



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
MONÓMEROS N-BENCILIDENANILÍNICOS Y
ALILCARBONATO PRECURSORES DE
POLICARBONATOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN QUÍMICA

P R E S E N T A:

ALEXIS RAMÍREZ JAIME

ASESORAS:

DRA. ANA MARÍA HERRERA GONZÁLEZ

M. T. P. MARÍA TERESA MÉNDEZ BAUTISTA

El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la **Dra. Ana María Herrera González** y de la **M. T. P. María Teresa Méndez Bautista**; con apoyo financiero del proyecto PROMEP “Síntesis y caracterización de nuevos polímeros de intercambio iónico para aplicaciones en membranas de celdas de combustible” No. de proyecto 057.

Parte del presente trabajo fue presentado en:

XVII Internacional Materials Research Congress (IMRC2008),
“Synthesis, characterization and polymerization of allyl *N*-benzylidenanilines”,
Ana M. Herrera, **A. Ramírez-Jaime**, T. Méndez-Bautista, J. García-Serrano.
Cancún, México, Agust 17-21, 2008. Memorias del congreso 2008.

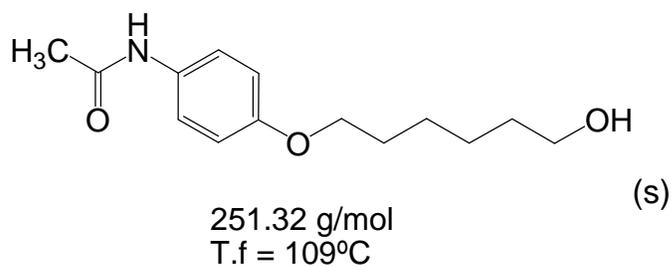
International Conference on Materials, Surfaces and Vacuum 2008,
“Síntesis, caracterización y polimerización de un nuevo monómero
N-bencilidenanilínico”. **A. Ramírez-Jaime**, Ana M. Herrera, J. García Serrano,
M. Ocampo-Fernández, O. Coreño-Alonso en la modalidad de ponencia. Boca del
Río, Ver., México, del 29 de septiembre al 3 de octubre del 2008. Memorias del
congreso 2008.

Índice

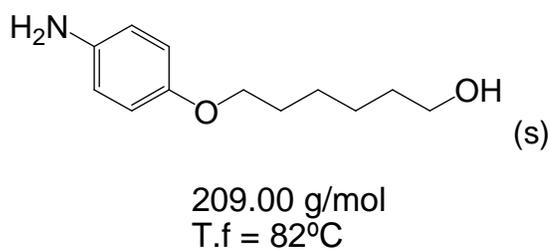
	Pág.
Índice de compuestos	i
Índice de tablas	iii
Índice de figuras	iv
Índice de esquemas	vi
Símbolos y abreviaturas	vii
Introducción	1
Justificación	3
Objetivos	
Objetivo general.	4
Objetivos específicos.	4
Capítulo I. Generalidades	
I.1. Polímeros.	5
I.1.1. Monómeros.	12
Capítulo II. Antecedentes	
II.1. Síntesis de Policarbonatos.	16
a) Polimerización por condensación.	16
b) Polimerización por adición.	19
II.2. Monómeros alílc carbonatos.	20
II.3. Cristales líquidos	23
II.3.1. Características estructurales de los CL poliméricos.	25
Capítulo III. Desarrollo experimental	
III.1. Equipo.	26
III.2. Reactivos y disolventes.	27

	Pág.
III.3. Síntesis del compuesto bifuncional 6-((E)-4-(4-hexiloxibenciliden amino)fenoxi) (bencilidenamino)fenoxi)-1-hexanol (III) .	28
Síntesis del compuesto <i>N</i> -(4-(6-hidroxihexiloxi)fenil) acetamida (I) .	29
Síntesis del compuesto 6-(4-aminofenoxi)-1- hexanol (II) .	30
Síntesis del compuesto 6-((E)-4-(4-hexiloxibencilidenamino)fenoxi) (bencilidenamino)fenoxi)-1-hexanol (III) .	31
III.4. Síntesis del compuesto (4 <i>E</i>)-4-(4-((<i>E</i>)-(4-hidroxibencilidenamino) bencilidenamino) fenol (IV) .	32
III.5. Síntesis del compuesto <i>N</i> -((4-alilcarboniloxi)hexiloxi)fenil acetamida (Ia) .	34
III.6. Determinación de la solubilidad de los compuestos sintetizados.	35
 Capítulo IV. Resultados y Discusión	
IV.1. Síntesis de los compuestos I, II, III, IV y Ia .	36
IV.2. Análisis elemental de los compuestos I, II, III, IV y Ia .	51
IV.3. Solubilidad de los compuestos I, II, III, IV y Ia .	52
IV.4. Temperaturas de fusión de los compuestos.	54
IV.5. Propiedades térmicas de los compuestos.	55
 Conclusiones	 60
Referencias	61

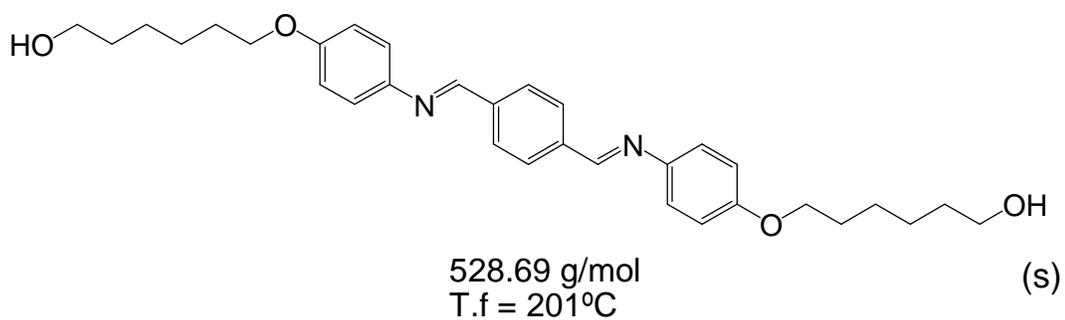
Índice de compuestos



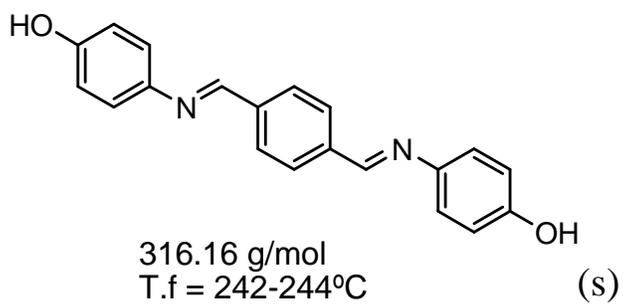
N-(4-(6-hidroxihexiloxi)fenil) acetamida (I)



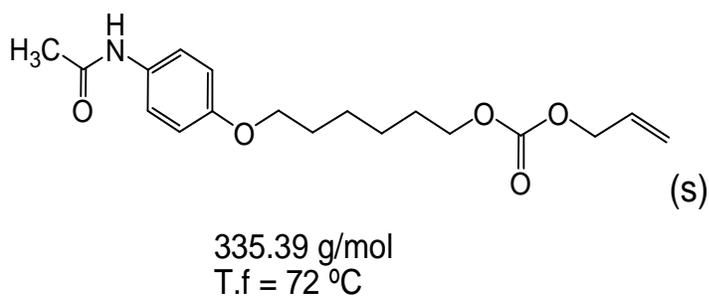
6-(4-aminofenoxy)-1-hexanol (II)



6-((E)-4-(4-hexiloxibencilidenamino) fenoxi(benciliden amino)fenoxi) -1-hexanol (III)



(4E)-4-(4-(E)-(4-hidroxi benzilidenamino) benzilidenamino) fenol **(IV)**



N-((4-aliilcarboniloksi)hexiloksi)fenil acetamida **(Ia)**

Índice de tablas

	Pág
Tabla 1. Características de los copolímeros de bloque y de los injertados.	6
Tabla 2. Estructuras de algunos polímeros de condensación sintéticos.	14
Tabla 3. Estructuras de algunos polímeros obtenidos vía radicales libres	15
Tabla 4. Reactivos utilizados en las síntesis.	27
Tabla 5. Asignación de las principales bandas de IR del compuesto I.	38
Tabla 6. Asignación de las señales del espectro de RMN- ¹ H del compuesto I.	39
Tabla 7. Asignación de las señales del espectro de RMN- ¹ H del compuesto II.	42
Tabla 8. Asignación de las señales del espectro de RMN- ¹ H del compuesto III.	45
Tabla 9. Asignación de las señales del espectro de RMN- ¹ H del compuesto IV.	47
Tabla 10. Asignación de las señales del espectro de RMN- ¹ H del compuesto Ia.	50
Tabla 11. Resultados del análisis elemental y pureza de los compuestos sintetizados.	51
Tabla 12. Solubilidad de los compuestos sintetizados.	53
Tabla 13. Temperatura de fusión de los compuestos sintetizados.	54

Índice de figuras

	Pág
Figura 1. Estructura general de un policarbonato (PC).	1
Figura 2. Representación del homopolímero y los diferentes tipos de copolímeros.	6
Figura 3. Estructuras de algunos polímeros naturales. a) celulosa, b) α -queratina y c) grafito.	10
Figura 4. Estructuras de algunos polímeros sintéticos de interés industrial.	11
Figura 5. Reacción de polimerización con monómeros bifuncionales.	13
Figura 6. Estructura general de un cristal líquido.	24
Figura 7. Grupos centrales más comunes en cristales líquidos.	24
Figura 8. Espectro IR del compuesto I .	37
Figura 9. Espectro RMN- ¹ H (400 MHz) del compuesto I en DMSO- <i>d</i> ₆ .	39
Figura 10. Espectro de RMN- ¹³ C (100 MHz) del compuesto I en DMSO- <i>d</i> ₆ .	40
Figura 11. Espectros IR de los compuestos I y II .	41
Figura 12. Espectro RMN- ¹ H (400 MHz) del compuesto II en CDCl ₃ .	42
Figura 13. Espectro RMN- ¹³ C (100 MHz) del compuesto II en CDCl ₃ .	43
Figura 14. Espectro IR del compuesto III .	44
Figura 15. Espectro RMN- ¹ H (400 MHz) del compuesto III en DMSO- <i>d</i> ₆ .	44
Figura 16. Espectros RMN- ¹³ C (100 MHz) del compuestos III en DMSO- <i>d</i> ₆ .	45
Figura 17. Espectro IR del compuesto IV .	46
Figura 18. Espectro RMN- ¹ H (400 MHz) del compuesto IV en DMSO- <i>d</i> ₆ .	47
Figura 19. Espectro RMN- ¹³ C (100 MHz) del compuesto IV en DMSO- <i>d</i> ₆ .	48
Figura 20. Espectro IR del compuesto 1a .	49
Figura 21. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz) del compuesto 1a en CDCl ₃ .	50
Figura 22. Estructuras de los compuestos sintetizados que poseen 3 anillos aromáticos.	52
Figura 23. Estructuras de los compuestos sintetizados que poseen un anillo aromático.	53

	Pág.
Figura 24. Análisis termogravimétrico (TGA) de los compuestos III y IV .	55
Figura 25. Termograma DSC de calentamiento y enfriamiento del compuesto III .	56
Figura 26. Imagen de microscopía óptica de luz polarizada del compuesto III a la temperatura de 73.5°C, amplificación x10.	57
Figura 27. Imagen de microscopía óptica de luz polarizada del compuesto III a la temperatura de 116°C, amplificación x10.	58
Figura 28. Imagen de microscopía óptica de luz polarizada del compuesto III a la temperatura 200°C, amplificación x10.	58

Índice de Esquemas

	Pág.
Esquema 1. Reacción de Schotten-Baumann, para obtener policarbonatos de alto peso molecular.	17
Esquema 2. Formación de policarbonatos a partir de un glicol con biscloroformiato.	18
Esquema 3. Transesterificación de diésteres de ácidos con compuestos dihidroxi.	18
Esquema 4. Monómeros divinilcarbonato (a) y dialílcarbonato (b).	19
Esquema 5. Reacción para la obtención de monómeros dialílcarbonatos.	20
Esquema 6. Preparación de dialílcarbonatos utilizando alilcloroformiato y un glicol.	21
Esquema 7. Crecimiento del monómero vía radicales libres.	22
Esquema 8. Red tridimensional formada por monómeros alílicos bifuncionales.	22
Esquema 9. Ruta de síntesis del compuesto 6-((E)-4-(4-hexiloxibenciliden amino)fenoxi)(bencilidenamino)fenoxi -1-hexanol (III) .	28
Esquema 10. Síntesis del compuesto (4E)-4-(4-((E)-4-hidroxibencilidenamino) bencilidenamino) fenol (IV) .	32
Esquema 11. Síntesis del compuesto N-((4-alilcarboniloxi)hexiloxi)fenil acetamida (Ia) .	34

Símbolos y abreviaturas

AcOEt: Acetato de etilo

CL: Cristal líquido

δ : desplazamiento químico en partes por millón (ppm) en RMN

d: señal doble

DMF: Dimetilformamida

DMSO-*d*₆: Dimetilsulfóxido deuterado(C₂D₆SO)

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

Et₂O: Éter etílico

EtOH: Alcohol etílico o etanol

g: gramos

h: Hora

Hz: Hertz

IR: Infrarrojo

J: Constante de acoplamiento

m: Señal múltiple

MHz: Mega Hertz

MeOH: Alcohol metílico o metanol

mL: Mililitros

mmol: Milimol

°C: Grados Celsius

PC: Policarbonatos

PM: Peso molecular

ppm: Partes por millón

Py: Piridina

RMN ¹³C: Resonancia magnética nuclear de ¹³C.

RMN ¹H: Resonancia magnética nuclear de ¹H.

s: señal simple

T: Temperatura

t: señal triple

T.f: Temperatura de fusión o punto de fusión

TGA: Análisis Termogravimétrico

TMS: Tetrametilsilano

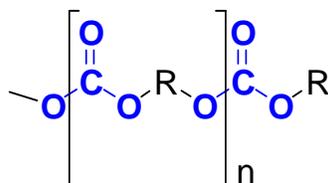
UV: Ultravioleta

Introducción

A lo largo de la historia el hombre se ha valido de diversos materiales para construir diferentes utensilios y herramientas útiles para él, su evolución ha permitido el desarrollo de nuevos y mejores materiales, de hecho, clásicamente la antropología divide las etapas de la humanidad de acuerdo a los materiales que utilizaba: la edad de piedra, la del bronce y la del hierro son muestra de ello. ⁽¹⁾

Antiguamente era común clasificar a los materiales como vegetales, animales o minerales, estos últimos de particular interés, ya que desde la época de los alquimistas y hasta nuestros días han sido los de mayor importancia desde el punto de vista tecnológico, en tanto, los llamados materiales animales y vegetales tenían otras aplicaciones y eran muy utilizados por artesanos medievales, muchos de ellos eran lo que actualmente conocemos como materiales poliméricos, los cuales tienen una gran utilidad en diferentes industrias (textil, pinturas, muebles, calzado, lentes, etc.), e incluso se prevé seguirán teniendo gran utilidad en el futuro.⁽¹⁾

Un ejemplo de material polimérico ampliamente utilizado en la actualidad son los llamados policarbonatos (PC). La estructura general de los PC se muestra en la **Figura 1**. Los PC son ésteres y pueden ser preparados por reacciones de polimerización por condensación o adición. Una de las reacciones de polimerización por adición para obtener PC es vía radicales libres, la cual utiliza monómeros insaturados vinílicos o alílcarbonatos.



R= alifáticos, arilalifáticos, aromáticos o cicloalifáticos

Figura 1. Estructura general de un policarbonato (PC).

Los PC obtenidos por condensación son ésteres derivados de ácidos carboxílicos o cloruros de ácidos con dioles. Los PC pueden ser clasificados dependiendo de la estructura del sustituyente **R** que posea, (R= alifáticos, aríl-alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos) **Figura 1.**⁽¹⁾

Algunas de las propiedades más importantes de los PC son: elevada resistencia al impacto, alta resistencia térmica, dureza, rigidez, transparencia, resistencia al fuego, resistencia a la abrasión y alto índice de refracción entre otras, las cuales se deben generalmente a la estructura de cada uno de ellos. Comercialmente las propiedades que han sido más explotadas son la rigidez, la transparencia y la resistencia al fuego. Por citar algunos ejemplos los PC se han utilizado en la construcción de cascos burbuja para astronautas, cubiertas de protección contra el sol, mobiliario para aviones comerciales, ventanas irrompibles para autos y trenes, láminas a prueba de balas, lentes de seguridad, lentes oftálmicos, máscaras para soldar, lámparas, domos para casas y edificios, vajillas de mesa, manufactura de esquíes ligeros y hasta biberones para bebés.

Los PC también presentan buenas propiedades ópticas. El polidietilenglicol bisalilcarbonato (PDEGBAC) es un ejemplo típico de un PC con propiedades ópticas relevantes. El PDEGBAC ha reemplazado al vidrio inorgánico común (Vidrio *Crown*) en la fabricación de lentes oftálmicos,⁽²⁻⁴⁾ ya que el PDEGBAC además de ser transparente como el vidrio *Crown* posee prácticamente el mismo índice de refracción que éste, pero sólo la mitad de su peso. Además, este PC es uno de los más sensibles detectores de trazas nucleares que se conoce.⁽⁵⁾

Justificación

Los PCs por sus relevantes propiedades, son de gran importancia industrial. Por ello la síntesis de nuevos monómeros para producir PCs, sigue siendo un área importante en la química de los polímeros.

En la literatura se encuentran reportes de la obtención de PCs con grupos aromáticos, vinílicos, alquílicos y cíclicos entre otros, dentro de su estructura, los cuales son obtenidos a partir de reacciones de polimerización por pasos con dioles y ácidos o vía radicales libres con compuestos insaturados (vinílicos y alílicos). Sin embargo, son pocos los reportes de PCs con *N*-bencilidenanilinas dentro de su estructura. Se ha reportado que los compuestos *N*-bencilidenanilínicos poseen propiedades de cristal líquido (CL) las que generalmente se conservan al introducirlas dentro de las cadenas poliméricas.⁽⁶⁾ En este trabajo se propone la síntesis y caracterización de nuevos compuestos alílicarbonatos y dioles con grupo *N*-bencilidenanilínicos capaces de polimerizar por radicales libres o por etapas para obtener PCs.

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos *N*-bencilidenanilínicos y alílicarbonato precursores de policarbonatos.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar dos nuevos compuestos que contengan *N*-bencilidenanilinas precursores de policarbonatos.
2. Sintetizar un nuevo compuesto alílicarbonato precursor de policarbonatos.
3. Caracterizar los compuestos por técnicas espectroscópicas de IR, RMN de ^1H y ^{13}C así como por análisis elemental, punto de fusión y pruebas de solubilidad.
4. Determinar el comportamiento térmico de los compuestos por las técnicas de DSC y Microscopía de luz polarizada.

Capítulo I. Generalidades

I.1. Polímeros.

Actualmente uno de los materiales más utilizados en la industria química son los polímeros. La palabra polímero proviene de las raíces griegas *poli*, que significa muchos, y *mero*, que significa parte; es decir, los polímeros son moléculas de alto peso molecular integradas por muchas partes o elementos repetitivos llamados monómeros, éstos se encuentran unidos por enlaces covalentes.⁽⁶⁾

La IUPAC define a los polímeros como moléculas de peso molecular relativamente alto peso molecular, cuya estructura está comprendida por la repetición de unidades derivadas de moléculas de bajo peso molecular (monómeros). Asumiendo que el término de relativamente alto peso molecular, es cuando al introducir o remover una o varias de estas unidades de bajo peso molecular no varían sus propiedades.⁽⁷⁾

Adicionalmente, los polímeros pueden ser homopolímeros, si los monómeros que lo conforman son idénticos, o copolímeros, si tienen dos o más monómeros diferentes en la cadena polimérica como se muestra en la **figura 2**. Existen varios tipos de copolímeros, según la distribución de los monómeros. Si el monómero **A** se copolimeriza con otro **B**, el polímero puede tener una distribución aleatoria de los dos monómeros que lo conforman, también existen los copolímeros en bloque y los copolímeros por injertos; las características y diferencias de estos dos tipos de copolímeros se muestran en la **tabla 1**.⁽⁸⁾

La principal diferencia entre los copolímeros de bloque y los de injerto es la posición de las cadenas que los conforman (**tabla 1**). En los copolímeros de injerto ésta se halla como ramificaciones a lo largo de la cadena. Mientras que los copolímeros de bloque constan de secuencias largas de los monómeros que los conforman en la cadena principal. Ambos tipos de copolímeros pueden obtenerse por polimerización de adición y polimerización escalonada.

Tabla 1. Características de los copolímeros de bloque y de los injertados.⁽⁸⁾

Copolímeros de bloque	Copolímeros de injerto
Copolímeros que constan de secuencias largas de un monómero seguida de secuencias largas de otro monómero (A)n(B)m.	Copolímeros ramificados en que la cadena principal y las ramificaciones están constituidas por monómeros distintos.
Pueden ser utilizados como elastómeros termoplásticos.	Si tienen una cadena principal flexible pueden ser utilizados como plásticos de alto impacto.

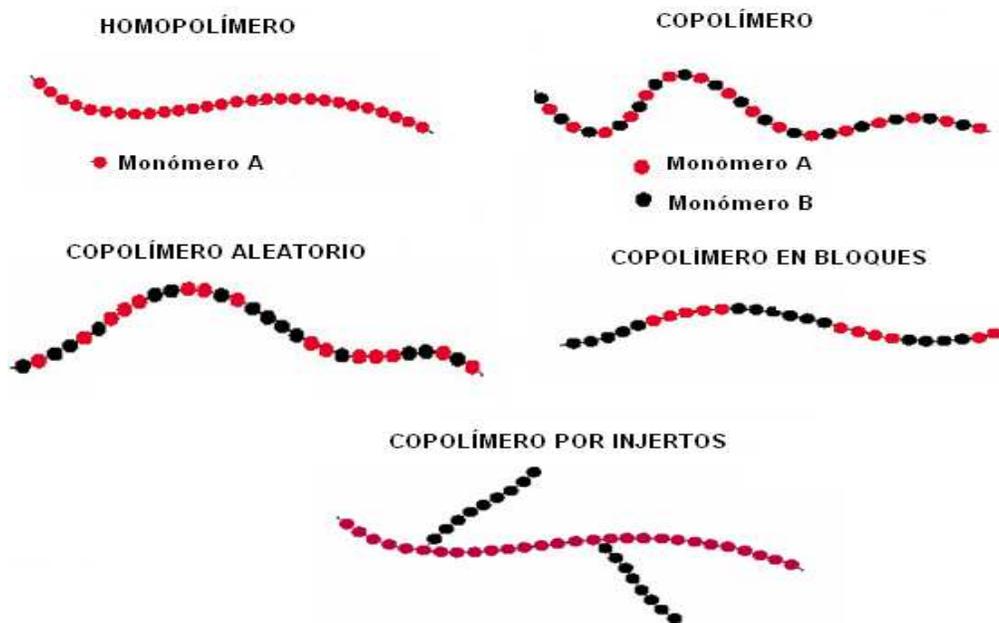


Figura 2. Representación del homopolímero y los diferentes tipos de copolímeros.

Algunos polímeros se conocen desde tiempos remotos, en la antigüedad la gran mayoría de ellos fueron de origen natural, sin embargo a principios del siglo XX el hombre se encargó de sintetizar polímeros artificiales.

Los polímeros son muy importantes para la vida cotidiana, actualmente son quizá uno de los materiales más utilizados en el mundo, el interés de la humanidad en ellos ha conllevado a la construcción de un sinnúmero de dispositivos, objetos y herramientas que han permitido el desarrollo tecnológico de los últimos años.

Este tipo de materiales los encontramos en prácticamente todos los ámbitos, desde nuestro propio cuerpo en uñas, cabello, músculos, tendones, la ropa que vestimos como telas de nylon, algodón, lana, zapatos, hasta aplicaciones tan sofisticadas como computadoras, partes de cohetes espaciales y trajes termo resistentes.

En nuestra vida diaria es común escuchar nombres como “plásticos”, “resinas”, “elastómeros” y “hules”, todos ellos son polímeros formados a partir de diferentes monómeros. La palabra plástico se refiere a un material que es obtenido por polimerización y tiene propiedades únicas de elasticidad y flexibilidad que les permiten deformarse hasta conseguir la forma deseada por medio de extrusión, moldeo o hilado. Los plásticos se caracterizan por una alta relación resistencia/densidad, y poseen excelentes propiedades para el aislamiento térmico y eléctrico, además de una buena resistencia a los ácidos, bases y disolventes, ejemplos de materiales comerciales son el PET (polietilentereftalato), PE (polietileno), PVC (policloruro de vinilo), PS (poliestireno), etcétera.

El término resina se utiliza para designar cualquier material polimérico puro, esto es, sin aditivos o cargas. Las resinas son productos sólidos que en un principio fueron líquidos, ejemplos comunes de resinas son el poliéster, poliuretano, resinas epoxi, acrílicos y bálsamos.

Los elastómeros son aquellos polímeros que poseen un elevado grado de elasticidad y pueden alargarse de un 25% hasta prácticamente un 700%. Se usan principalmente para cierres herméticos, adhesivos y partes flexibles.

Finalmente, el hule también conocido como caucho es un polímero que puede ser sintético o natural y se caracteriza por su elasticidad, resistencia eléctrica y repelencia al agua. El monómero del hule es el isopreno, también conocido como 2-metilbutadieno. El caucho puro es un sólido duro y transparente. De 0 a 10 °C es frágil y opaco, y por encima de 20 °C se vuelve blando, flexible y translúcido. El caucho no tratado tiene pocas aplicaciones, se usa en cementos, cintas aislantes y adhesivas y como aislante en zapatos. Sin embargo, el caucho puede ser vulcanizado adquiriendo una elevada resistencia a la abrasión, por lo que es utilizado en los neumáticos de los automóviles, en las cintas transportadoras para fabricar carcasas de equipos de bombeo y tuberías utilizadas para perforaciones con lodos abrasivos.

Aunque existen diferentes formas de clasificar un polímero, podemos decir que a grandes rasgos estos se pueden clasificar de la siguiente manera:

- 1) *Por su origen.*
- 2) *Por la relación producción/costo.⁽⁹⁾*

1) Origen

En esta clasificación los polímeros pueden subdividirse en:

- a. Naturales.
- b. Sintéticos
- c. Artificiales o semisintéticos

Los polímeros naturales son aquellos que están presentes en la naturaleza sin que el hombre haya participado directamente en su preparación, los encontramos como diferentes sustancias en los reinos animal, vegetal y mineral.

Proteínas, polisacáridos, el ADN, ARN y algunos lípidos, de origen animal; almidón, celulosa, algodón, seda de origen vegetal y el grafito de origen mineral son algunos ejemplos de polímeros naturales.

La celulosa, que es el componente principal de la pared de todas las células vegetales es un homopolímero natural cuyo monómero es la glucosa (**Figura 3a**).

Otro polímero importante de origen animal es la queratina, una proteína compleja de estructura fibrosa y muy resistente que se encuentra en la mayor parte del material contenido en las células que forman la epidermis de la piel, así como las del pelo, las uñas, escamas, plumas, picos, cuernos y pezuñas de los animales (**Figura 3b**).

Mientras que el grafito, un alótropo del carbono, es un polímero con una estructura laminar plana, (**Figura 3c**) que forma capas, las cuales pueden separarse o deslizarse una sobre otra, lo que da al grafito la característica de ser buen lubricante, así como un buen conductor de la corriente eléctrica en la dirección de las capas (es resistente al paso de la corriente eléctrica en dirección perpendicular a las mismas) y es utilizado entre otras cosas para construir crisoles que soporten altas temperaturas, en electrodos para la industria electroquímica donde se despiden gases corrosivos y en la industria lapicera.

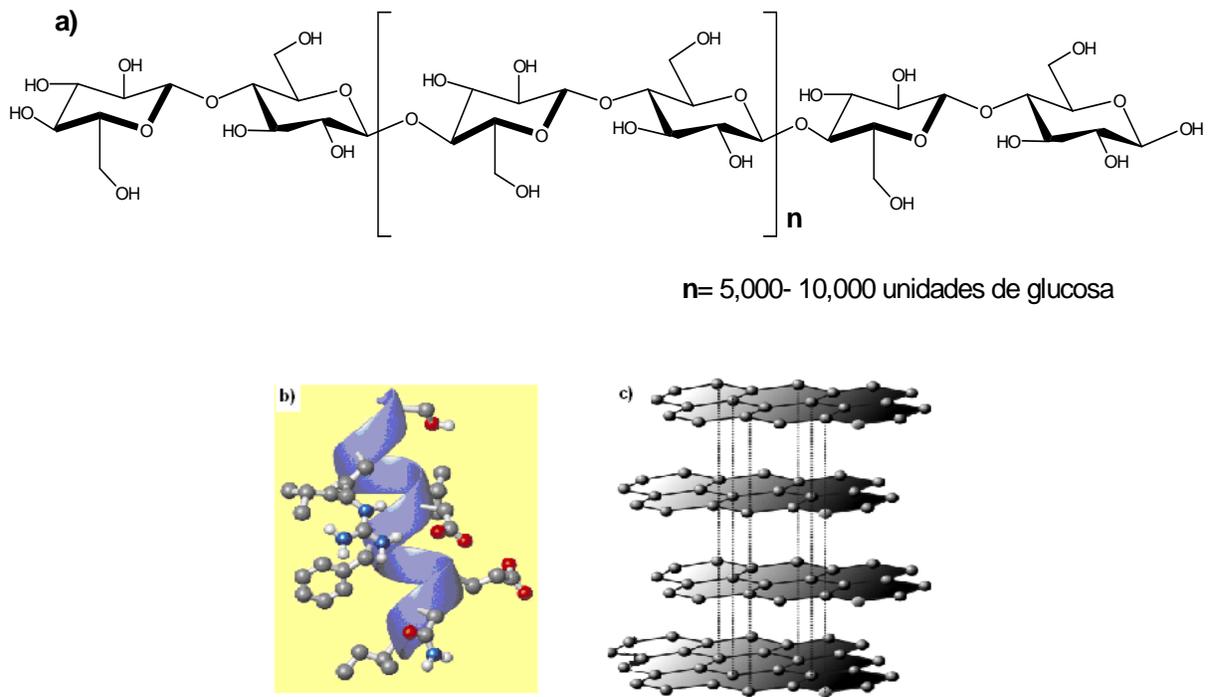


Figura 3. Estructuras de algunos polímeros naturales. a) celulosa, b) α -queratina y c) grafito

Dentro de los polímeros sintéticos se encuentran los productos derivados del petróleo que han sido modificados o tratados por la acción del hombre, por ejemplo: el polietileno (PE), utilizado en botellas y envases para almacenamiento de alimentos líquidos, recubrimiento de cables de alta tensión, contenedores de agua e incluso en la construcción de prótesis; el policloruro de vinilo (PVC), es utilizado debido a su rigidez en la fabricación de tuberías, láminas y recubrimientos de suelos, así como para envases de alimentos, aceites y artículos impermeables; el poliestireno (PS), se puede encontrar en vasos desechables, envolturas de algunos alimentos, lámparas, tapones, equipo de refrigeración y por supuesto como espumas aislantes; y el nylon, el cual se fabrica generalmente polimerizando ácido adípico y hexametildiamina, es utilizado en la fabricación de ropa, medias, blusas, camisas, así como paracaídas, redes contra mosquitos, cerdas para cepillos, cuerdas para raquetas de tenis, sogas, redes de pesca e impermeables,

ya que no deja pasar el agua además de ser un material fácilmente secable. La estructura de algunos polímeros sintéticos se muestra en la **Figura 4**.

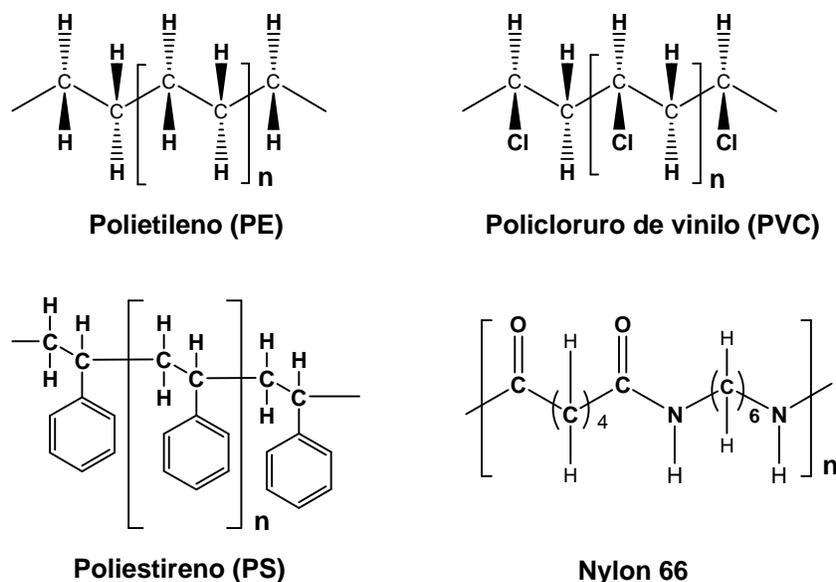


Figura 4. Estructuras de algunos polímeros sintéticos de interés industrial.

En general, los polímeros sintéticos ofrecen mayores ventajas sobre los materiales naturales ya que pueden ser diseñados según las propiedades requeridas. Además, éstas pueden ser estimadas o predecirse teóricamente.

Los polímeros artificiales son el resultado de modificaciones mediante procesos químicos de algunos polímeros naturales, por ejemplo: la ebonita y la nitrocelulosa, ésta última se refiere a una serie de compuestos inflamables y explosivos preparados a partir de una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico con celulosa.

2) Relación producción/costo

Además de la anterior clasificación descrita anteriormente, existe una más que se basa en la relación “volumen de producción/costo”. En este orden de ideas se pueden distinguir tres grandes grupos:

- a) Polímeros de gran tonelaje (commodities): Son aquellos polímeros de gran volumen de consumo y de precio bajo, los principales son el PE, PP, PS y PVC.

- b) Polímeros de ingeniería: Son materiales procesables que pueden ser transformados en productos de dimensiones precisas y estables, no pierden sus propiedades mecánicas aun a temperaturas superiores a los 100°C, resistencia a la tensión por arriba de las 3950 atm y con una relación bajo volumen de producción/alto costo, que los diferencia de los de alto volumen/bajo costo, correspondiente a los polímeros de gran tonelaje.

Se consideran polímeros de ingeniería a los poliacetales, poliamidas, **policarbonatos**, poliésteres y polióxido de fenileno. Estos materiales compiten, en el mercado con otros polímeros, así como con materiales no poliméricos que exhiben propiedades similares, principalmente con metales como el aluminio, acero, cobre, hierro, magnesio, zinc y latón. Los principales usos de estos materiales se localizan en las áreas de electricidad, electrónica, transporte y maquinaria industrial.

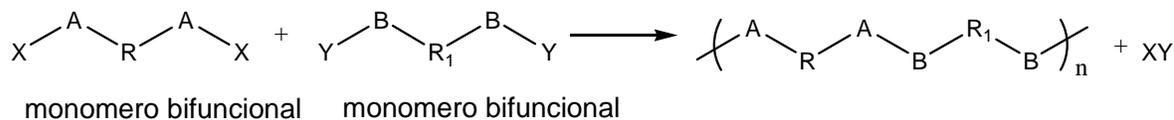
- c) Polímeros de especialidad: Son polímeros de ingeniería con propiedades especiales de superficie, optoelectrónicas y conductividad eléctrica que tienen una relación producción/alto costo superior a la de los plásticos de ingeniería anteriormente mencionados.⁽⁹⁾

I.1.1. Monómeros.

Los monómeros son moléculas que pueden sufrir la reacción de polimerización y son la parte esencial de la estructura de un polímero, oligómero o copolímero.

El proceso químico mediante el cual, por la aplicación de calor, energía mecánica, y/o radiación, reaccionan varias moléculas de un monómero para formar cadenas de múltiples eslabones, con propiedades distintas a las moléculas de partida se le conoce como reacción de polimerización.^(10,11)

Los monómeros utilizados en la polimerización por pasos o etapas son básicamente los mismos que se utilizan en reacciones de condensación clásica en química orgánica, que dan como resultado ésteres, amidas, iminas, carbonatos, etc. La diferencia principal es que los reactivos utilizados (monómeros) para la polimerización son bifuncionales, es decir, tienen dos centros reactivos o más, en lugar de uno (**Figura 5**). La unidad repetitiva de los polímeros obtenidos por una reacción por etapas del tipo policondensación, tiene menor número de átomos que en los monómeros, esto es debido a la formación de productos secundarios durante el proceso de polimerización.



Donde:

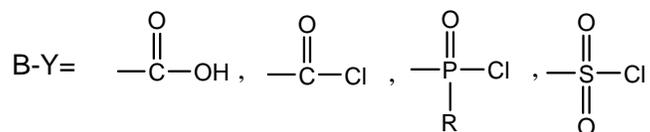
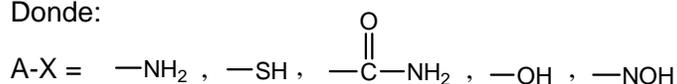


Figura 5. Reacción de polimerización con monómeros bifuncionales.

Algunos monómeros comúnmente utilizados en la polimerización por etapas se muestran en la **tabla 2**.

Tabla 2. Estructuras de algunos polímeros de policondensación sintéticos.⁽⁸⁾

Monómeros	Unidad repetitiva	Tipo (nombre común)
$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} + \text{HO}-\text{R}_1-\text{OH}$	$\left[\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	Policarbonatos
$\text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2 + \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2 + \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	$\left[\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{R}_1 \right]_n$	Poliamidas (Nylon)
$\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH} + \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ $\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH} + \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	$\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_1 \right]_n$	Poliéster
$\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH}$ $+$ $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$\left[\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{R}_2-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	Poliuretano

Por otro lado los monómeros utilizados en la polimerización por radicales libres tienen la característica de poseer dobles enlaces, los cuales pueden polimerizar vía radicales libres, por polimerización aniónica o catiónica. Algunos monómeros con insaturaciones se muestran en la **tabla 3**.

Tabla 3. Estructuras de algunos polímeros obtenidos vía radicales libres.⁽⁸⁾

Monómero	Unidad repetitiva	Tipo (nombre común)
<p>Etileno</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	Polietileno (PE)
<p>Propileno</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Polipropileno (PP)
<p>Cloruro de vinilo</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Poli (cloruro de vinilo) (PVC)
<p>Acrilonitrilo</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CN} \end{array} \right]_n$	Poliacrilonitrilo (PAN)

Capítulo II. Antecedentes

II.1. Síntesis de Policarbonatos.

Los policarbonatos pueden ser obtenidos por diferentes reacciones de polimerización, sin embargo las más comunes son: ^(12,13)

- a) Polimerización por condensación (Schotten-Baumann y transesterificación).
- b) Polimerización vía radicales libres.

a) Polimerización por condensación.

Los términos polímeros de condensación y de adición fueron sugeridos por primera vez por Carothers, basándose en sí la unidad repetitiva del polímero contiene los mismos átomos que el monómero o no.

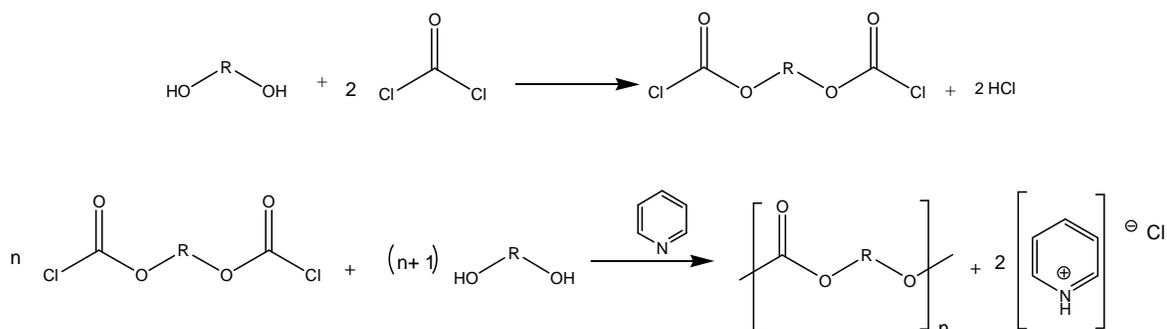
En la reacción de polimerización por condensación la unidad repetitiva del polímero no contiene los mismos átomos que el monómero. La policondensación consiste en la unión de moléculas polifuncionales por reacciones comunes de esterificación o amidación, principalmente. Se efectúan con la eliminación de una molécula de bajo peso molecular como por ejemplo agua, un hidrácido, amoníaco u otro compuesto.

Las reacciones de policondensación se producen, por simple calentamiento o por la acción de los mismos reactivos empleados para reacciones análogas entre moléculas monofuncionales. Consisten en una serie de reacciones entre una cadena en crecimiento y una molécula pequeña, o entre dos cadenas en crecimiento.

Las reacciones de polimerización por condensación más comunes para obtener PC son por la reacción de Schotten-Baumann y transesterificación.

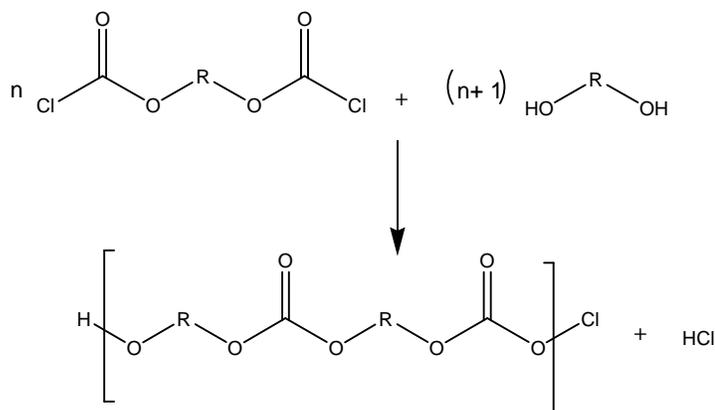
La reacción de Schotten-Baumann, consiste en la esterificación de un glicol (alquílico o aromático) con fosgeno o un glicol (alquílico o aromático) con biscloroformiato. Por ejemplo, los compuestos hidroxilados reaccionan con fosgeno para formar policarbonatos de alto peso molecular (**Esquema 1**), la conversión toma lugar rápidamente con rendimientos altos a cualquier temperatura. Sin embargo, es una ruta riesgosa, debido a la necesidad de utilizar fosgeno.

La piridina es importante en esta ruta sintética, debido a que forma clorhidrato de piridina, neutralizando así el ácido clorhídrico formado en la reacción.⁽¹²⁾



Esquema 1. Reacción de Schotten-Baumann, para obtener policarbonatos de alto peso molecular.

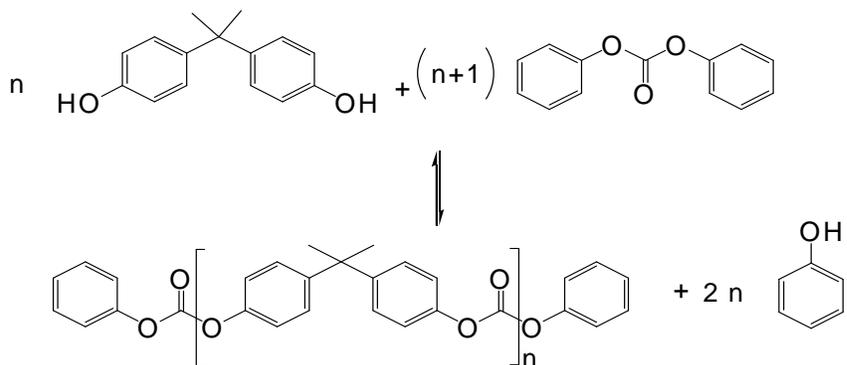
La formación de policarbonatos a partir de un glicol con biscloroformiato es relativamente más lenta y se da a temperaturas arriba de 50°C (**Esquema 2**).



Esquema 2. Formación de policarbonatos a partir de un glicol con biscloroformiato

El otro método para la preparación de policarbonatos por condensación, es la transesterificación de diésteres con dioles.

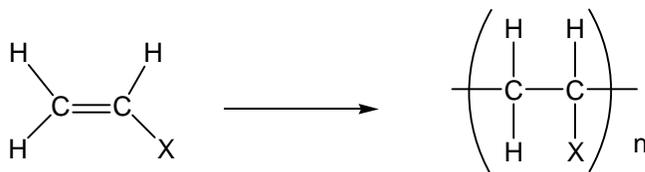
Esta síntesis se lleva a cabo en presencia de catalizadores alcalinos a temperaturas entre 120 y 220°C.⁽¹⁴⁾ Este método es muy útil para la preparación de policarbonatos alifáticos de alto peso molecular y tiene la ventaja de no formar sales como subproductos. En el caso de los policarbonatos aromáticos, la transesterificación de compuestos hidroxilados aromáticos con dialquil carbonatos es relativamente lenta aún a temperaturas cercanas a 200°C y en presencia de fuertes catalizadores alcalinos (**Esquema 3**).



Esquema 3. Transesterificación de diésteres de ácidos con compuestos dihidroxi.

b) Polimerización por adición

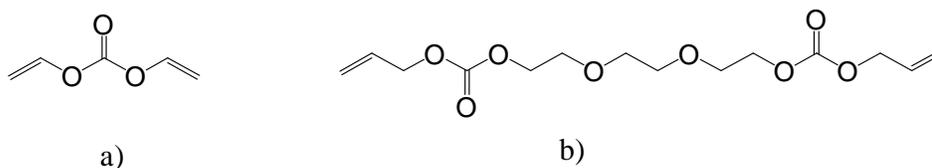
En un polímero de adición la unidad repetitiva conserva el mismo número de átomos que el monómero.



Una polimerización por radicales es una reacción que como su nombre lo indica, se inicia por radicales libres.

La obtención de PC por adición comúnmente utilizada es vía radicales libres. Se puede realizar partiendo de diferentes tipos de monómeros conteniendo uno o más dobles enlaces, además del grupo carbonato.⁽¹⁵⁻¹⁸⁾

Los monómeros pueden ser vinílicos, por ejemplo el divinilcarbonato (**Esquema 4a**), también pueden ser dialílicos como por ejemplo el dialilcarbonato de dietilenglicol (**Esquema 4b**).

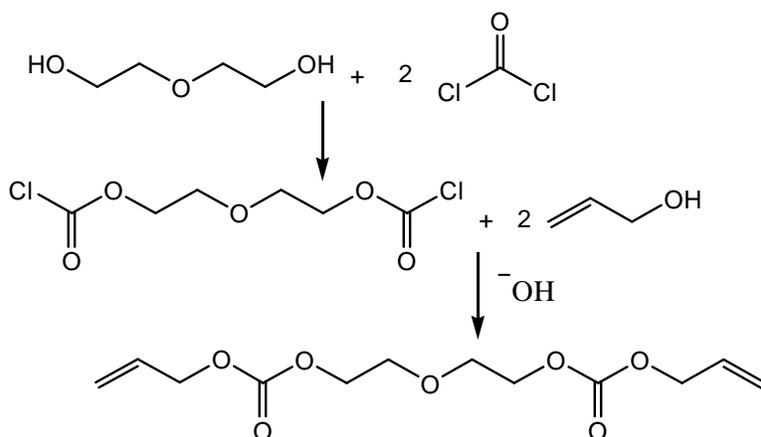


Esquema 4. Monómeros divinilcarbonato (a) y dialilcarbonato (b).

II.2. Monómeros alílcarbonatos.

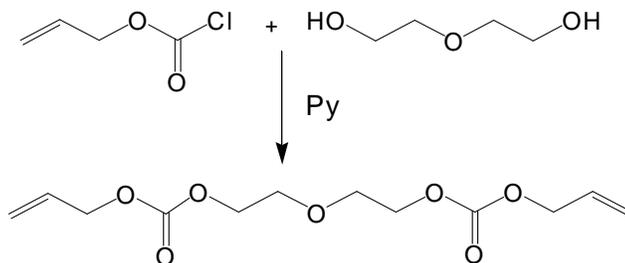
Los monómeros alílcarbonatos son de gran interés en la síntesis de policarbonatos. A partir de ellos se obtienen polímeros de ingeniería del tipo tridimensional o lineal, que se utilizan para fines específicos. Los compuestos alílc o 2-propenil comprenden un gran número de compuestos orgánicos con insaturaciones terminales. Algunos de ellos son de suma importancia, por ejemplo el dialílcarbonato CR-39 forma plásticos con aplicaciones en óptica, los dialiftálicos se utilizan en moldes resistentes al calor, el trialilcianurato a bajas concentraciones se utiliza como agente entrecruzante en una amplia variedad de plásticos.⁽¹⁹⁾

Existen varios métodos para la preparación de monómeros dialílcarbonatos. La reacción de un glicol y fosgeno produce un biscloroformiato y éste con un alcohol alílico en presencia de un álcali como el hidróxido de sodio, es una de las rutas más estudiadas para obtener monómeros dialílcarbonatos (**Esquema 5**).⁽²⁰⁻²¹⁾



Esquema 5. Reacción para la obtención de monómeros dialílcarbonatos.

Otro método para preparar dialílcarbonatos es por medio de la síntesis de un glicol y alilcloroformiato (**Esquema 6**), en presencia de una base (por ejemplo piridina).



Esquema 6. Preparación de dialílcarbonatos utilizando alilcloroformiato y un glicol.

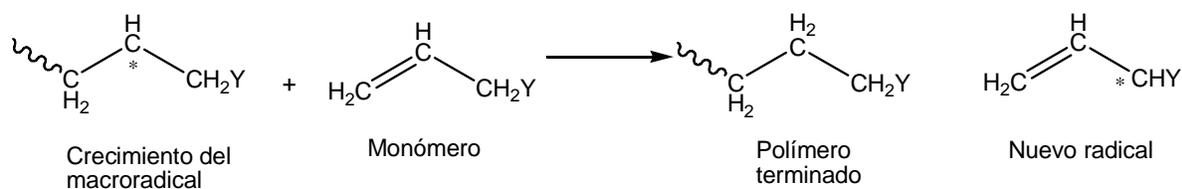
Los monómeros alílcarbonato, glicoles y ácidos dicarboxílicos son compuestos de interés para la obtención de PC. Es importante resaltar que son pocos los monómeros alílcarbonato y vinílcarbonato comerciales. Esto se debe en parte a que la síntesis tradicional de monómeros con el grupo carbonato, requiere de compuestos intermediarios estratégicos como el fosgeno.

Se ha reportado que los monómeros alílicos son menos reactivos que los vinílicos. Para polimerizar los monómeros alílcarbonatos térmicamente se utilizan generalmente, iniciadores tipo peróxidos como los peroxidicarbonatos en cantidades poco usuales (3-5%).^(22,23) A manera de comparación señalaremos que los vinílicos utilizan concentraciones menores al 1%.

Los monómeros alílcarbonatos son solubles en solventes comunes, tales como: THF, cloruro de metileno, cloroformo, metanol, etanol, acetona etc., pero insolubles en agua.

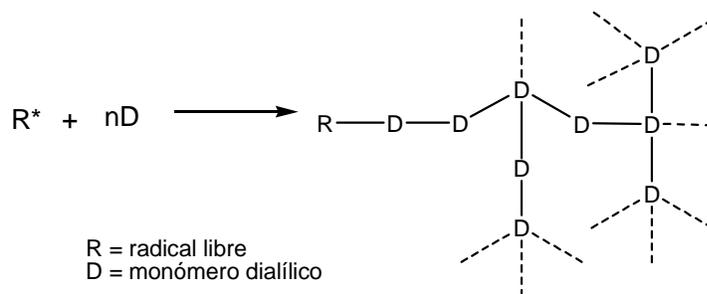
Se ha reportado que los monómeros monoalílicos no forman homopolímeros de alto peso molecular vía radicales libres, debido a la baja activación del doble

enlace, por la alta reactividad del átomo de hidrógeno unido al tercer carbono, el cual termina el crecimiento de la cadena como se muestra en el **Esquema 7**.⁽²²⁾



Esquema 7. Crecimiento del monómero vía radicales libres.

Sin embargo, los monómeros alílicos bifuncionales polimerizan vía radicales libres formando redes tridimensionales que pueden presentarse de la siguiente manera (**Esquema 8**).



Esquema 8. Red tridimensional formada por monómeros alílicos bifuncionales.

La reactividad de los monómeros alílcarbonato aumenta con el incremento de los grupos alilo dentro de su estructura, es decir los trialílcarbonatos son más reactivos que los dialílcarbonatos y estos a su vez más reactivos que los monoalílcarbonatos.⁽²⁴⁾

La reacción de polimerización vía radicales libres de alílcarbonatos, puede llevarse a cabo térmicamente, por radiación gamma (en este caso puede ser con o sin iniciador) o radiación UV.⁽²⁵⁾

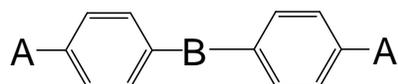
II.3. Cristales líquidos.

Generalmente la materia sufre simples transiciones de fase, sin embargo existen materiales orgánicos que exhiben más de una simple transición de fase al pasar de sólido a líquido, dichos materiales involucran fases intermedias conocidas como “mesofases”. A estos compuestos se les conoce como Cristales Líquidos (CL), ya que presentan propiedades tanto de materiales líquidos como de cristales.

Hasta ahora no existe una predicción exacta de cuales moléculas o compuestos se comporten como cristales líquidos. Sin embargo los CL poseen algunas características comunes, como poseer dentro de su estructura moléculas semejantes a columnas o varillas que le dan rigidez y largas cadenas hidrocarbonadas que le dan flexibilidad. Sin embargo la característica más distinguible de los CL es la tendencia de las moléculas a orientarse a un eje común llamado director. El orden de orientación de las moléculas se encuentra intermedio entre las fases sólida y líquida, lo que da origen al término mesógeno, usado como sinónimo de CL.⁽²⁵⁾

Existe una gran variedad de CL los cuales pueden clasificarse en dos principales categorías: liotrópicos y termotrópicos. Estos dos tipos de CL son distinguidos por el mecanismo de transición que siguen para su organización en mesofases. Los CL liotrópicos se forman por la influencia de un solvente y su concentración. Por otro lado los termotrópicos son definidos como aquellos que sufren transiciones a CL inducidos térmicamente, por un cambio en la temperatura.

La mayoría de los compuestos que son cristales líquidos poseen una unión central y grupos terminales, como los mostrados en la **Figura 6**.



A= Grupo terminal B= Grupo central

Figura 6. Estructura general de un cristal líquido.

Los grupos centrales más comunes se muestran a continuación en la **Figura 7.** ⁽²⁶⁾

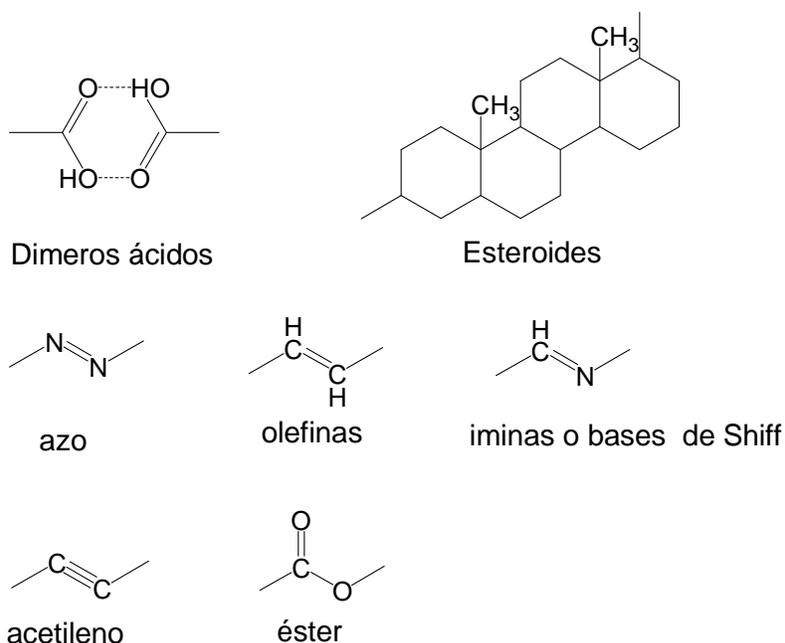


Figura 7. Grupos centrales más comunes en cristales líquidos.

Los grupos terminales varían ampliamente en su naturaleza química. En el presente trabajo se introdujeron grupos imina centrales dentro de los compuestos alilcarbonatos, debido a que las iminas o bases de Schiff, han sido ampliamente estudiadas y reportadas como cristales líquidos de alto y de bajo peso molecular. ⁽²⁷⁻³⁰⁾

Sin embargo, el hecho de que las moléculas contengan uno o más de los grupos arriba indicados no asegura que la molécula se comporte como un cristal líquido.

Por otro lado, los CL también pueden clasificarse en función de su peso molecular como de bajo peso molecular y de alto peso molecular (cristales líquidos poliméricos).⁽³¹⁾

II.3.1. Características estructurales de los CL poliméricos.

El arreglo de los grupos mesógenos juega un papel importante en el tipo de CL polimérico formado. El arreglo puede ser de dos formas: ⁽²⁷⁾

a) Por la unión adecuada de monómeros mesogénicos dentro de la cadena polimérica principal. Las uniones entre el grupo mesógeno y la cadena polimérica pueden ser directas, dando origen a cadenas poliméricas rígidas o bien utilizando uniones flexibles obteniendo una cadena polimérica alternada de segmentos rígidos y flexibles.

b) CL con grupos mesógenos laterales en la cadena (o grupos pendientes). Como en el caso anterior los grupos mesógenos pueden estar unidos directamente a la cadena o utilizando cadenas flexibles. Las cadenas flexibles utilizadas para unir al grupo mesógeno a la cadena polimérica se le conoce como espaciador.

Capítulo III. Desarrollo experimental

III.1. Equipo.

1. Los espectros de RMN se realizaron en un espectrómetro JEOL Eclipse +400 y en un RMN multinuclear Varian Mercury de 300 MHz, utilizando como disolvente cloroformo (CDCl_3) o dimetilsulfóxido (DMSO-d_6) deuterados, a 400 MHz y 300 MHz respectivamente para ^1H y a 100 MHz para ^{13}C , usando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm. Las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hertz (Hz). La multiplicidad de las señales en los diferentes espectros de ^1H se abrevia como s: señal simple, d: señal doble, t: señal triple y m: señal múltiple.

2. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR System 2000, preparando pastillas de KBr.

3. Las temperaturas de fusión fueron determinadas en un fusiometro SEV, usando la escala de grados Celsius (0-350°C).

4. Las mediciones del comportamiento térmico se realizaron en un analizador Termogravimétrico (TGA) Mettler-Toledo (modelo 851) y en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler-Toledo (modelo 822). Las mediciones fueron realizadas desde temperatura ambiente hasta 550°C, a una razón de calentamiento de 10°C/min, usando atmósfera de nitrógeno.

5. Los estudios de análisis elemental fueron realizados en un analizador C, H, N Perkin Elmer (modelo 2499 C, H, N, Serie II) usando un estándar de acetanilida como referencia.

6. La cromatografía en capa fina se desarrolló en cromatoplasmas de alúmina marca Alugram® S.I G/ UV₂₅₄ utilizando luz UV como agente revelador.

7. Las transiciones térmicas y las texturas anisotrópicas de los compuestos fueron observadas en un microscopio de polarización Marca Olympus, modelo BX41TF equipado con una platina de calentamiento Marca Linkam Scientific Instruments, modelo THNS600.

III.2. Reactivos y disolventes.

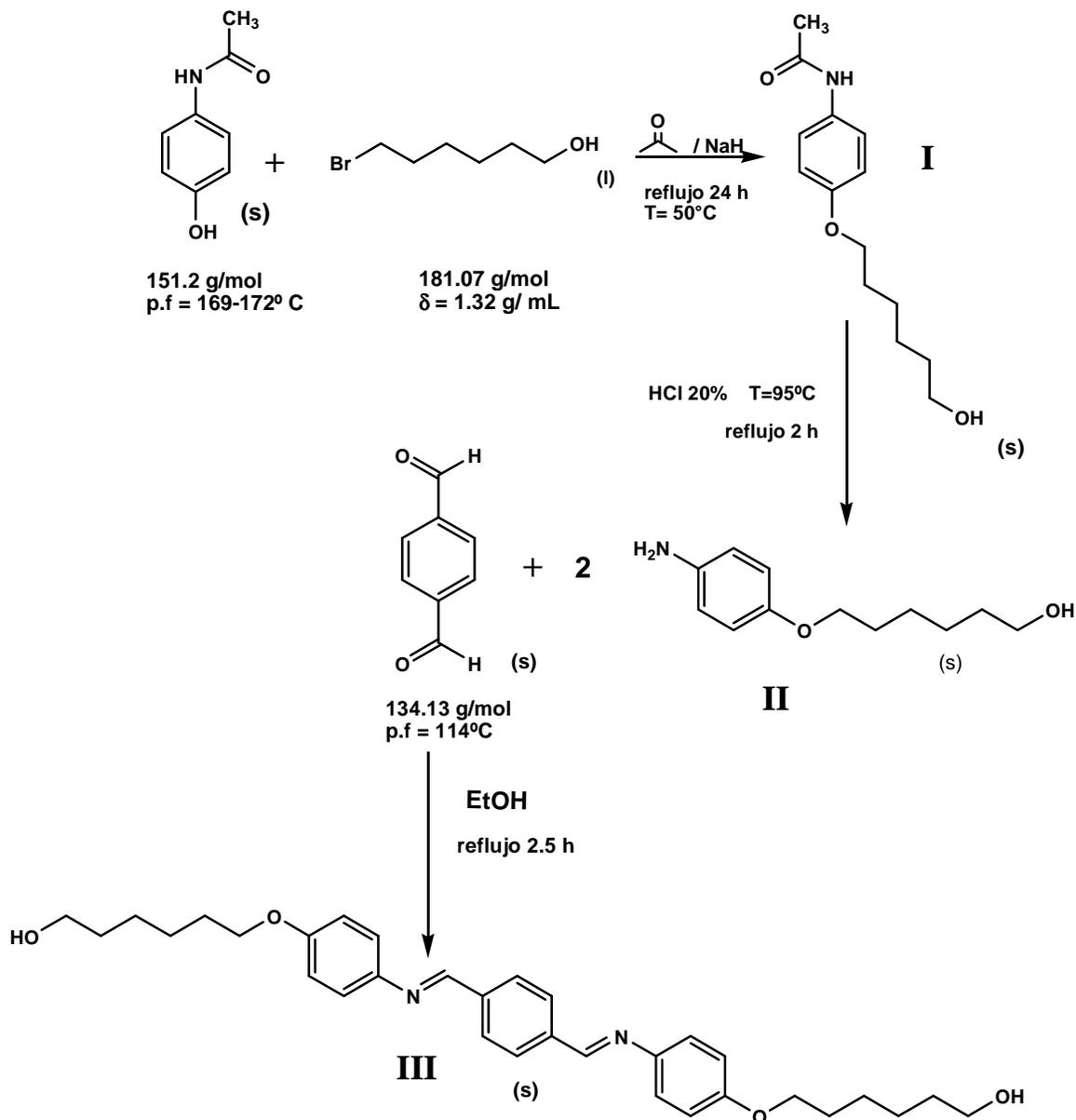
Todos los reactivos para las síntesis fueron grado reactivo y utilizados directamente de su empaque (**Tabla 4**). Los disolventes se purificaron y secaron de acuerdo con las técnicas de la literatura.⁽³²⁻³⁴⁾

Tabla 4. Reactivos utilizados en las síntesis.

Reactivo o disolvente	Temperatura de Fusión (°C)	Temperatura de Ebullición (°C)	% de Pureza	Marca
4-aminofenol	188-190	-	98	Aldrich
6-bromo-1-hexanol	-	104-106	98	Aldrich
Tereftaldehído	114	-	98	Aldrich
K ₂ CO ₃	-	-	98	J.T. Backer
NaOH	-	-	98	J.T. Backer
HCl	-	-	38	Reasol
Alilcloroformiato	-	109-110	97	Aldrich
Piridina	-	115	99	Aldrich
4-acetamidofenol	169-172	-	99	Aldrich
Etanol	-	78	98	Aldrich
CHCl ₃	-	61	98	Aldrich
CH ₂ Cl ₂	-	41	98	Aldrich
Acetona	-	56	98	Aldrich
NaH	800	-	99	Aldrich
CDCl ₃	-	-	99	Aldrich
DMSO-d ₆	-	-	99	Aldrich
Alúmina	-	-	99	Aldrich

III.3. Síntesis del 6-((E)-4-(4-hexiloxibencilidenamino)fenoxi)(bencilidenamino)fenoxi)-1-hexanol (III).

Para obtener el compuesto bifuncional (III), primero fue necesario sintetizar dos compuestos intermediarios (I y II). En el **Esquema 9** se muestra la ruta de síntesis que se siguió.



Esquema 9. Ruta de síntesis del compuesto 6-((E)-4-(4-hexiloxibencilidenamino)fenoxi)(bencilidenamino)fenoxi)-1-hexanol (III).

A continuación se describe la ruta de síntesis del compuesto III.

Síntesis del *N*-(4-(6-hidroxihexiloxi)fenil) acetamida (I).

El compuesto *N*-(4-(6-hidroxihexiloxi)fenil)acetamida (I) se obtuvo mediante una reacción de eterificación entre el 4-acetamidofenol y el 6-bromo-1-hexanol en relación estequiométrica 1:1. En un matraz de dos bocas de 100 mL provisto de un refrigerante y un agitador magnético se colocaron 50 mL de acetona bi-destilada, posteriormente se adicionaron 2.75 g (18.2 mmol) de 4-acetamidofenol, a esta solución se le adicionó lentamente 0.87 g (36.25 mmol) de hidruro de sodio en relación estequiométrica 1:2 respectivamente, se dejó agitando durante 1 h a 50°C y con reflujo constante. Después se adicionaron lentamente 2 mL (15.03 mmol) de 6-bromo-1-hexanol; la reacción se dejó con reflujo y agitación durante 24 h. Al término de la reacción, se observó una solución de color amarillo con un sólido de color beige, el cual se filtró a vacío. La solución de color amarilla se concentró y se obtuvo un líquido viscoso de color naranja. El líquido naranja se trató con acetona fría, hasta obtener un precipitado beige; en ambos casos se obtuvo el compuesto esperado *N*-(4-(6-hidroxihexiloxi)fenil) acetamida (I) con un rendimiento del 91%.

RMN-¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 9.75 (s, 1H, -NH-), 7.44 (d, 2H, *J*= 6.8 Hz, Ar), 6.82 (d, 2H, *J*= 6.8 Hz, Ar), 3.87 (t, 2H, *J*= 6.4 Hz, -CH₂-O), 3.37 (t, 2H, -CH₂-OH), 1.98 (s, 3H, CH₃-), 1.66 (m, 2H, -CH₂-), 1.41 (m, 6H, -CH₂-).

RMN-¹³C (DMSO- d₆, 100 MHz) δ (ppm): 168.39 (C-NH), 155.11 (Ar), 133.10 (Ar), 121.17 (Ar), 115.00 (Ar), 68.15 (-CH₂-O, éter), 61.33 (-CH₂-OH), 33.18 (-CH₂), 29.50 (-CH₂-), 26.15 (-CH₂-), 25.98 (-CH₂-), 24.46 (-CH₃).

IR (KBr) cm⁻¹: 3440 ν_{N-H} de amida; 3240 ν_{-OH}; 1661 ν_{C=O} de amida, 1612 ν_{C=C} Aromático, 1410 δ_{N-H} de amida; 1271 ν_{C-N} de amida; 1245 ν_{asimétrica C-O-C}; 1062 ν_{simétrica C-O-C}.

Análisis elemental C₁₄H₂₁O₃N (calculado) experimental: %C (66.95) 66.46; % H (8.62) 8.36; % N (5.57) 5.36.

Síntesis del compuesto 6-(4-aminofenoxi)-1-hexanol (II).

El compuesto 6-(4-aminofenoxi)-1-hexanol (**II**) se obtuvo de la hidrólisis ácida del compuesto *N*-(4-(6-hidroxihexiloxi)fenil)acetamida (**I**). En un matraz de 250 mL de una boca provisto de un refrigerante, se llevó a cabo la hidrólisis del compuesto (**I**), disolviendo 2.0 g (7.96 mmol) de compuesto en 150 mL de solución de ácido clorhídrico al 20%. La reacción se mantuvo con reflujo y agitación magnética a una temperatura de 95°C durante 2 h. Posteriormente la solución se dejó enfriar y se neutralizó el ácido remanente con 7.67 g (191.75 mmol) de hidróxido de sodio (NaOH) hasta un pH de 7.0, la mezcla de reacción cambio de color amarillo a café, con la formación de un sólido café oscuro. La mezcla se filtró a vacío, a la solución obtenida se le realizaron 3 extracciones con diclorometano (CH₂Cl₂). Después, la fase orgánica se concentró y se obtuvo un sólido de color café correspondiente al compuesto esperado 6-(4-aminofenoxi)-1-hexanol (**II**) con un rendimiento del 64%.

RMN-¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 6.74 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz, Ar), 6.64 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz, Ar), 3.89 (t, 2H, *J*= 6.8 Hz, -CH₂-O), 3.64 (t, 2H, *J*= 6.8 Hz, -CH₂-OH), 2.73 (señal ancha, 3H, -NH₂ y -OH), 1.75 (m, 2H, -CH₂-), 1.56 (m, 2H, -CH₂-), 1.44 (m, 4H, -CH₂-).

RMN-¹³C (DMSO-d₆, 100 MHz) δ (ppm): 152.25 (Ar), 139.78 (Ar), 116.41 (Ar), 115.64 (Ar), 68.52 (-CH₂-O, éter), 62.76 (-CH₂-OH), 32.62 (-CH₂-), 29.32 (-CH₂-), 25.83 (-CH₂-), 25.49 (-CH₂-).

IR (KBr) cm⁻¹: 3440 *v*_{asimétrica} N-H, 3347 *v*_{asimétrica} N-H, 3276 *v* O-H; 1610 *v* C=C Aromático; 1236 *v*_{asimétrica} C-O-C; 1074 *v*_{asimétrica} C-O-C.

Análisis elemental C₁₂H₁₉O₂N (calculado) experimental: %C (68.89) 68.70; % H (9.38) 9.09; % N (6.69) 6.40.

Síntesis del compuesto 6-((E)-4-(4-hexiloxibencilidenamino)fenoxi (bencilidenamino)fenoxi)-1-hexanol (III).

Finalmente, la síntesis del compuesto 6-((E)-4-(4-hexiloxibencilidenamino)fenoxi(benciliden amino)fenoxi) -1- hexanol (III), se llevó a cabo en un matraz de 100 mL de una boca provisto de un refrigerante, se adicionaron 50 mL de EtOH y se disolvieron 0.15 g (1.14 mmol) de tereftaldehído, después se agregaron lentamente 0.50 g (2.39 mmol) del compuesto (II); en relación estequiométrica 1:2, la solución inicialmente tenía un color café oscuro pasando posteriormente a un color amarillo. La reacción se mantuvo a reflujo y agitación magnética por 2 h a 80°C. Al finalizar el tiempo de reacción, se observó una suspensión de color verde. La mezcla resultante fue filtrada a vacío se obtuvo un sólido verde. Para purificar el compuesto (II) se precipitó en etanol para posteriormente centrifugar a 600 rpm durante 1 minuto, éste compuesto se obtuvo con un rendimiento del 91%.

RMN-¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 8.68 (s, 2H, -N=CH-), 8.01 (s, 4H, Ar), 7.31 (d, *J*=8.0 Hz, 4H, Ar), 6.98 (d, *J*=8.0 Hz, 4H, Ar), 4.07 (t, *J*=5.2 Hz, 2H, -OH), 4.00 (t, *J*=5.6 Hz, 4H, -CH₂-O), 3.43 (m, 4H, CH₂-OH), 1.73 (m, 4H, CH₂), 1.45 (m, 12H, -CH₂-).

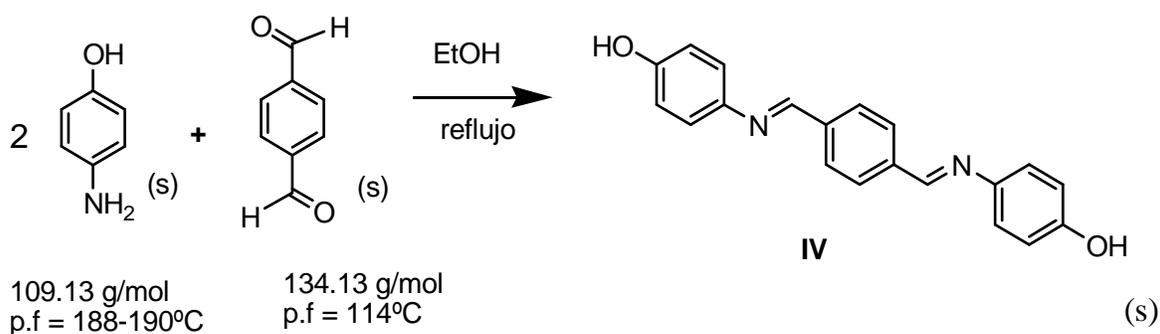
RMN-¹³C (DMSO-d₆, 100 MHz) δ (ppm): 158 (N=CH), 157.98 (Ar), 144.67 (Ar), 139.22 (Ar), 129.28 (Ar), 123.16 (Ar), 115.92 (Ar), 68.68 (-CH₂-O), 61.44 (-CH₂-OH), 33.12 (-CH₂-), 29.46 (-CH₂-), 26.06 (-CH₂-), 25.92 (-CH₂-).

IR (KBr) cm⁻¹: 3240 ν OH; 2995 y 2861 ν C-H; 1618 ν C=N; 1575 ν C=C Aromático; 1245 ν asimétrica C-O-C; 1062 ν simétrica C-O-C.

Análisis elemental $C_{32}H_{40}O_4N_2$ (calculado) experimental: %C (74.90) 74.33; % H (7.75) 7.62; % N (5.29) 5.09.

III.4. Síntesis del compuesto (4*E*)-4-(4-(*E*)-(4-hidroxibencilidenamino)bencilidenamino)fenol (IV).

La síntesis para la obtención del compuesto (IV) se muestra en el Esquema 10.



Esquema 10. Síntesis del compuesto (4*E*)-4-(4-(*E*)-(4-hidroxibencilidenamino)bencilidenamino)fenol (IV).

El compuesto (4*E*)-4-(4-(*E*)-(4-hidroxibencilidenamino)bencilidenamino)fenol (IV) fue obtenido mediante la reacción de condensación de tereftaldehído con 4-aminofenol; en una relación estequiométrica 1:2. En un matraz de 100 mL de dos bocas adaptado a un refrigerante se colocaron 15 mL de etanol (EtOH), y se adicionaron 0.50 g (3.73 mmol) de tereftaldehído, una vez disuelto el tereftaldehído la solución se tornó de color amarillo. A la solución se le adicionó 1.0 g (9.16 mmol) de 4-aminofenol y 35 mL de EtOH. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo, con agitación a 60°C durante 24 h. Después de este tiempo la suspensión resultante se filtró a vacío obteniéndose un sólido de color café y un líquido de color amarillo, el líquido se concentró obteniéndose también un sólido

de color café que en ambos casos correspondió al compuesto esperado **(IV)** con un rendimiento del 96%.

RMN-¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 9.58 (s, 2H, -OH), 8.68 (s, 2H, -CH=N); 8.00 (s, 4H, Ar), 7.26 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar), 6.83 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar).

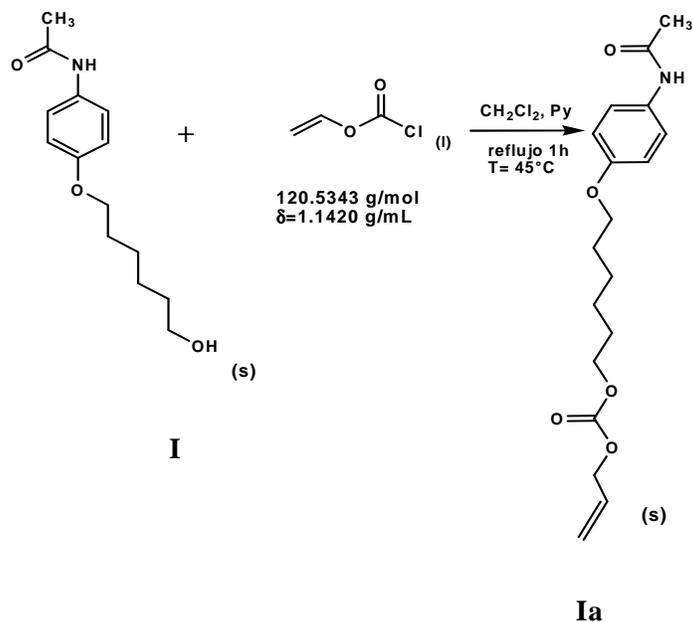
RMN-¹³C (DMSO-d₆, 100 MHz) δ (ppm): 157.28 (-CH=N), 157.04 (Ar), 143.06 (Ar), 139.08 (Ar), 129.25 (Ar), 123.40 (Ar), 116.45 (Ar).

IR (KBr) cm⁻¹: 3423 ν -OH; 1618 ν C=N; 1509 ν C=C Aromático.

Análisis elemental C₂₀H₁₆O₂N₂ (calculado) experimental: %C (75.91) 75.86; % H (5.79) 5.10; %N (8.86) 8.39.

III.5. Síntesis del compuesto *N*-((4-alilcarboniloxi)hexiloxi)fenil acetamida (**Ia**).

La síntesis para la obtención del compuesto *N*-((4-alilcarboniloxi)hexiloxi)fenil acetamida (**Ia**) se muestra en el **Esquema 11**.



Esquema 11. Síntesis del compuesto *N*-((4-alilcarboniloxi)hexiloxi)fenil acetamida (**Ia**).

Para sintetizar el compuesto (**Ia**), se hizo reaccionar el compuesto *N*-(4-(6-hidroxihexiloxi)fenil acetamida (**I**) con el alilcloroformiato en relación estequiométrica 1:1. En un sistema provisto por un matraz de 100 mL de dos bocas y un refrigerante, dentro de un baño de hielo y bajo atmósfera inerte de argón se adicionaron 500 mg (1.99 mmol) del compuesto **I**, en 60 mL de CH_2Cl_2 y 0.16 mL (12.36 mmol) de piridina, la solución se mantuvo en agitación constante y posteriormente se adicionaron 0.2 mL (1.99 mmol) de alilcloroformiato. La solución se mantuvo a reflujo a una temperatura de 45°C por 2 h. Obteniéndose un sólido color beige, que corresponde al producto esperado *N*-((4-alilcarboniloxi)hexiloxi)fenil acetamida (**Ia**) con un rendimiento del 75%.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 7.37 (t, 2H, *J*=8.8, Ar), 7.36.83 (d, 2H, *J*=8.8, Ar), 5.94 (m, 1H, CH=CH₂), 5.26 (m, 2H, C=CH₂-), 4.62 (m, 2H, CH₂-), 4.16 (t, 2H, *J*=6.8, -CH₂-O), 3.92 (t, 2H, *J*=6.4, O-CH₂-), 2.13 (s, 3H, CH₃-), 1.74 (m, 4H, CH₂-), 1.48 (m, 4H, CH₂-).

IR (KBr) cm⁻¹: 3323 v Aromático; 3240 v -OH; 1742 v CO₃; 1656 v C=O de amida; 1618 v C=C; 1406 v CH=CH₂; 1270 v C-O-C.

Análisis elemental C₁₈H₂₅O₅N (calculado) experimental: %C (64.46) 64.00; % H (7.95) 7.51; % N (4.18) 4.00.

III.6. Determinación de la solubilidad de los compuestos sintetizados.

Para determinar la solubilidad de los compuestos se colocó en un tubo de ensayo 2 mg del compuesto y se adicionó 0.5 mL de disolvente, posteriormente se agitó hasta solubilizarlo. Si el producto era insoluble o parcialmente soluble, la mezcla se calentó hasta la temperatura de ebullición del disolvente para determinar si el compuesto era soluble con el aumento de temperatura. Los disolventes utilizados fueron: Hexano, cloroformo, diclorometano, acetato de etilo, acetona, etanol, metanol, dimetilformamida, piridina y agua.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

La discusión de resultados se abordará de acuerdo al desarrollo experimental, es decir, desde la síntesis de los compuestos bencilidenanilínicos y alilcarbonato hasta la determinación de sus propiedades térmicas.

IV.1. Síntesis de los compuestos I, II, III, IV y Ia.

La formación de los compuestos sintetizados fue corroborada por las técnicas espectroscópicas de absorción Infrarroja (IR), Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN-¹H) y Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN-¹³C). La primera nos permite identificar los grupos funcionales de moléculas orgánicas mediante sus bandas de absorción característicos.⁽³⁵⁾ Mientras que un espectro de RMN muestra señales que reflejan las diferencias en el entorno químico de los átomos, y su análisis permite obtener información detallada de la estructura de una molécula.⁽³⁶⁾ Por lo que, las espectroscopías de IR y RMN son excelentes técnicas para verificar la formación de los compuestos de interés.

6-(E) - 4-(4-hexiloxibencilidenamino)fenoxi)(bencilidenamino)fenoxi)- 1 - hexanol (III).

Como se mencionó en la parte experimental, la síntesis del compuesto bifuncional III implicó sintetizar previamente dos compuestos intermediarios (I y II). La principal evidencia de la formación de los compuestos fue la presencia o ausencia de ciertas bandas o señales en sus espectros de IR y RMN.

N-(4-(6-hidroxihexiloxi)fenil) acetamida (I). - En la **Figura 8** se muestra el espectro de IR del compuesto I, y en la **Tabla 5** se muestran los valores de las principales bandas de absorción de infrarrojo (IR) del compuesto I y de las materias primas de las que se obtuvo.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

La principal evidencia de la formación de **I** fue la presencia de las bandas correspondientes a los modos de vibración de elongación asimétrica y simétrica del grupo éter (C-O-C) localizadas a 1245 y 1062 cm^{-1} , respectivamente. Obviamente, dichas bandas de absorción están ausentes en los espectros de IR de las materias primas (4-acetamidofenol y 6-bromo-1-hexanol) debido a que éstas no contienen el grupo funcional éter en su estructura. Además, el compuesto **I** contiene un grupo amida y por lo tanto su espectro muestra las bandas debidas a los modos de vibración de elongación N-H en 3440 cm^{-1} , elongación -OH en 3240 cm^{-1} , elongación C=O (conocido como banda de amida I) en 1661 cm^{-1} , torsión de N-H (banda de amida II) en 1410 cm^{-1} y elongación C-N (banda de amida III) en 1271 cm^{-1} correspondientes al grupo funcional amida secundaria.

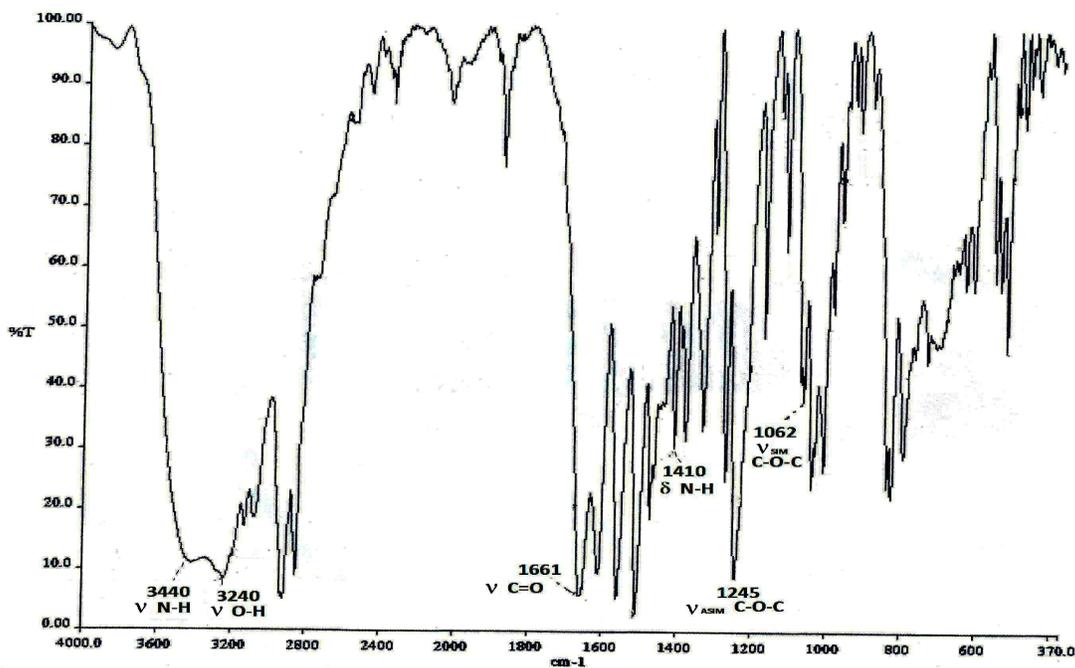


Figura 8. Espectro IR del compuesto **I**.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

Tabla 5. Asignación de las principales bandas de absorción de IR del compuesto I.

Modo de vibración/Grupo funcional	Frecuencia de vibración (cm ⁻¹)		
	4-acetamidofenol	6-bromo-1-hexanol	Compuesto I
vN-H de amida	3320	-----	3440
vO-H de alcohol	3170	3342	3240
vC=C de aromático	1607	-----	1612
vC=O de amida	1662	-----	1661
δN-H de amida	1570	-----	1410
vC-N de amida	1264	-----	1271
v Ar-O-C de éter	-----	-----	1245 y 1062

Notación: v corresponde a un modo de vibración de elongación, δ modo de vibración de torsión y -- --- Modo de vibración ausente en la molécula.

La **Figura 9** muestra el espectro de RMN-¹H del compuesto I en el rango de 0 a 10 ppm. La **Tabla 6** muestra las asignaciones del espectro de RMN-¹H del compuesto I. El espectro presenta 8 señales que en total integran para 20 protones. La señal del protón correspondiente al N-H del grupo amida se observa en 9.75 ppm, en forma de una señal simple que integra para 1 protón. En el intervalo de 7.5 a 6.8 ppm se encuentran las dos señales debidas a los dos distintos tipos de protones aromáticos que posee la molécula, la primera es una señal doble que se encuentra en 7.44 ppm y es asignada a los dos protones aromáticos cercanos al átomo de nitrógeno unido al anillo aromático, mientras que la otra también se observa como una señal doble en 6.82 ppm debida a los dos protones cercanos al átomo de oxígeno. Es importante mencionar que la posición de dichas señales concuerda con la posición reportada para protones de aromáticos.⁽³¹⁾ A campos más altos, se observan las señales correspondientes a los protones de los grupos metileno de la cadena alquílica y del grupo metilo. La señal triple localizada en 3.87 ppm corresponde a los dos protones equivalentes del metileno unido al oxígeno del grupo éter (Ar-O-CH₂), mientras que la señal debida a los protones del metileno unido al oxígeno del grupo hidroxilo (CH₂-OH) se observa en 3.37 ppm. La señal simple que se observa en 1.98 ppm y que integra para 3 protones fue asignada a los protones equivalentes del grupo metilo (-CH₃). La señal en 1.66 ppm corresponde a los protones equivalentes del grupo

Capítulo IV. Resultados y Discusión

metileno unido al metileno del grupo éter. Finalmente, debido a que los protones de los tres metilenos restantes tienen un entorno químico similar sus señales se traslapan observándose prácticamente una sola señal bastante ancha en aproximadamente 1.41 ppm.

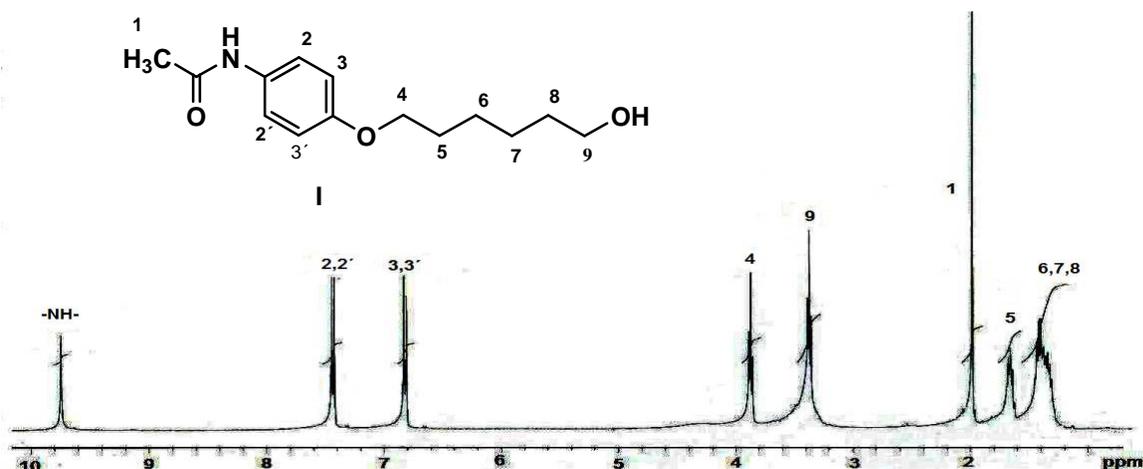


Figura 9. Espectro de RMN-¹H (400 MHz) del compuesto I en DMSO-d₆.

Tabla 6. Asignación de las señales del espectro de RMN-¹H del compuesto I.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento J_{H-H} (Hz)	Asignación
9.75	1H	s	----	-NH-
7.44	2H	d	6.8	Aromático (H-2,2')
6.82	2H	d	6.8	Aromático (H-3,3')
3.87	2H	t	6.4	-CH ₂ -O (H-4)
3.37	2H	t	6.4	-CH ₂ -OH (H-9)
1.98	3H	s	----	CH ₃ - (H-1)
1.66	2H	m	----	-CH ₂ - (H-5)
1.41	6H	m	----	-CH ₂ - (H-6,7,8)

Notación: s señal simple, d señal doble, t señal triple y m señal múltiple.

La Figura 10 muestra el espectro de RMN-¹³C del compuesto I, la molécula insertada en el espectro indica la asignación para cada átomo de carbono. En el espectro se observan 12 señales correspondientes a los diferentes tipos de carbonos presentes en la molécula. Se aprecian a campos bajos 5 señales localizadas en 168.4, 155.1, 133.1, 121.2 y 115.0 ppm, la señal en 168.4 ppm fue

Capítulo IV. Resultados y Discusión

asignada al carbono del grupo amida y las cuatro restantes corresponden a los carbonos aromáticos. Es posible observar a campos altos 7 señales, seis de las cuales corresponden a los carbonos $-CH_2-$ de la cadena alquímica mientras que la señal en 24.46 ppm es debida al carbono del grupo CH_3 .

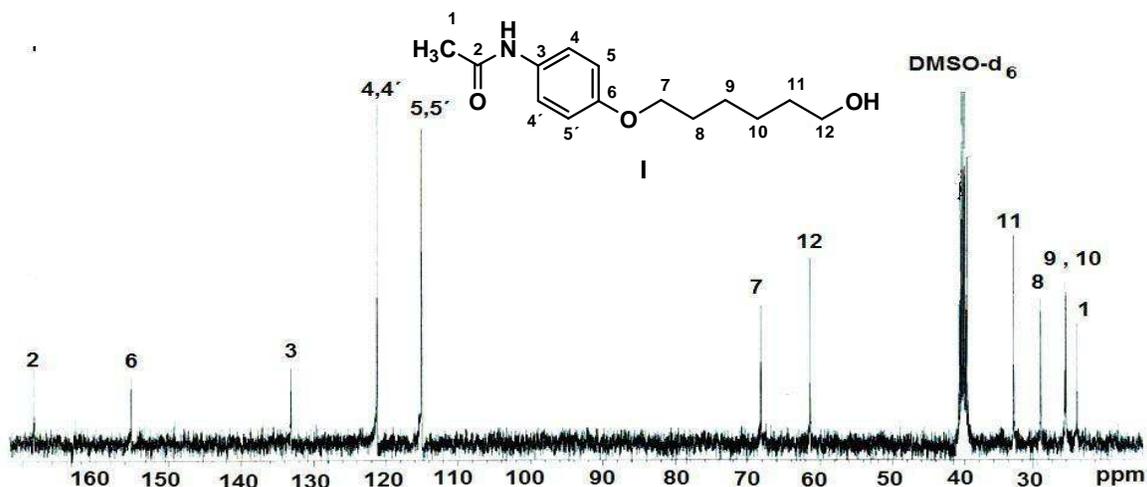


Figura 10. Espectro de RMN-¹³C (100 MHz) del compuesto I en DMSO-d₆.

6-(4-aminofenoxi)-1-hexanol (II).- Como se mencionó en la parte experimental, el compuesto II se obtuvo al hidrolizar el compuesto I, pasando de un grupo funcional amida secundaria a un grupo amina primaria. Por lo tanto, la principal evidencia de la formación del compuesto II es: 1) la ausencia en el espectro de IR (ver Figura 11), de las bandas debidas a las vibraciones del N-H, C=O y C-N características del grupo amida y 2) la presencia de las banda que corresponden a las vibración de elongación asimétrica y simétrica del enlace N-H de la amina aromática en aproximadamente 3440 y 3347 cm^{-1} , respectivamente.

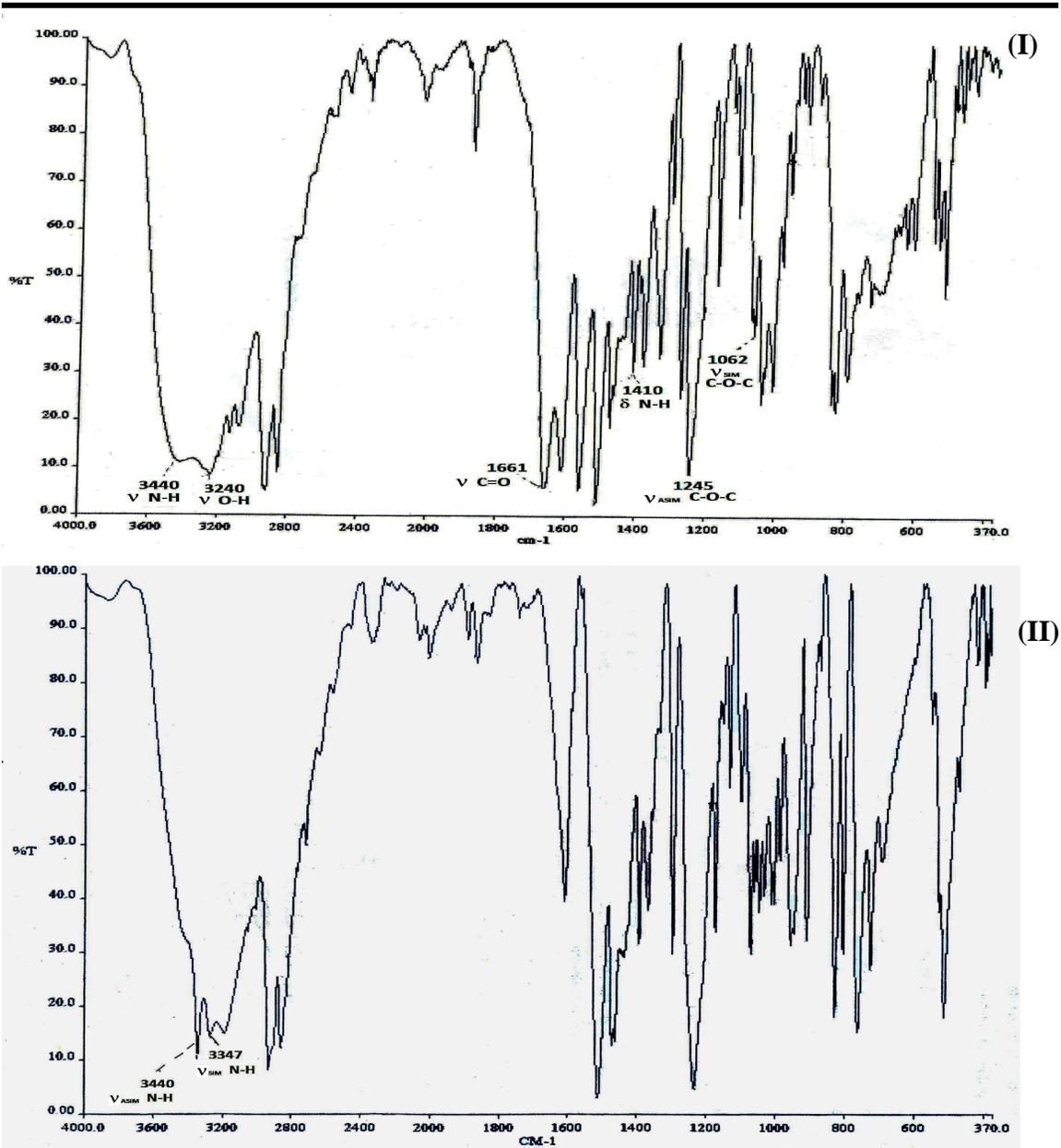


Figura 11. Espectro de IR de los compuestos I y II .

La formación del compuesto II también es evidente desde su espectro de RMN-¹H (ver Figura 12), el cual presenta 8 señales que integran para los 19 protones presentes en la molécula. Las principales características del espectro de RMN que dieron evidencia de la formación del compuesto fueron: **1)** La presencia de una señal bastante ancha entre 2.5 y 3 ppm, que integra para tres protones y que fue asignada a los 2 protones del grupo amina y al protón del grupo hidroxilo y **2)** La ausencia en la región de 1.8 a 2.5 ppm de la señal correspondiente a los

Capítulo IV. Resultados y Discusión

protones del metilo del grupo amida presente en el compuesto I. Las asignaciones de las señales del espectro de RMN-¹H del compuesto II se muestran en la **Tabla 7**.

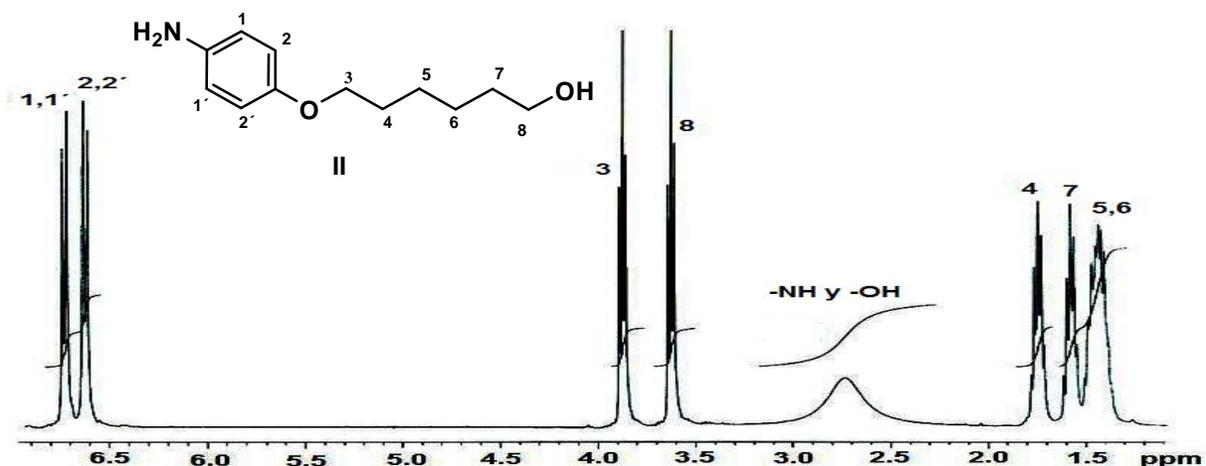


Figura 12. Espectro de RMN-¹H (400 MHz) del compuesto II en CDCl₃.

Tabla 7. Asignación de las señales del espectro de RMN-¹H del compuesto II.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento J_{H-H} (Hz)	Asignación
6.74	2H	d	8.8	Aromático (H-1,1')
6.64	2H	d	8.8	Aromático (H-2,2')
3.89	2H	t	6.8	-CH ₂ -O (H-3)
3.64	2H	t	6.8	-CH ₂ -OH (H-8)
2.73	3H	señal ancha	----	NH ₂ - y -OH
1.75	2H	m	---	-CH ₂ - (H-4)
1.56	2H	m	----	-CH ₂ - (H-7)
1.44	4H	m	---	-CH ₂ - (H-5,6)

La **Figura 13** muestra el espectro de RMN-¹³C del compuesto II. Se observan 10 señales que corresponden a los carbonos presentes en la molécula. A campos bajos se observan 4 señales asignadas a los carbonos aromáticos y a campos altos seis señales correspondientes a los carbonos de la cadena alquílica. Sin embargo, la principal evidencia de que se obtuvo el compuesto II, fue la ausencia de las señales en 168 ppm y 24.46 ppm debidas al carbono del grupo amida y al del grupo -CH₃, respectivamente.

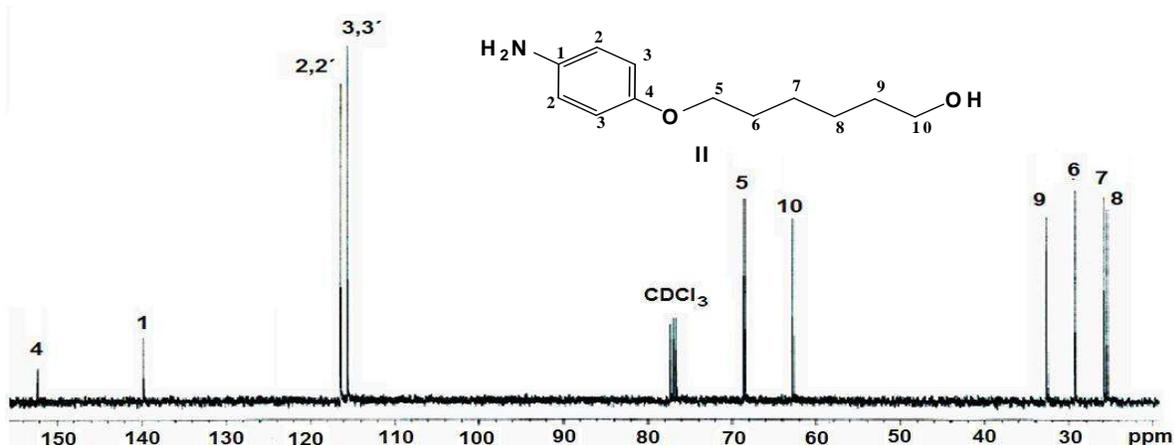


Figura 13. Espectro de RMN-¹³C (100 MHz) del compuesto II en CDCl₃.

6-((E)-4-(4-hexiloxibencilidenamino)fenoxi(bencilidenamino)fenoxi)-1-hexanol (III).- Como se mencionó en la parte experimental, el primer compuesto bencilidenanilínico se sintetizó mediante la reacción de condensación del compuesto II con tereftaldehído, por tal motivo el compuesto III tiene en su estructura el grupo imina (-CH=N-) y a diferencia del compuesto II, no contiene el grupo amina. Por lo tanto, la principal evidencia de la formación de III, fue la presencia en su espectro de IR de la banda correspondiente al modo de vibración de elongación C=N del grupo imina, la cual fue localizada a 1618 cm⁻¹ y la ausencia de la banda debida al grupo amina. Además en el espectro de IR se observan las bandas debidas a los modos de vibración de los grupos funcionales que se conservan en ambos compuestos, tales como el hidroxilo, éter, fenilo y la parte alquílica (ver **Figura 14**).

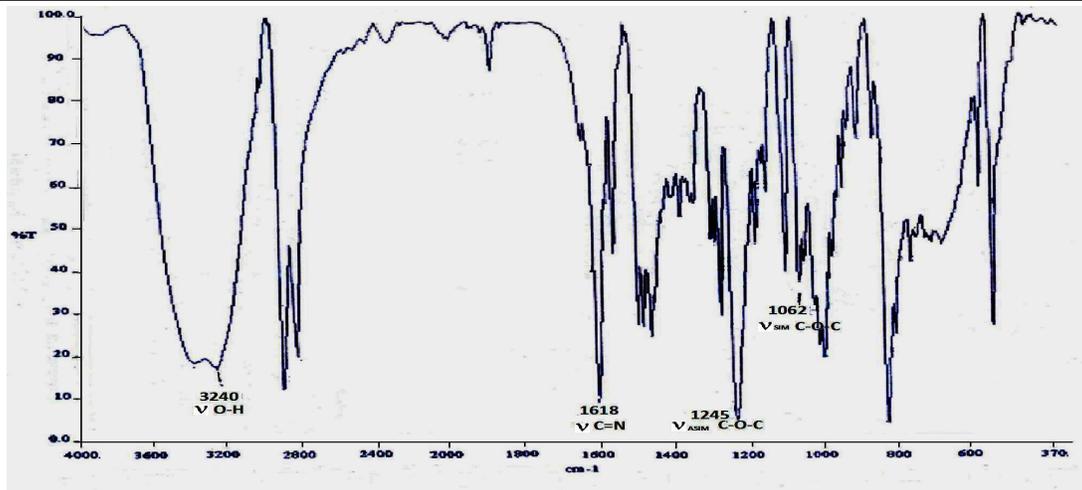


Figura 14. Espectro IR del compuesto III.

Por otro lado, el espectro de RMN-¹H del compuesto III se muestra en la Figura 15 y los resultados del análisis del espectro se resumen en la Tabla 8. En el espectro se observan 9 señales que en total integran para los 40 protones presentes en la molécula. La señal más importante del espectro se encuentra localizada a 8.68 ppm en forma de una señal simple que integra para 2 protones y corresponde a los protones de los grupos imínicos (HC=N), tal señal es la principal evidencia de que se obtuvo el compuesto III. También se puede observar en el intervalo de 6.0 a 8.00 ppm característico de protones aromáticos tres señales múltiples correspondientes a los tres tipos de protones aromáticos. Mientras que a campos altos es posible observar cinco señales correspondientes a los protones de la cadena alquílica y los protones del grupo -OH.

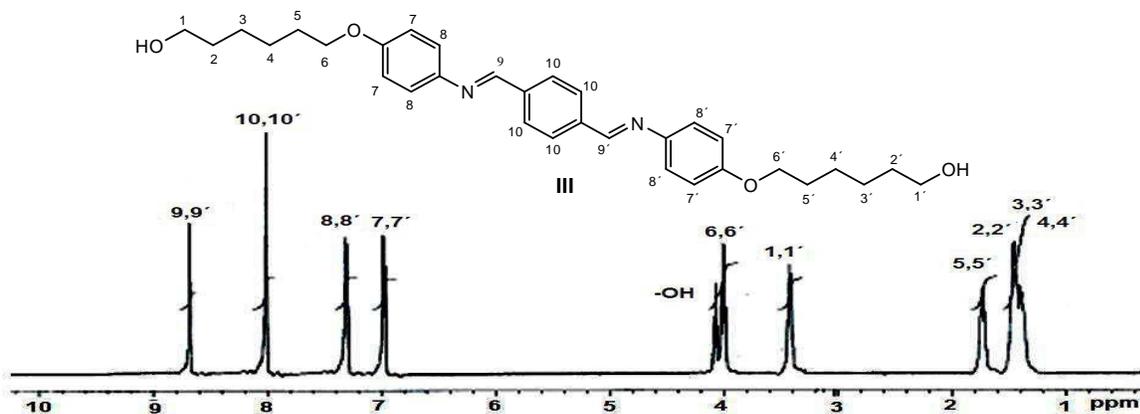


Figura 15. Espectro de RMN-¹H (400 MHz) del compuesto III en DMSO-d₆.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

Tabla 8. Asignación de las señales del espectro de RMN-¹H del compuesto **III**.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento J_{H-H} (Hz)	Asignación
8.68	2H	s	----	CH=N (H-9,9')
8.01	4H	s	----	Aromático (H-10, 10')
7.31	4H	d	8.0	Aromático (H-8,8')
6.98	4H	d	8.0	Aromático (H-7,7')
4.07	2H	t	5.2	-OH
4.00	4H	t	5.6	CH ₂ -O- (H-6,6')
3.43	4H	m	----	CH ₂ -OH (H-1,1')
1.73	4H	m	----	CH ₂ - (H-5,5')
1.45	12H	m	----	CH ₂ - (H-2,2',3,3',4,4')

En el espectro de RMN-¹³C (ver **Figura 16**) del compuesto **III**, se observan 13 señales. A campos bajos en el intervalo de 115.64 a 158.46 ppm se observan 7 señales asignadas a los carbonos aromáticos y a campos altos se siguen conservando las señales correspondientes a los carbonos de la cadena alquílica. No obstante, la principal evidencia de la obtención de este compuesto es la señal localizada en 158.46 ppm, debida al carbono del grupo imina ($C=N$).

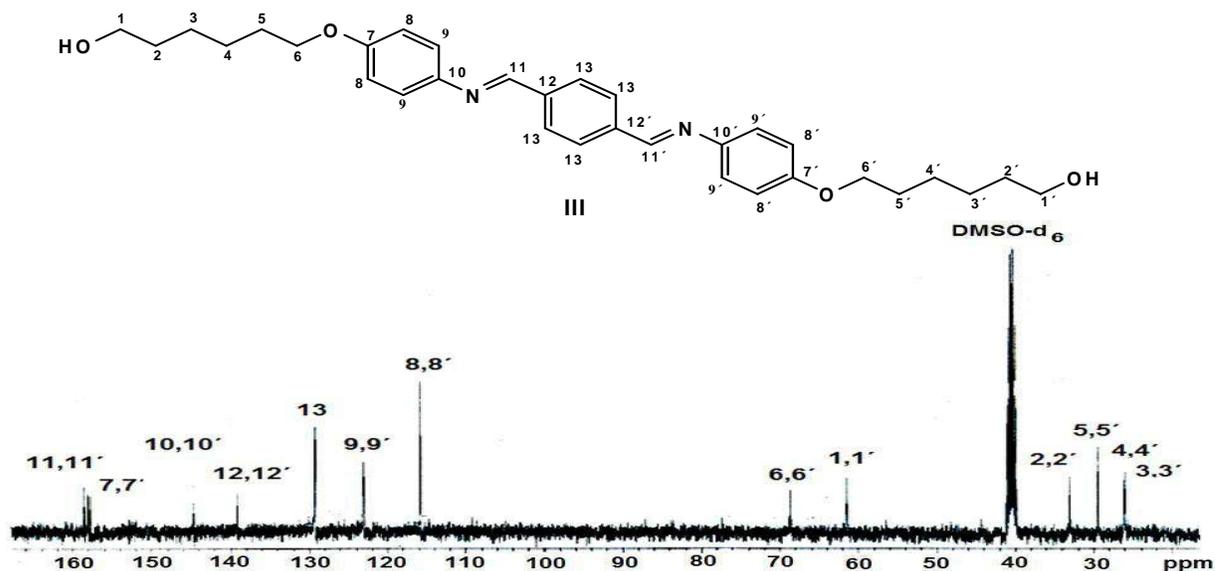


Figura 16. Espectros de RMN-¹³C (100 MHz).del compuestos **III** en DMSO-d₆.

(4E)-4-(4-(E)-(4-hidroxibencilidenamino)bencilidenamino)fenol (IV).

De manera similar a los compuestos **I**, **II** y **III**, la formación del segundo compuesto bencilidenanilínico, a 1618 el (4E)-4-(4-(E)-(4-hidroxibencilidenamino)bencilidenamino)fenol (**IV**) también fue verificada por las espectroscopias de IR y RMN. La **Figura 17** muestra el espectro de IR del compuesto **IV**. Debido a que el compuesto **IV** es una imina que se obtuvo mediante la reacción de condensación de una amina (4-aminofenol) con un aldehído (tereftaldehído), la evidencia de su formación fue la banda localizada cm^{-1} que fue asignada al modo de vibración C=N del grupo imina. Por otro lado, si se comparan los espectros de IR del compuesto **III** y del compuesto **IV**, en ambos se observa la banda en 1618 cm^{-1} correspondiente a la vibración C=N de la imina y la banda la región de 3200 a 3400 cm^{-1} debida a la vibración de elongación O-H del grupo hidroxilo. Sin embargo, a diferencia del compuesto **IV**, el espectro de **III** muestra una banda en 1301 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-C de la cadena alquímica.

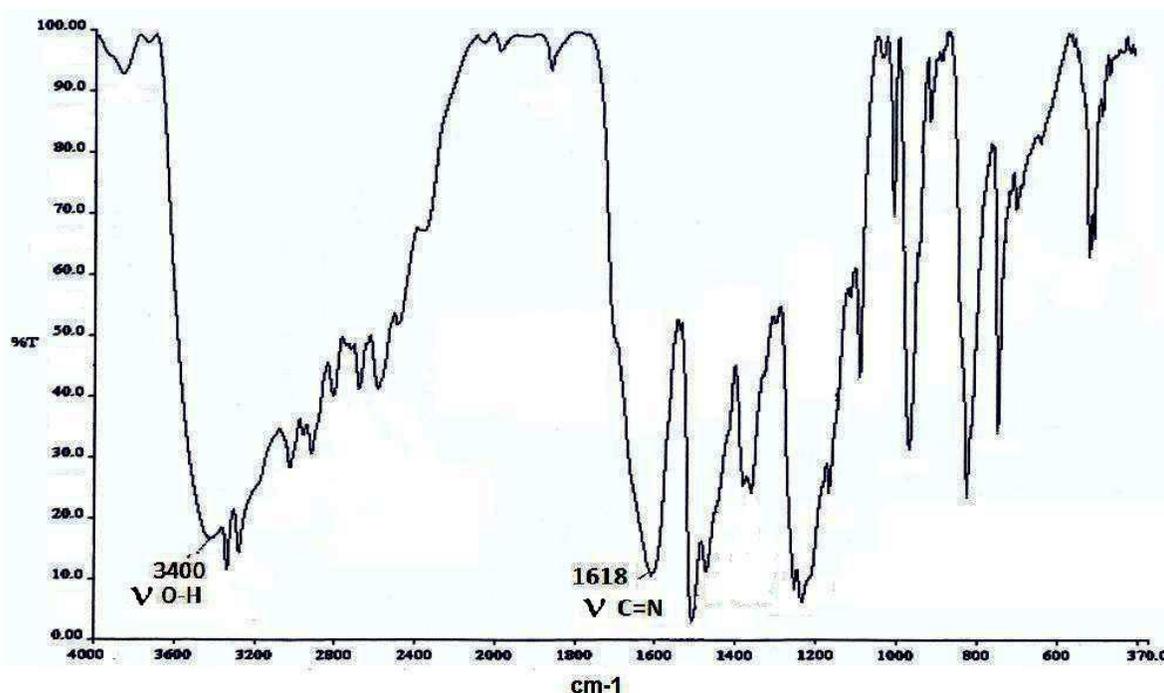


Figura 17. Espectro IR del compuesto **IV**.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

Por otro lado, en la región de 6.5 a 10 ppm del espectro de RMN-¹H del compuesto **IV**, mostrado en la **Figura 18**, se observan 5 señales cuya integración concuerda con los 16 protones presentes en la molécula. La primer señal aparece a 9.58 ppm como una señal simple que integra para dos protones y fue asignada a los protones del grupo hidroxilo. La segunda es una señal simple localizada a 8.68 ppm correspondiente a los protones de los grupos imina, además es la señal que da evidencia de que se obtuvo el compuesto **IV**. Finalmente, las señales en 8.00, 7.26 y 6.83 ppm fueron asignadas a los tres distintos tipos de protones aromáticos que posee la molécula.

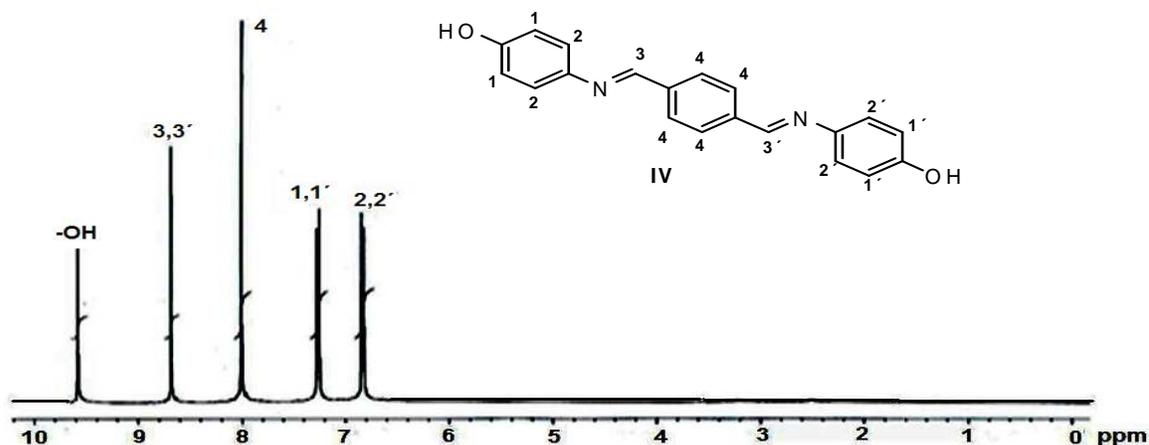


Figura 18. Espectro de RMN- ¹H (400 MHz) del compuesto **IV** en DMSO-d₆.

La **Tabla 9** muestra los datos obtenidos del espectro de RMN-¹H del compuesto **IV**, tales como desplazamiento químico, multiplicidad, integración y constante de acoplamiento de cada señal del espectro.

Tabla 9. Asignación de las señales del espectro de RMN-¹H del compuesto **IV**.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento J_{H-H} (Hz)	Asignación
9.58	2H	s	----	-OH
8.68	2H	s	----	CH=N (H-3,3')
8.00	4H	s	----	Aromático (H-4)
7.26	4H	d	8.8	Aromático (H-1,1')
6.83	4H	d	8.8	Aromático (H-2,2')

Capítulo IV. Resultados y Discusión

En la **Figura 19** se muestra el espectro de RMN-¹³C del compuesto **IV**. En el espectro se observan 7 señales a campos bajos que corresponden a los 7 tipos de carbono presentes en la molécula, la principal evidencia de que se obtuvo el compuesto es la señal en 157.28 ppm correspondiente al carbono del grupo imina y la señal en 157.04 ppm debida al carbono unido directamente al grupo hidroxilo. Mientras que en el intervalo de 116.45 a 143.06 ppm se observan las señales de los carbonos aromáticos. La principal diferencia entre los espectros de RMN-¹³C de los dos compuestos bencilidenanilínicos (compuestos **III** y **IV**), es que el espectro del compuesto **III** muestra las señales debidas a carbonos alquílicos.

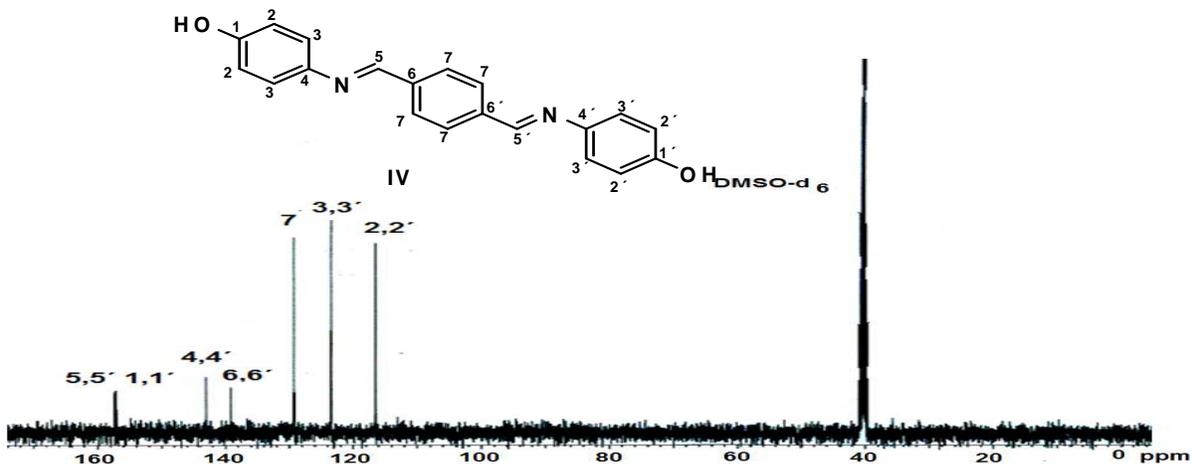


Figura 19. Espectros de RMN-¹³C (100 MHz) del compuesto **IV** en DMSO-d₆.

***N*-(4-alilcarboniloxi)hexiloxi)fenil acetamida (Ia).**- Como se mencionó en la parte experimental, el compuesto **Ia** es un alilcarbonato que se obtiene mediante la reacción del compuesto **I** con alilcloroformiato. Por tal motivo, las principales bandas de absorción que permitieron identificar al compuesto **Ia** fueron las correspondientes a los modos de vibración de elongación C=O y C=C del grupo alilcarbonato, las cuales se observaron en 1742cm⁻¹ y 1406 cm⁻¹, respectivamente. Además la ausencia de la banda debida a la vibración de elongación O-H del grupo hidroxilo presente en la estructura del compuesto **I**, pero no en **Ia**, confirma su obtención. Por otro lado, el espectro IR de ambos compuestos muestra las bandas correspondientes a los modos de vibración del anillo aromático y del grupo éter (ver **Figura 20**).

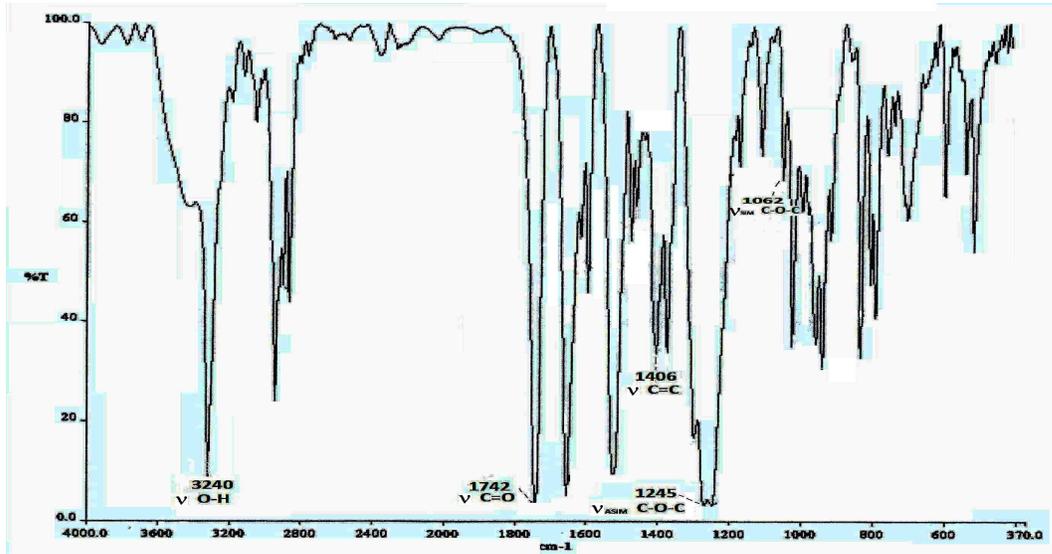


Figura 20. Espectro IR del compuesto **1a**.

La **Figura 21** muestra el espectro de RMN-¹H del compuesto **1a** en el rango de 0 a 7.5 ppm. La molécula del compuesto **1a** tiene 25 protones, sin embargo, la señal del protón del grupo amida no se observa en el espectro debido a que absorbe a campos bajos (aproximadamente a 9.8 ppm como en el caso del compuesto **1**). Por tal motivo, en el espectro solo se observan 10 señales que integran para un total de 24 protones.

Las asignaciones de todas las señales del espectro de RMN-¹H del compuesto **1a** se muestran en la **Tabla 10**. Por ejemplo, los cuatro protones aromáticos que posee la molécula dan dos señales que se observan en 7.37 y 6.83 ppm, es decir, en la región típica de protones de aromáticos. Cada señal integra para dos protones y además ambas se presentan como una señal doble. La división de la señal en dos señales indica que el protón resuena o se acopla con su protón vecino. No obstante, las señales más importantes que dan evidencia de la formación del compuesto **1a** son: la señal múltiple en 5.94 ppm asignada al protón del grupo metino del doble enlace (HC=C), la señal múltiple a 5.26 ppm debida a los dos tipos de protones del metileno del doble enlace (C=CH₂), y la

Capítulo IV. Resultados y Discusión

señal múltiple en 4.62 ppm asignada al metileno localizado entre el átomo de oxígeno y el doble enlace.

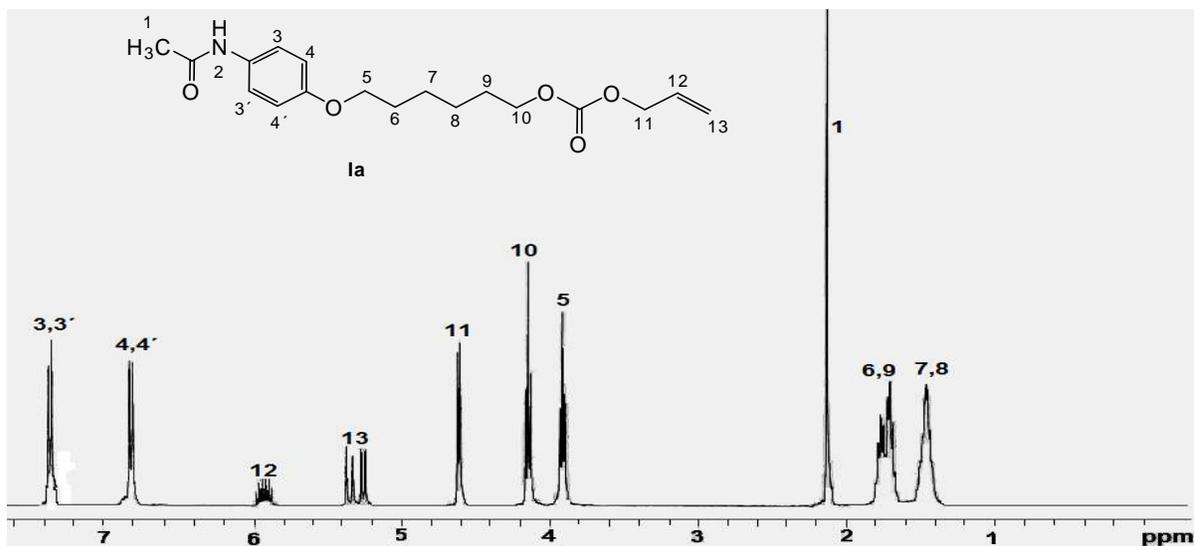


Figura 21. Espectro de RMN-¹H (300 MHz) del compuesto **1a** en CDCl₃.

Tabla 10. Asignación de las señales del espectro de RMN-¹H del compuesto **1a**.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento J_{H-H} (Hz)	Asignación
7.37	2H	t	8.8	Aromático (H-3,3')
6.83	2H	d	8.8	Aromático (H-4,4')
5.94	1H	m	----	CH=CH ₂ (H-12)
5.26	2H	m	----	C=CH ₂ - (H-13)
4.62	2H	m	----	CH ₂ - (H-11)
4.16	2H	t	6.8	CH ₂ -O (H-10)
3.92	2H	t	6.4	O-CH ₂ (H-5)
2.13	3H	s	----	CH ₃ - (H-1)
1.74	4H	m	----	-CH ₂ - (H-6, 9)
1.48	4H	m	----	-CH ₂ - (H-7,8)

IV.2. Análisis elemental de los compuestos I, II, III, IV y Ia.

En la **Tabla 11** se muestran los datos obtenidos del análisis elemental de todos los compuestos sintetizados. Se puede observar que los valores del porcentaje de C, H y N obtenidos experimentalmente para cada compuesto corresponden con los valores calculados. La pureza de los compuestos determinada a partir de los datos de análisis elemental fue mayor al 99%.

Tabla 11. Resultados del análisis elemental y pureza de los compuestos sintetizados.

Compuesto	PM (g/mol)	Análisis elemental		Pureza (%)
		Calculado	Experimental	
I	251.32	%C= 66.95 %N= 5.57 %H= 8.62	%C= 66.46 %N= 5.36 %H= 8.36	99.3
II	209.29	%C= 68.89 %N= 6.69 %H= 9.38	%C= 68.70 %N= 6.40 %H= 9.09	99.7
III	528.68	%C= 74.90 %N= 5.29 %H= 7.75	%C= 74.33 %N= 5.09 %H= 7.62	99.2
IV	316.16	%C= 75.91 %N= 8.86 %H= 5.79	%C= 75.86 %N= 8.39 %H= 5.10	99.9
Ia	335.39	%C= 64.46 %N= 4.18 %H= 7.95	%C= 64.00 %N= 4.00 %H= 7.51	99.3

IV.3. Solubilidad de los compuestos I, II, III, IV y Ia.

La solubilidad de los compuestos sintetizados se resume en la **Tabla 12**. Con la finalidad de comparar la solubilidad de los compuestos se formaron dos grupos. El primer grupo integrado por los compuestos bencilidenanilínicos (compuestos **III** y **IV**), los cuales además tienen tres anillos aromáticos y en el segundo grupo los compuestos con un solo anillo aromático, es decir, el compuesto alilcarbonato (**Ia**) y los compuestos intermediarios **I** y **II**.

Se encontró que la solubilidad del compuesto **III** es mayor que la del compuesto **IV**, a pesar de que ambos poseen tres anillos aromáticos en su estructura. Esto se debe a que la presencia de las cadenas alquílicas en el compuesto **III** le confieren mayor solubilidad, como se ha reportado para otros compuestos (ver **Figura 22**).⁽³⁷⁾

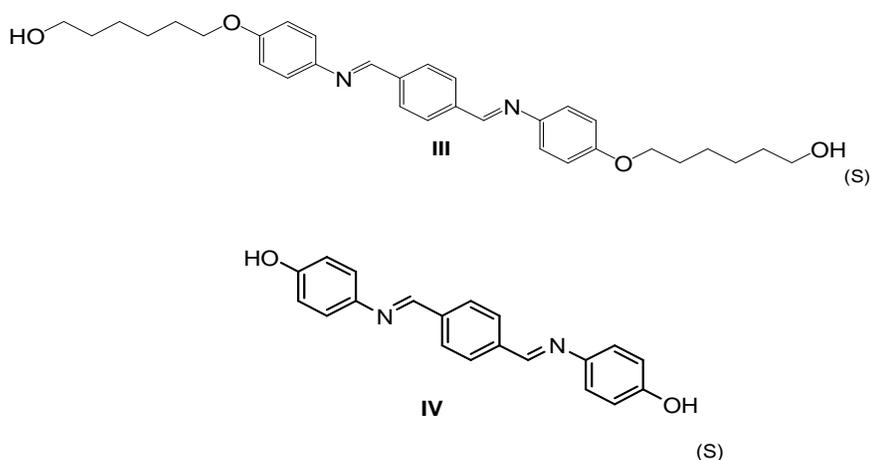


Figura 22. Estructuras de los compuestos sintetizados que poseen 3 anillos aromáticos.

En cuanto al segundo grupo, se observó que los compuestos **I** y **II** (**Figura 23**) presentan mayor solubilidad que los compuestos **III** y **IV**, debido principalmente a su menor PM y a la presencia de cadenas alquílicas. Por otro lado, aunque el compuesto **Ia** tiene mayor PM que el compuesto **IV** muestra una mayor

Capítulo IV. Resultados y Discusión

solubilidad, debido a que solo posee un anillo aromático en su estructura y además posee una cadena alquílica.

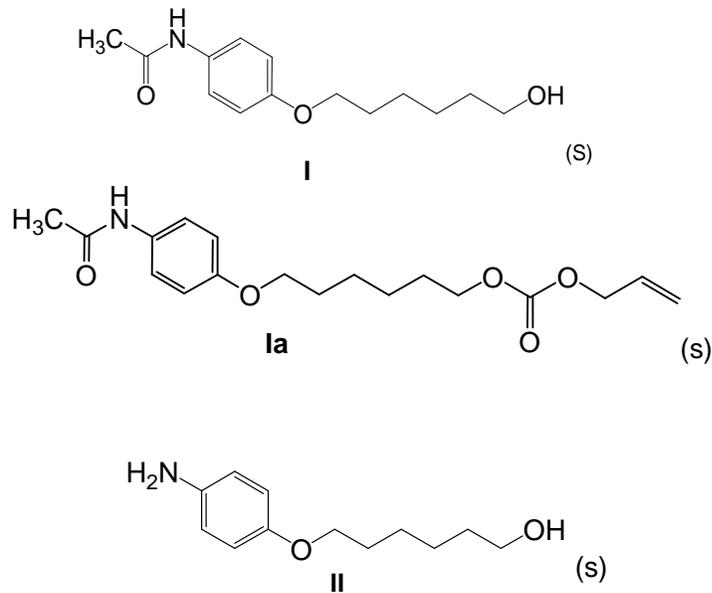


Figura 23. Estructuras de los compuestos sintetizados que poseen un anillo aromático.

Tabla 12. Solubilidad de los compuestos sintetizados.

Compuesto	Solubilidad									
	Hexano	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	AcOEt	Acetona	EtOH	MeOH	DMF	Py	H ₂ O
I	P	S	S	P	S	S	S	S	S	I
Ia	I	S	I	P	P	S	S	S	S	I
II	P	S	S	P	S	S	S	S	S	I
III	P	S	S	P	P	P	P	S	S	I
IV	I	I	I	P	P	P	S	S	S	I

S: Soluble; I: Insoluble P: Parcialmente soluble al calentar

IV.4. Temperaturas de fusión de los compuestos.

En general, se ha reportado que la temperatura de fusión aumenta conforme aumenta el peso molecular (PM). Sin embargo existen otros factores que afectan el punto de fusión, como el número de anillos aromáticos presentes en la molécula, las cadenas alquílicas y las fuerzas intermoleculares entre otros.⁽⁷⁾ La **Tabla 13** muestra los puntos de fusión de los compuestos obtenidos, en ella se puede observar que los compuestos que presenta mayor punto de fusión son los compuestos bencilidenanilínicos **III** y **IV**. El compuesto **IV**, posee 3 anillos aromáticos y ninguna cadena hidrocarbonada, mientras que el compuesto **III** como ya se mencionó con anterioridad posee 3 anillos aromáticos y a diferencia del compuesto **IV** posee 2 cadenas hidrocarbonadas, ocasionando la disminución del punto de fusión a pesar de tener mayor PM que el compuesto **IV**.

Los compuestos **I**, **Ia** y **II** que poseen un solo anillo aromático siguen el mismo comportamiento que el grupo de compuestos con tres anillos. El compuesto **I** tiene mayor PM que el compuesto **II**, y por lo tanto mayor punto de fusión. En el caso del compuesto **Ia** aunque posee mayor PM que los compuestos **I** y **II** presenta un punto de fusión menor debido al aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada por la adición del grupo alílcabonato.

Tabla 13. Temperatura de fusión de los compuestos sintetizados.

Compuesto	PM (g/mol)	T. f (°C)
I	251.32	109
Ia	335.39	72
II	209	82
III	528.68	201
IV	316.16	Descompone a 244.

IV.5. Propiedades térmicas de los compuestos.

Como ya se describió en la parte experimental, las propiedades térmicas de los compuestos se estudiaron por TGA, DSC y microscopía óptica de polarización. En la **Figura 24** se muestran las curvas de TGA de los compuestos **III** y **IV**, se puede observar que los compuestos presentan una alta estabilidad térmica hasta 227 y 206 °C, respectivamente.

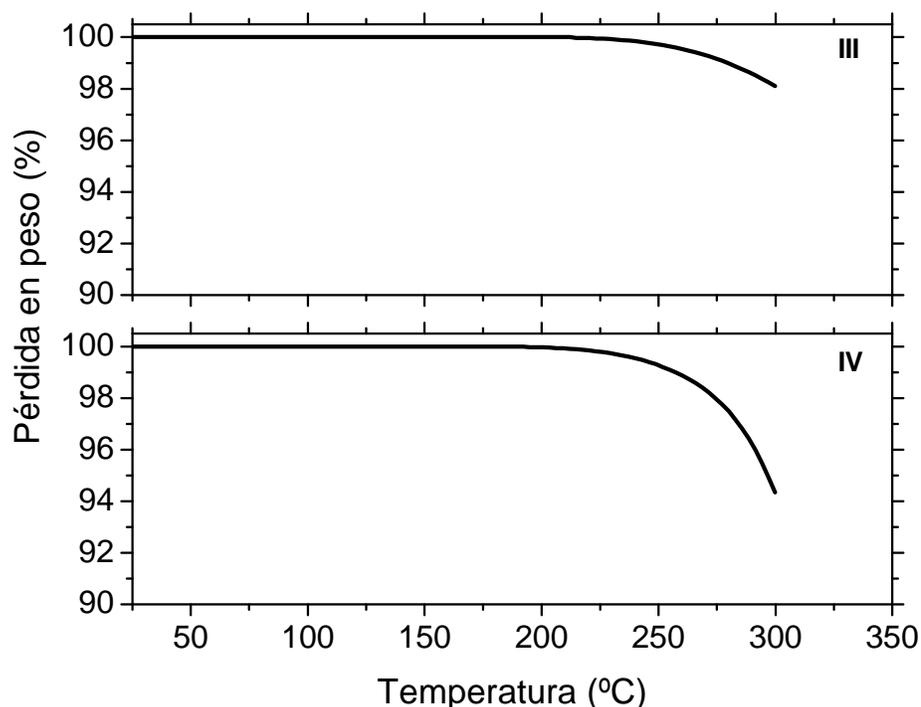


Figura 24. TGA de los compuestos **III** y **IV**.

En las curvas de DSC (ver **Figura 25**) se observa el primer ciclo de calentamiento-enfriamiento del compuesto **III**. En el termograma DSC de calentamiento se pueden observar tres eventos endotérmicos; 73.5, 116 y 199 °C. Los dos primeros eventos se deben a la presencia de mesofases (fases intermedias al pasar de sólido a líquido), características de los compuestos conocidos como cristales líquidos (CLs), mientras que el evento endotérmico en 199 °C, corresponde a la fusión del compuesto **III**. Se ha reportado que algunas *N*-

Capítulo IV. Resultados y Discusión

bencilidenanilinas son CLs que presentan diferentes mesofases o rico polimorfismo, al variar la temperatura.^(37,38) Para corroborar que los dos eventos térmicos corresponden a mesofases típicas de cristales líquidos del compuesto **III** y no a disolventes ocluidos, se registraron varios ciclos de calentamiento-enfriamiento sobre la misma muestra, observándose durante el enfriamiento los 3 eventos térmicos, es decir, que el compuesto **III** presenta el mismo polimorfismo al calentar y al enfriar. Es importante notar que la temperatura de los eventos térmicos durante el enfriamiento varía en 6 °C con respecto a las del calentamiento, lo cual indica que la solidificación y polimorfismo dependen de la velocidad de enfriamiento y calentamiento.

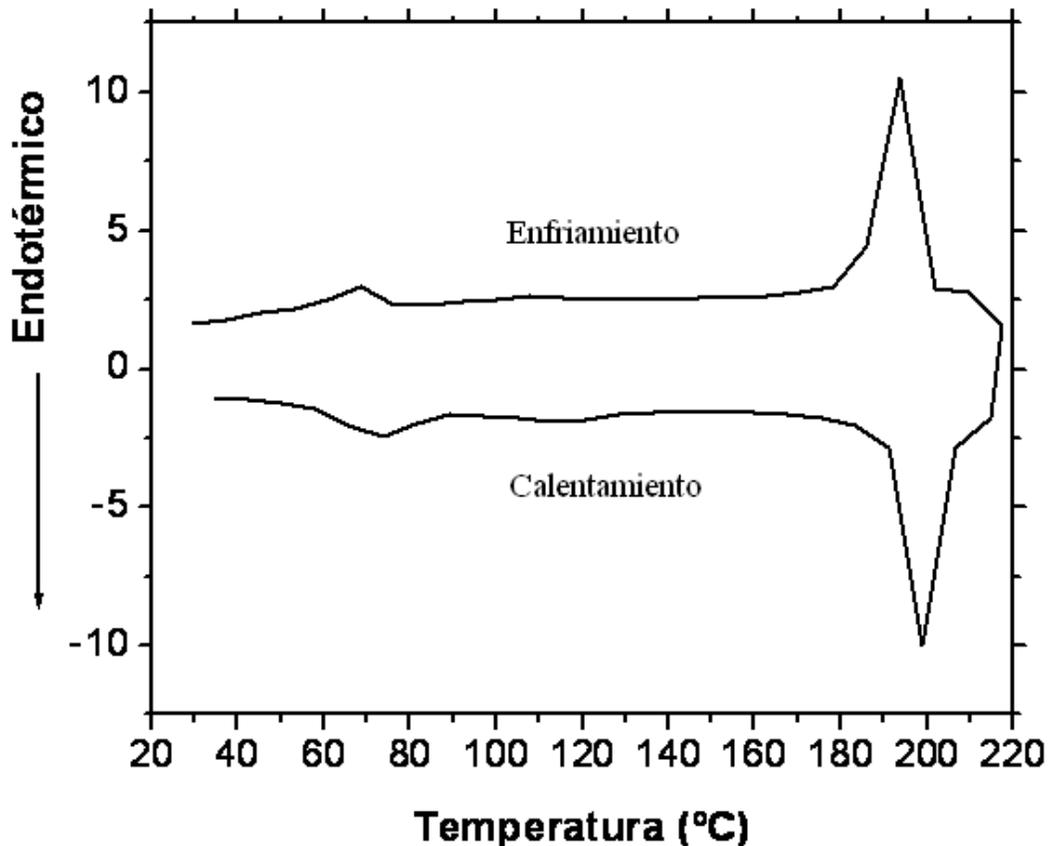


Figura 25. Termograma DSC de calentamiento y enfriamiento del compuesto **III**.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

Por otro lado, se ha reportado que las *N*-bencilidenanilinas presentan mesofases del tipo esméctica y nemática.^(37,38) Una de las técnicas utilizadas para demostrar el comportamiento mesomórfico además del DSC, es la microscopía óptica de polarización con variación de la temperatura. Las **Figuras 26-28** muestran las imágenes de microscopía óptica del compuesto **III** a diferentes temperaturas de calentamiento. El comportamiento que se observó en microscopía óptica de luz polarizada para el compuesto **III**, fue el típico comportamiento de *N*-bencilidenanilinas que tienen partes rígidas y flexibles en su estructura. En las imágenes obtenidas a las temperaturas de 73.5 y 116 °C se observa birrefringencia y diferentes texturas anisotrópicas típicas de mesofases nemáticas y esmécticas, respectivamente (ver **Figuras 26** y **27**). Lo anterior confirma los resultados obtenidos por DCS. Por último, a la temperatura de fusión (199°C), el compuesto **III** no presenta birrefringencia, como se puede observar en la **Figura 28**.

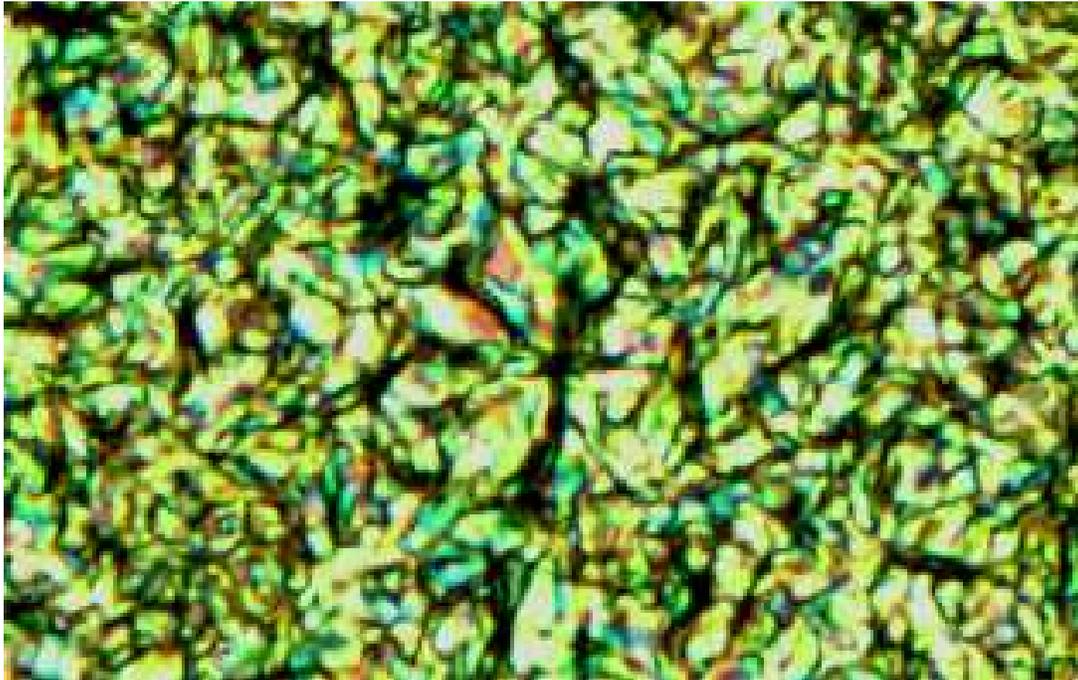


Figura 26. Imagen de microscopía óptica de luz polarizada del compuesto **III** a la temperatura de 73.5°C, amplificación x10.

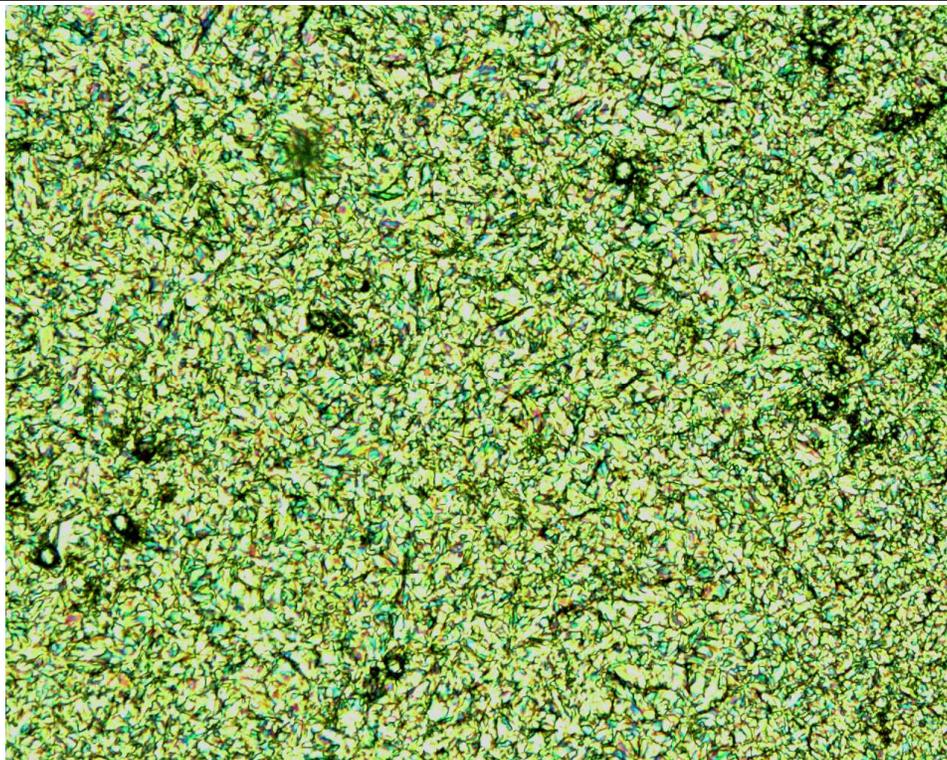


Figura 27. Imagen de microscopía óptica de luz polarizada del compuesto III a la temperatura de 116°C, amplificación x10.

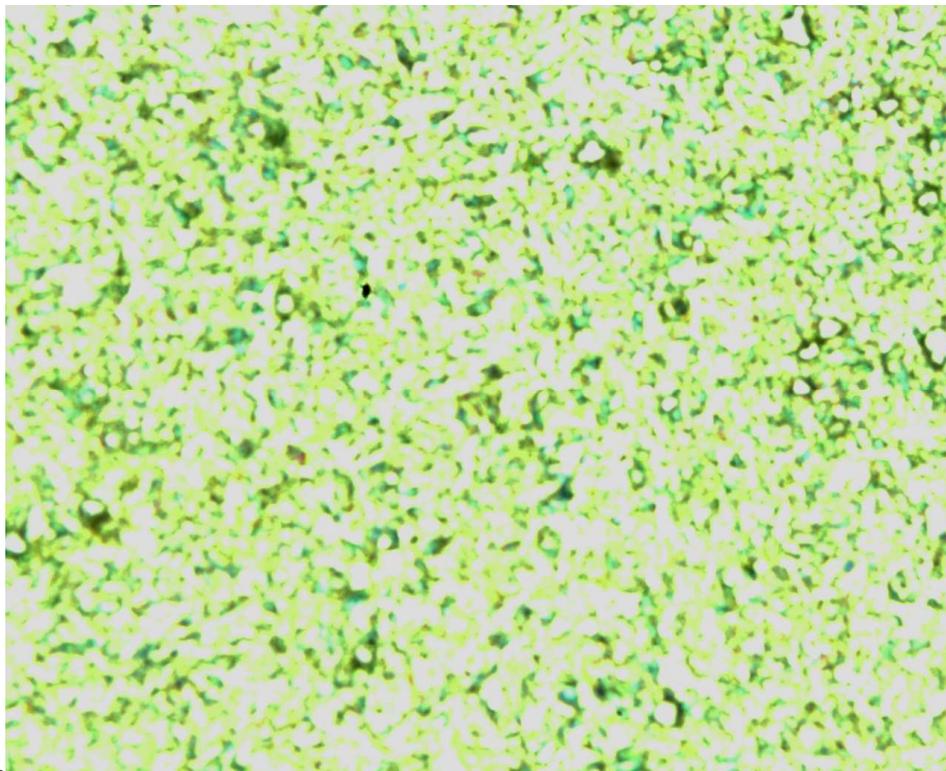


Figura 28. Imagen de microscopía óptica de luz polarizada del compuesto III a la temperatura 200°C, amplificación x10.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

En el caso del compuesto **IV** a pesar de ser un compuesto que posee dentro de su estructura el grupo *N*-bencilidenanilina, no presentó mesofases en DSC y tampoco birrefringencia y texturas anisotrópicas en microscopia óptica, típicas de las *N*-bencilidenanilinas, debido a la ausencia de grupos flexibles dentro de su estructura.

Conclusiones

Se sintetizaron dos nuevos compuestos *N*-bencilidenanilínicos, el primero de ellos el 6-((*E*)-4-(4-hexiloxibencilidenamino)fenoxi(bencilidenamino)fenoxi)-1-hexanol (**III**) con un rendimiento del 91% y una pureza del 99.2%. El compuesto **III** presenta birefringencia y mesofases. Por lo cual se puede concluir que este compuesto presenta comportamiento típico de cristal líquido de bajo peso molecular.

El segundo compuesto es el (4*E*)-4-(4-(*E*)-(4-hidroxibencilidenamino) bencilidenamino) fenol (**IV**) con un rendimiento del 96% y una pureza del 94.6%. Los dos compuestos antes mencionados, compuestos **III** y **IV** poseen dos grupos OH terminales, y por lo tanto, pueden ser potencialmente útiles para la obtención de policarbonatos, por polimerización por pasos.

Se sintetizó un nuevo compuesto alílicarbonato el *N*-((4-alílicarboniloxi) hexiloxi)fenil acetamida (**Ia**) con un rendimiento del 75% y una pureza del 99.3%. Éste compuesto alílicarbonato, puede ser utilizado para la obtención de policarbonatos vía radicales libres, debido a la presencia de grupo alílico.

Referencias

1. H. Schenll "Chemistry and Physics of Polycarbonates"; John Wiley & Sons, 1^a Ed. (1995).
2. G. A. Chase, T.R. Kozlowski, and R.P. Drause, *Am. J. Optomet. Arch. Am. Acad. Optomet*, **50**, 470 (1973)
3. M. Lasch, F. Roudolph, und L. Schreiner, VEB Carl Zeiss, Jena, and H. Schulze, DAW, *Journal of Applied Polymer Science*, **11**, 369 (1967).
4. F. J. Terence Moloney, "Glass in the Wonder World", John Wiley & Sons, 1^a. Ed. (1968).
5. C. C. E.; Seymour, R. B. "Polymer Chemistry", Marcel Dekker. Inc., E.U.A., (2000).
6. A. Ciferri "Polymer Liquid Crystals", 2 Edn. London: Academia Press (1982).
7. C. C. E.; Seymour, R. B. "Introducción a la Química de los Polímeros", Ed. Reverté, E.U.A., (1995).
8. J. L. Angulo, "Caracterización fisicoquímica de polímeros", Editorial Limusa (1994).
9. Tesis de Licenciatura de Víctor Hugo Flores Sánchez, "*Oligo y poliiminas con espaciadores alifáticos de diferente longitud entre anillos aromáticos. Mecanosíntesis, caracterización y elaboración de nanopelículas orientadas aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos*", Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (2006).
10. Y. M. "Polímeros y biomoléculas", Ilustrados.com, Perú, (2005).
11. B. J. and Immergut E. H. *Encyclopedia of Polymer Science of Technology*, Volume **1**, pág. **702-785**. Wiley Interscience, New York (1964).
12. M. Howe. *Encyclopedia of Chemical Techonology*, Volume **19**. A Wilry-Interscience Publication 4a Ed. Pág. **584** (1992).
13. R. M. R.; Gilbert C. J.; Martín F. S. "Experimental Organic Chemistry", Saunders College Publishing, E.U.A., (1994).

Referencias

14. V. S. NRikiforenco, N. N. Alekseyev and Y. U. Zaitsev, *Polymers Science*, **28**, 2290 (1986).
15. D. López, P. Plata, G. Burillo and C. Medina, *Radiat. Phys. Chem.*, **50**, 171 (1997).
16. J. A. Bralley and F. B. Pope., B. F. Goodrich Co. *Brit. Patent*. 611, 529. (1958).
17. Qi-Feng Zhou, Hu-Min Li and Xin-De Feng., *Macromolecules*, **20**, 233 (1987).
18. Kirk-Othmer, "*Encyclopedia Chemical Technology*", **262**. Wiley Interscience, New York (1978).
19. C. Medina Hernández, "Síntesis y Caracterización del 1,2- Dialílcarbonato-1-benzoato deGLicerol", Tesis: Universidad Autónoma de Puebla (1997).
20. M. C. García Antonio, "*Optimización de la Síntesis de Monómeros Alílcarbonato*", Tesis: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (1992).
21. A. Matsumoto, Y. Ichiryu, H. Aota, K. Shiraki, and A. Henmi, *Macromolecular Rapid Communications*, **21**, 1248 (2000).
22. A. Matsumoto, Y. Kusumoto, T. Ohashi, Chuo-Ku and A. Henmi, *Macromolecular Rapid Communications*, **20**, 467 (2000).
23. S. Yonemori, A. Masui, M. Noshiro, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **48**, 523 (1991).
24. D. López, R. Esparza and G. Burillo, *Radiat. Phys. Chem.* **45** (1995) 637.
25. P. G. de Gennes "*The Physics of Liquid Crystals*" Clarendon Press Oxford, 1^a. Ed. (1974).
26. E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, P. Sheng "*Introduction to Liquid Crystals*" Plenum Press. New York and London, 1974.
27. E. Joon Chooi, Jae-Chui Ahn, Liang-Chuy Chien, Chong-Kwang Lee, Wang-Cheol Zin, Dae-Cheol Kim, and Sung-Thae Shin. *Macromolecules* **2004**, **37**, 71-78.
28. S. R. Sandler, W. Karo. "*Organic Functional Group Preparation*" Volume 2, Academic Press, 1986.
29. S. Sudhakar, T. Narasimhaswamy and K. V. Srinivasan. *Liquid Crystals* **27** (2000) 1525.
30. H. Yang and A. Natansohn, *Macromolecules* **25** (1992) 5331.

Referencias

31. L. L. Chapoy “*Recent Advances in Liquid Crystal Polymers*” Elsevier Applied Science Publishers LTD. New York and London, (1985).
32. J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. “Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry”. Volume II. Fourth edition. Wiley Interscience (1986).
33. A.I. Vogel. “Textbook of Practical Organic Chemistry”, 4th Edn. London: ELBS (1978).
34. V. H. Flores Ahuaczin, “*Síntesis de Monómeros Alílc carbonatos para la Preparación de Policarbonatos*” Tesis: Universidad Autónoma de Puebla (2005).
35. K. Nakanishi “Infrared Absorption Spectroscopy”, 1 Edn. Tokyo: Holden-Day, Inc., San Francisco and Nankodo Company Limited, Tokyo (1962).
36. H. Friebolin “Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy”, 2 Edition. New York, NY (USA): VCR Publishers (1993).
37. S. Sudhakar, T. Narasimhaswamy and K.S.V. Srinivasan, *Liquid Crystals* 2000, Vo.27, No.11, pp 1525-1532.
38. N. Ajeetha and V.G.K. M.Pisipati. *Z. Naturforsch.* **58a**, 2003, 735-737.