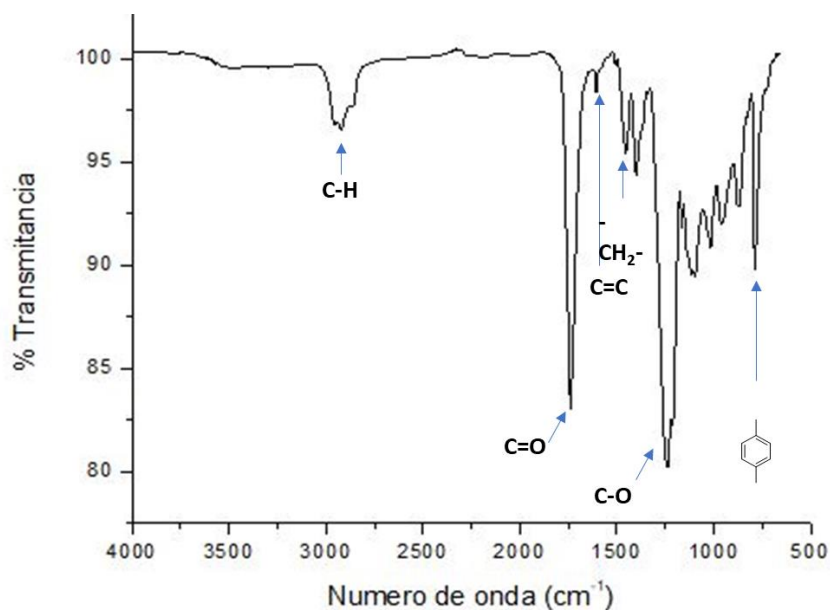


Figura 59. Espectro de FTIR de red-Poli(4-ACBz-co-DGBAC) 30-70 %.

Red-Poli(4-alílcarbonato benzoico-co-dietilenglicol bisalílcarbonato) red-Poli(4-ACBz-co-DGBAC) 30-70 %. FTIR, sólido gel; 2929 cm^{-1} (C-H alifático), 1736 cm^{-1} (C=O, OCOO), 1610 cm^{-1} (C=C aromático), 1464 cm^{-1} (-CH₂ metileno), 1232 cm^{-1} (C-O éter), 795 cm^{-1} (anillo aromático para sustituido).

4.15.2 PRUEBAS DE HINCHAMIENTO

Debido a que las redes poliméricas se pueden hinchar por la absorción de disolventes, se realizó un ensayo para identificar la red polimérica que pudiera absorber mayor volumen de cloroformo midiendo el incremento de su peso, el resultado para CHCl₃ se muestra en la Tabla 23 y Figura 60.

Tabla 23. Resultados del hinchamiento en CHCl₃ de los copolímeros en red.

Hinchamiento CHCl ₃		
Muestra	Seca (g)	Gel Hinchado (g)
4-ACPh/DGBAC 30/70	0.031	0.1885
4-ACBz/DGBAC 30/70	0.031	0.046

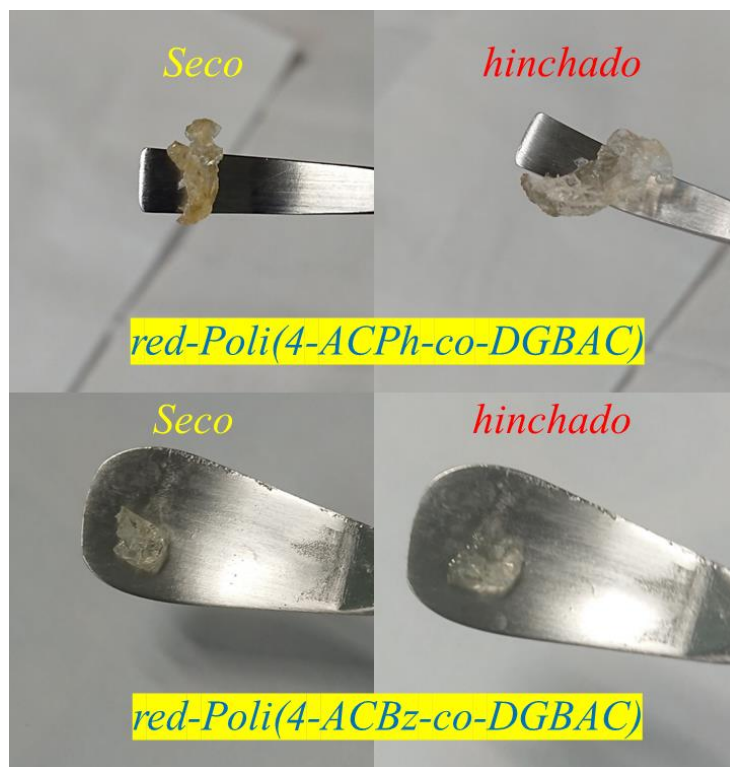


Figura 60. Copolímeros en red seco e hinchamiento en $CHCl_3$.

Por los resultados vistos en la prueba de hinchamiento, se identificó que la red-Poli(4-ACPh-co-DGBAC) 30-70 % tiene una capacidad de absorción mayor que la de su análogo en red-Poli(4-ACBz-co-DGBAC) 30-70 %. Esta situación podría explicarse por la mayor reactividad del monómero 4-ACBz que presenta con el DGBAC, por lo cual, al ser más reactivo aumenta la formación de cadenas poliméricas y disminuye el volumen de poro en la red.

4.15.3 ANÁLISIS POR TOMOGRAFIA COMPUTARIZADA INDUSTRIAL

El objetivo del estudio por TC es conocer el tamaño de poro de las redes hinchadas en un disolvente. En la Figuras 68, se logra observar por medio de imágenes los diferentes diámetros de poro que posee cada red polimérica.

En la red hinchada derivada del 4-ACPh se observa que coexisten poros grandes con poros pequeños. La cantidad de poros grandes (puntos verdes) es numerosa (Figura. 68a) con un volumen aproximado de poro de $8.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ (puntos verdes). Mientras que la red del Poli(4-ACBz-co-DGBAC) tiene pocas regiones de poros grandes. Estos, coexisten con una mayoría de poros pequeños, con un volumen de poro aproximado $4.9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ (puntos azules).

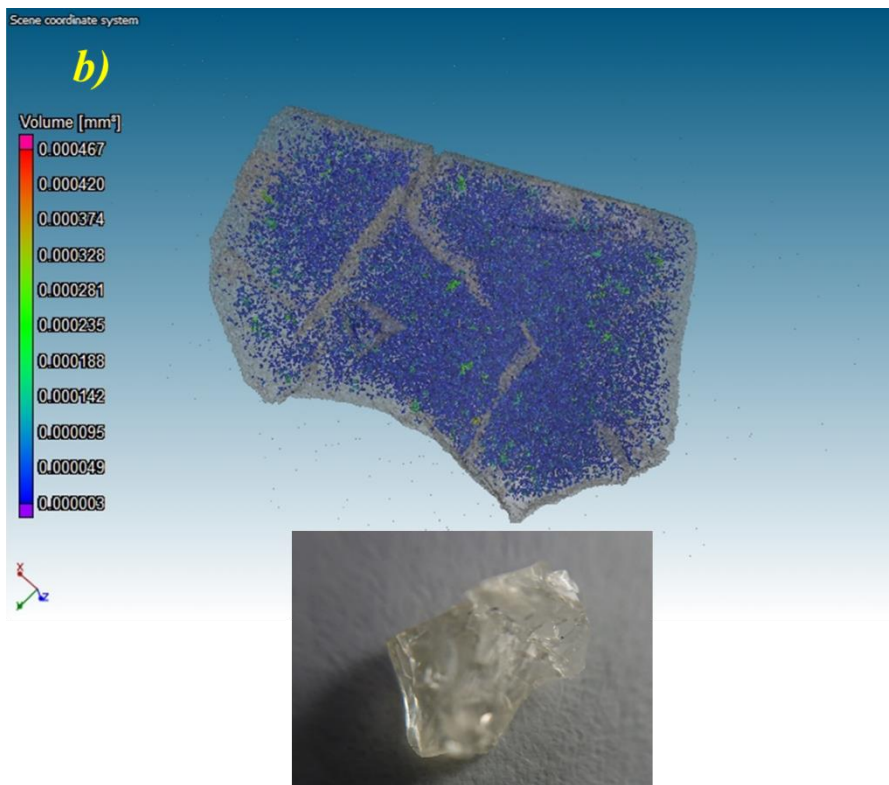
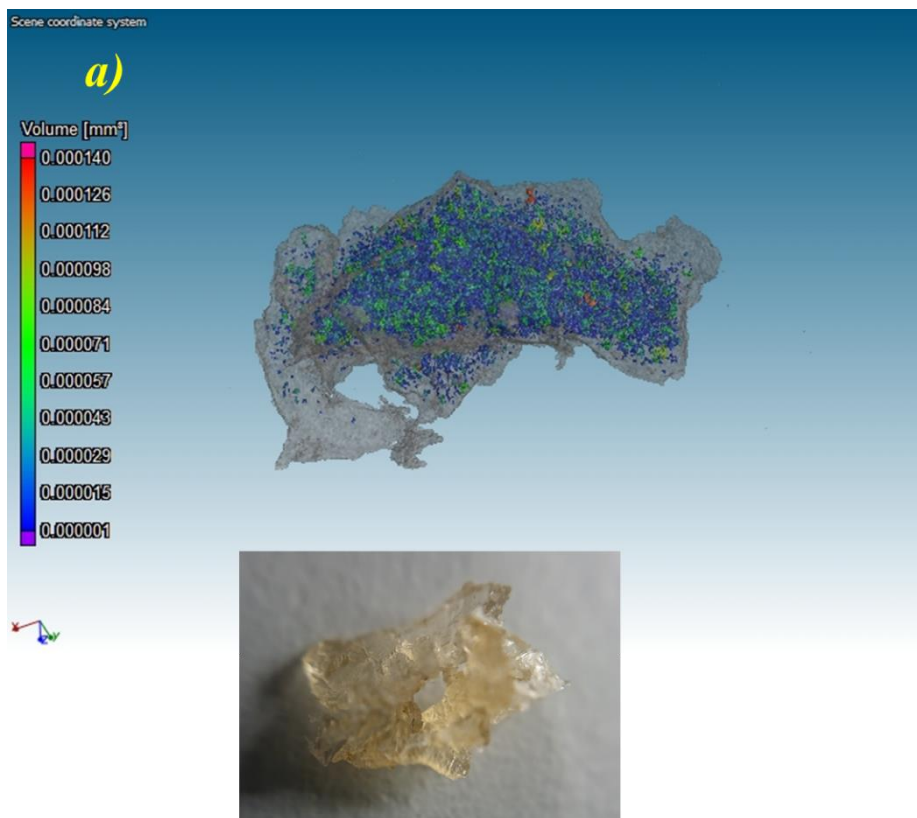


Figura 61. Imágenes de TC de a) red-Poli(4-ACPh-co-DGBAC), b) red-Poli(4-ACBz-co-DGBAC).

CONCLUSIONES

En este trabajo se alcanzaron la mayoría de los objetivos planteados.

Se logró preparar polímeros funcionalizados lineales y en red, a partir de los monómeros polifuncionales ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOO}-\text{Ar}-\text{OH}$, 4-ACPh) y ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOO}-\text{Ar}-\text{COOH}$, 4-ACBz) con iniciadores térmicos BPO o T-22. Se encontró mayor eficiencia de polimerización con el iniciador T-22.

Los copolímeros lineales se obtuvieron por copolimerización de estireno (S) con 4-ACBz y S/4-ACPh.

Los copolímeros en red se obtuvieron por copolimerización del sistema de monómeros DGBAC/4-ACBz y DGBAC/4-ACPh.

Se realizó un análisis adicional, por tomografía computarizada. Se confirmó la estructura en red de los copolímeros poli(4-ACPh-co-DGBAC) y del Poli(4-ACBz-co-DGBAC). El Poli(4-ACBz-co-DGBAC) en red, hinchado tiene una estructura porosa casi homogénea, en donde domina la población de poros pequeños ($4.9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ (puntos azules fig 68b). En cambio, la estructura porosa del poli(4-ACPh-co-DGBAC) es heterogénea y se caracteriza por la población de poros pequeños y grandes ($8.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ (puntos verdes).

Los ensayos de homopolimerización del ácido 4-ACBz y 4-ACPh con BPO o T-22 mostraron que solo homopolimeriza el ácido 4-ACBz. En esta tesis se reporta el poli(ac. 4ACBz) o poli(4-ACBz), es un sólido blanco que forma películas.

Se mejoró el rendimiento de síntesis del 4-ACPh, cambiando el catalizador y el disolvente. Esto permitió aplicar la patente (ver anexo) y lograr otro de los objetivos planteados al inicio de la tesis. Otro estudio Adicional fue la recuperación y caracterización del segundo producto de esta reacción, el 1,4PhDAC. Se investigaron también, las condiciones de formación del monocristal y se determinó su estructura cristalina por análisis de DRX del monocristal. El estudio bibliográfico mostró que no ha sido reportada en la literatura. El 14PhDAC es un cristal con estructura monoclinica, su temperatura de fusión (DSC) es de $53 \text{ }^\circ\text{C}$ con una pureza (DSC) del 99.98 %.

Otro estudio adicional que se realizó fue el estudio de fluorescencia para los compuestos 4-ACPh, 4-ACBz, poli(4-ACBz), en estado sólido y en solución. El 4-ACBz y Poli(4-ACBz), presentan fluorescencia, en estado sólido, en la región del espectro electromagnético del visible. El estudio, en solución (acetonitrilo, agua, etanol) solo se realizó para el 4-ACBz su (λ_{max}^{em}) es de 408 nm.

Del estudio de adsorción en CO_2 (g) para los monómeros 4-ACPh y 4-ACBz se determinó de acuerdo con su mayor coeficiente de correlación R cercano a la unidad, que siguen un modelo cinético de adsorción Lagergren, o de pseudo segundo orden, para la mayoría de las temperaturas aquí estudiadas. El material 4-ACPh puede ser un material prometedor para

un proceso de adsorción de CO₂, ya que la capacidad y velocidad de adsorción no son afectadas por una variación de temperatura entre 0 y 40 °C.

Es importante señalar que se realizaron otros estudios interdisciplinarios con los compuestos de bajo peso molecular, 4ACBz y 4ACPh, pero son estudios que están fuera de los objetivos planteados en esta tesis. Algunos resultados presentados pueden mejorarse, para su publicación en alguna revista indexada.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Colin, F. d. *Tesis "Síntesis y caracterización de 4-alílcarbonato benzoico"*. Benemrita Universidad Autónoma de Puebla, Mx, **2004**.
- [2] Flores-Ahuactzin, V. H. *Síntesis de monómeros alílcarbonato para la preparación de policarbonatos*. Puebla, Pue: Bénemerita Universidad Autónoma de Puebla: Ingeniería Química, 2005.
- [3] Solicitud de Patente IMPI MX/a/2018/008442, **2018**.
- [4] Luz, M. I. *Nuevos monómeros uretano-carbonato potencialmente polimerizables*. Puebla, México: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, **2019**.
- [5] Liping Cheng, W. X. Removal of Pb(II) from aqueous solution by acrylic acid modified walnut shell: isotherms and kinetics. *American Chemical Science Journal*, 1-9, **2016**.
- [6] Fabiano Severo Rodembusch, F. P. New fluorescent monomers and polymers displaying an intramolecular proton-transfer mechanism in the electronically excited state (ESIPT) Part II. Synthesis, spectroscopic characterization and solvatochromism of new benzazolylynylene derivatives. *Elsevier Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 81-92, **2005**.
- [7] Jawetz, M. y. *Microbiología médica*. México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V, **2010**.
- [8] L. G. Wade, J. *Química Orgánica*. Madrid: Pearson Educación. **2004**.
- [9] Carey, F. A. *Química orgánica*. México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana, **2006**.
- [10] Theodore L. Brown, H. E. *Química la ciencia central*. México: Pearson Educación, **2004**.
- [11] IUPAC. (2020). *International union of pure and applied chemistry*. Obtenido de <https://iupac.org/polymer-edu/what-are-polymers>. **2020**.
- [12] Wako Pure Chemical Industries, L. Azo Polymerization initiators. *azo polymerization initiators comprehensive catalog*, **2017**.
- [13] Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry* . Cornell University: Cornell University Press **1953**.
- [14] Harris, D. C. *Análisis químico cuantitativo*. Barcelona - España: Reverté, S. A, **2013**.
- [15] Fluorescencia

- [16] Donald L. Pavia, G. M. *Introduction to spectroscopy a guide for students organic chemistry*. The United States of America: Thomson Learning, Inc, **2001**.
- [17] James E. Huheey, E. A. *Química inorgánica principios de estructura y reactividad*. Universidad de Oxford: Oxford University Press, **2003**.
- [18] Chang, R. *Química*. México, D. F.: McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V, **2010**.
- [19] Nathália R. de Campos, M. A. Magneto-structural versatility of copper(II)-3-phenylpropionate coordination polymers with N-donor coligands. *Royal Society of Chemistry*, 172-189, **2016**.
- [20] Unidas, N. *Naciones Unidas*. Obtenido de el sistema de las Naciones Unidas: <https://www.un.org/es/sections/issues-depth/climate-change/index.html>, **2019**.
- [21] Do, D. D. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. london SW7 2BT: Imperial College Press, **1998**.
- [22] Hui QIU, L. L.-c.-j.-m.-x. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 716-724, **2009**.
- [23] Keno David Kowanga, E. G. Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu(II) and Pb(II) using defatted moringa oleifera seed powder. *The Journal of Phytopharmacology*, 71-78, **2016**.
- [24] Sánchez, R. T. *Estudio cinético de la adsorción de CO₂ y CH₄ en hidrotalcitas de diferente composición para su posible aplicación en la separación de mezclas CO₂ - CH₄*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: Posgrado en Ciencias Químicas, **2014**.
- [25] Víctor Hugo Flores Ahuactzin, D. L. Structure reports allyl 4-hydroxyphenyl carbonate. *Acta Crystallographica Section E*, 1-7, **2009**.
- [26] Aguilar, N. G. *Poliestireno funcionalizado con Ac.4ACBz*. Benémerita Universidad Autónoma de Puebla: Posgrado en Ciencias Químicas, **2017**.
- [27] Antón, M. *Análisis térmico: técnicas de caracterización en polímeros*. Madrid: U.N.E.D, **1993**.
- [28] Arturo Jiménez-Sánchez, B. O. Two fluorescent schiff base sensors for Zn²⁺: the Zn²⁺/Cu²⁺ ion interference. *Royal Society of Chemistry*, 6031-6039, **2015**.
- [29] Brady, R. *Comprehensive desk reference of polymer characterization*. Oxford University Press: Oxford, **2003**.
- [30] Carraher's. *Polymer chemistry*. U:S: Taylor & Francis Group, **2014**.
- [31] D.A. Skoog, J. L. *Análisis instrumental*. Madrid: McGraw-Hill, **1996**.

- [32] Donald G. Legrand, J. T. *Handbook of polycarbonate science and technology*. New York: Marcel Dekker, Inc, **2000**.
- [33] Federico D. Sandoval-Ibarra*, J. L.-C.-F. *Educación química*. 307-313, **2015**.
- [34] Fred W. Billmeyer, J. *Ciencia de los polímeros*. Barcelona, España.: Editorial Reverté, S.A, **2004**.
- [35] Gupta, A. K. *Fundamentals of polymer engineering*. USA: Marcel Dekker, Inc, **2003**.
- [36] H.H. Willard, L. M. *Métodos instrumentales de análisis*. México: Iberoamericana S.A. de C.V, **1991**.
- [37] Immergut, J. B. *Polymer handbook*. United States of America: A Wiley-Interscience Publication, **1989**.
- [38] Isayev, A. I. *Encyclopedia of polymer blends*. USA: Wiley-VCH, **2011**.
- [39] Julián Rodríguez Montes, L. C. *Procesos industriales para materiales metálicos*. Madrid: Vision NET, **2006**.
- [40] L.O. Smith, J. S. *Química organica*. Barcelona: Reverté, S.A, **1970**.
- [41] Li, J. J. *Name reactions a collection of detailed mechanisms*. Springer Dordrecht Heidelberg London New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2009**.
- [42] M.A.L. Uceta, A. H. *Técnicas de caracterización de polímeros*. Madrid: U.N.E.D, **1991**.
- [43] Manuel Cabrera-Bañegil, E. V.-S.-R.-M. Front-face fluorescence excitation-emission matrices in combination with three-way chemometrics for the discrimination and prediction of phenolic response to vineyard agronomic practices. *Elsevier Food Chemistry*, 162-172, **2019**.
- [44] Mendez, I. N. *Síntesis del monómero 4-Alílocarbonato fenol y copolimerización en masa con estireno*. BUAP, Puebla, México.: Licenciatura en Química, **2017**.
- [45] Nobel, A. *Initiators for high polymers*. Chicago, USA: Akzo Nobel, **2006**.
- [46] Sánchez, R. T. *Estudio de la adsorción de CO₂ y CH₄ en Hidrotalcitas de Litio*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: Facultad de Ciencias Químicas, **2011**.
- [47] Tóth, J. *Adsorption theory, modeling, and analysis*. University of Miskolc Miskolc-Egyetemváros, Hungary: Marcel Dekker, Inc. All Rights Reserved, **2001**.
- [48] William D. Callister, J. *Ciencia e ingeniería de los materiales 2*. Barcelona, España: Editorial Reverté, S.A, **2007**.

- [49] William F. SMITH, J. H. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana Editores, S. A. de C.V, **2006**.
- [50] Wu, C.-S. *Column handbook for size exclusion chromatography*. San Diego, California, USA.: Academic Press, **1999**.
- [51] Wi G.W.H. Höhne. *Differential scanning calorimetry 2nd ed.* Springer. United States, **2003**.
- [52] J.H. Peter, *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Royal Society of Chemistry Great Britain, **2002**.
- [53] Will, G. *Powder diffraction the rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2006**.
- [54] W Zavalij, V. K. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. New York: Springer Science+Business Media, **2009**.
- [55] Robert M. Silverstein, F. X. *Spectrometric Identification of organic compounds*. United States: John Wiley & Sons, Inc, **2005**.

ANEXO

ANEXO A

DETERMINACIÓN DE LA ABSORCIÓN UV-VIS DEL PRECURSOR ÁCIDO P-HIDROXIBENZOICO E HIDROQUINONA

En la Figura 69 se muestra la longitud de onda máxima a la cual absorbe el precursor del 4-ACBz, el ácido *p*-hidroxibenzoico a una $C_0 = 1.45 \times 10^{-3}$ M (Ver Tabla 24). Mientras que las λ_{\max} que presenta la hidroquinona a $C_0 = 1.82 \times 10^{-3}$ M en ACN precursor del monómero 4-ACPh se ven en la Figura 70.

Tabla 24. Absorción UV-vis del ácido *p*-hidroxibenzoico en CH_3CN a una concentración 1.45×10^{-3} M a temperatura ambiente.

precursor = ácido <i>p</i> -hidroxibenzoico					$\lambda = 251$ nm
# Dilución C_i	precursor, C_0 (mL)	ACN agregado (mL)	Concentración (M) $C_i \times 10^4$	A	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
1	1.0	4.0	3.62	1.269	2452.90

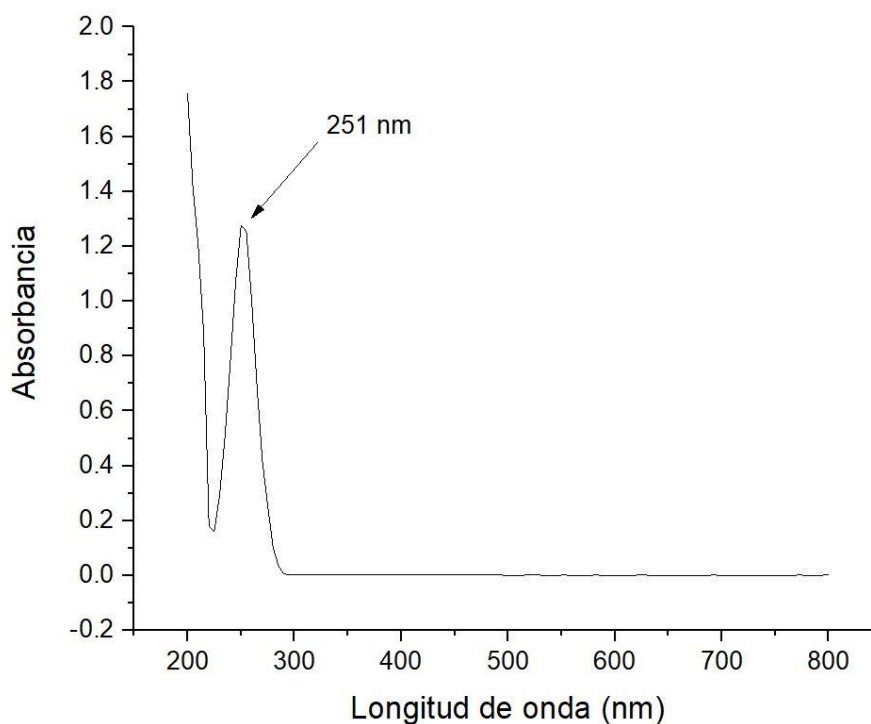


Figura 62. Espectro de absorción UV-vis del ácido *p*-hidroxibenzoico en CH_3CN , a temperatura ambiente.

ANEXO A

HIDROQUINONA

La hidroquinona presenta dos bandas de absorción máximas al igual que el monómero 4-ACPh, se muestra la primera a 224 nm y la segunda banda de absorción a 295 nm a una concentración de 1.82×10^{-3} M como concentración principal (concentración madre), se realizaron diluciones de acuerdo con la siguiente Tabla 25.

Tabla 25. Diluciones de la hidroquinona a partir de una concentración $C_0=1.82 \times 10^{-3}$ M en CH_3CN a temperatura ambiente.

# Dilución	precursor = hidroquinona						$\lambda_1=224$	$\lambda_2=295$
	Hidroquinona, C_0 (mL)	ACN agregado (mL)	Concentración (M) $C_i \times 10^4$	A	Concentración (M) $C_i \times 10^4$	A	ϵ_1 ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	ϵ_2 ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
1	---	---	18.20	3.108	18.20	2.031	3422.69	2237.22
2	1.0	4.0	4.54	0.685	4.54	0.406	3015.42	1786.34
3	1.0	5.0	3.63	0.503	3.63	0.312	2769.27	1716.41

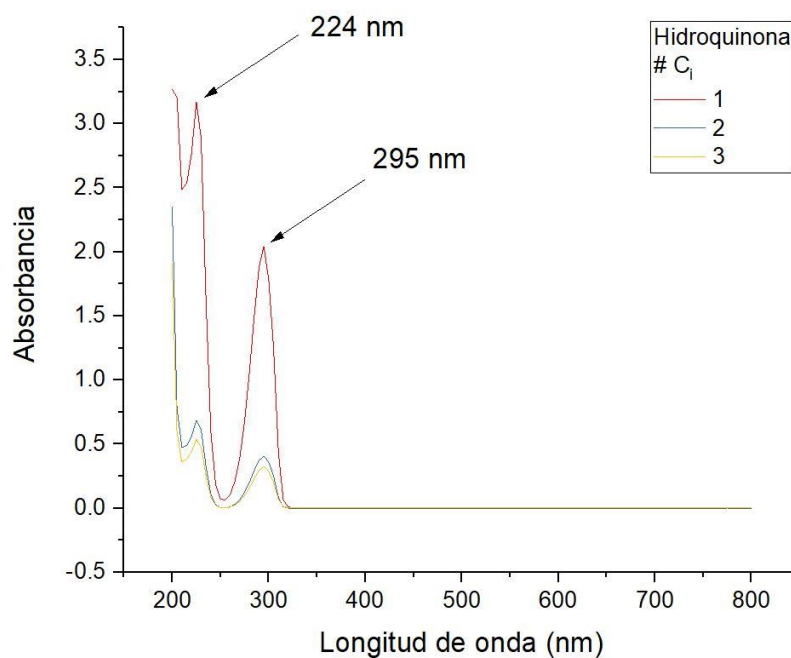


Figura 63. Espectro en UV vis de hidroquinona en CH_3CN .

ANEXO B

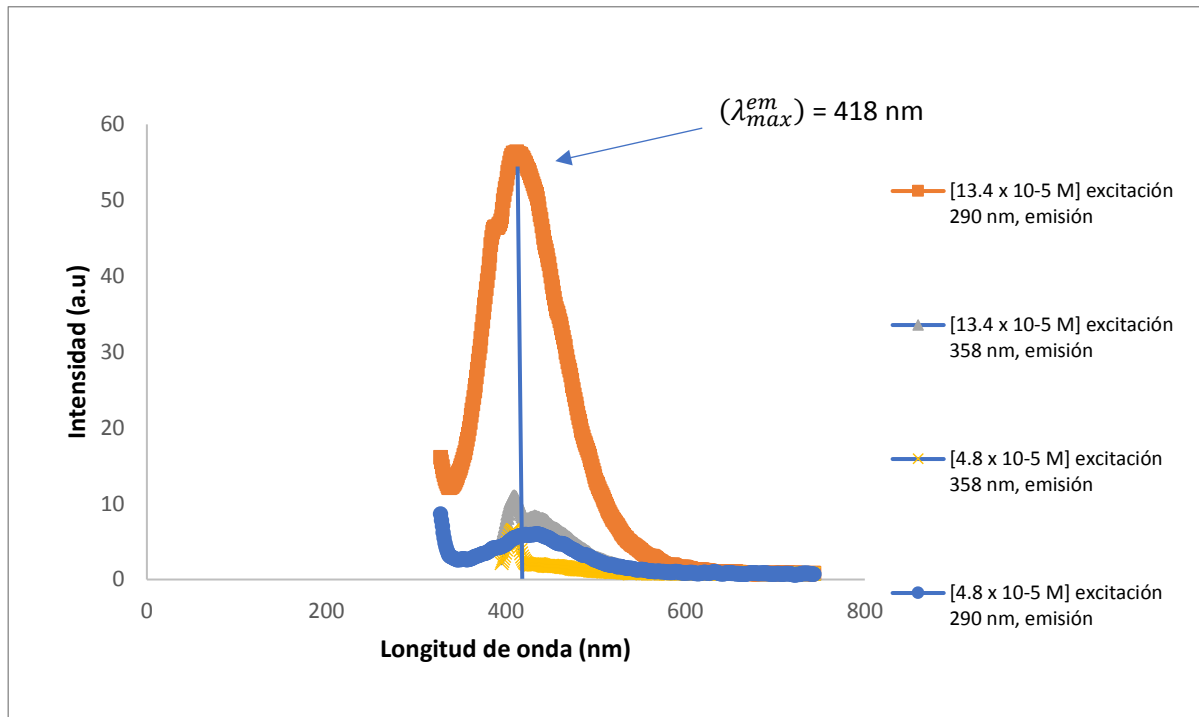


Figura 64. Espectro de emisión UV del monómero 4-ACBz en CH₃CN / agua, a diferentes concentraciones a temperatura ambiente.

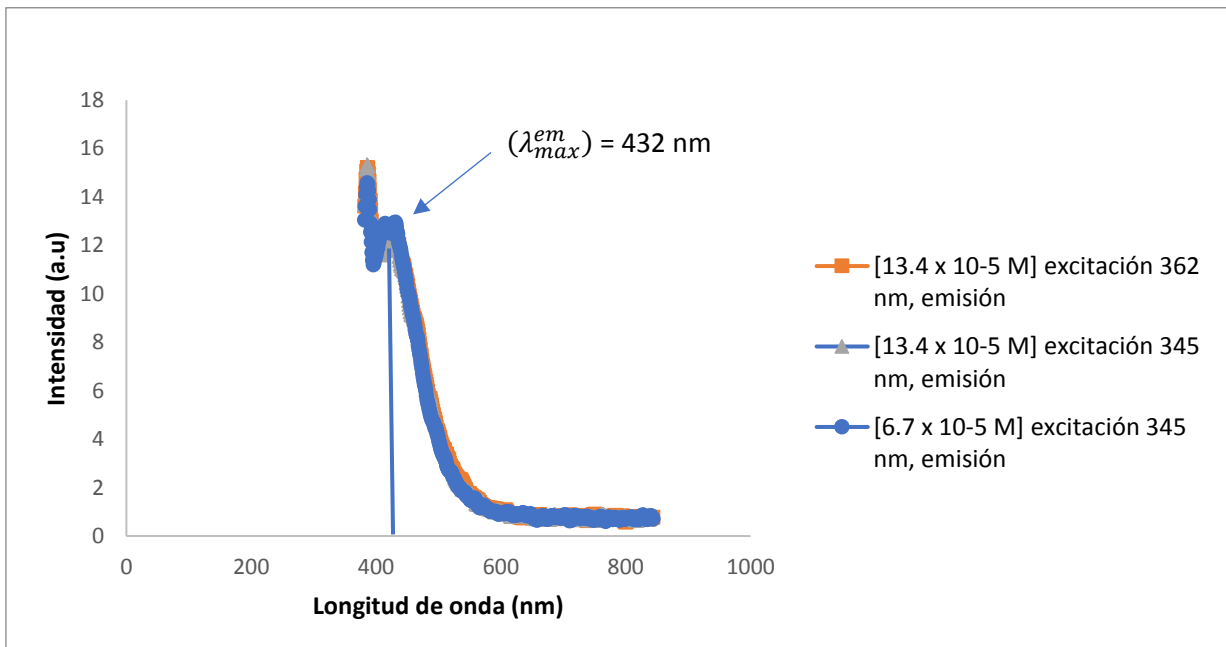




Figura 65. Espectro de emisión UV del monómero 4-ACBz en CH₃CN / etanol, a diferentes concentraciones a temperatura ambiente.

ANEXO C

PARTICIPACIONES

- XXIV Simposio Interno del posgrado en Ciencias Químicas (BUAP). Resumen en extenso: "Preparación del Poli(4-alílcarbonato fenol) con Propiedades Potenciales de Adsorbente" del 11 al 15 de noviembre de 2019 en el "Auditorio del Centro de Química del ICUAP".
- Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C. Presentación de cartel "Síntesis y Caracterización de Materiales Fluorescentes: ácido 4-alílcarbonato(4ACBz) y poli(4AC8z)." del 13-17 de octubre del 2019. En "Veracruz, México".
- Solicitud de Patente, 2018. Patente IMPI MX/a/2018/008442, **2018**. Delia López Velázquez, David Alejandro Flores Pérez, María Isabel Martínez de la Luz. Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, Puebla, Pue. C.P. 72570, México.


Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial 



<input checked="" type="checkbox"/> Solicitud de Patente <input type="checkbox"/> Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad	Uso exclusivo Delegaciones y Subdelegaciones de la Secretaría de Economía y Oficinas Regionales del IMPI.
<input type="checkbox"/> Solicitud de Registro de Diseño Industrial, especifique cuál: <input type="checkbox"/> Modelo Industrial <input type="checkbox"/> Dibujo Industrial	Sello
	Folio de entrada
	Fecha y hora de recepción

INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
Dirección Divisional de Patentes
OFICINA REGIONAL CENTRO

Solicitud: MX/a/2018/008442
Expediente: MX/a/2018/008442
Fecha: 6/JUL/2018 Hora: 16:40:53
Folio: MX/E/2018/050908 580594



MX/E/2018/050908

Antes de llenar la forma lea las consideraciones generales al reverso