

**Departamento de Química
Facultad de Ciencias Exactas
Universidad Nacional de La Plata**



Tesis Doctoral

“Influencia del equilibrio tautomérico en la reactividad de cetonitrilos insaturados polimerizables”

Licenciado Juan Martín Giussi

**Dirección: Dra. Patricia E. Allegretti
Co-Dirección: Dra. M. Susana Cortizo**

2012

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

CONICET



“Influencia del equilibrio tautomérico en la reactividad de cetonitrilos insaturados polimerizables”

Juan Martín Giussi

Dirección: Dra. Patricia E. Allegretti

Co-Dirección: Dra. M. Susana Cortizo

Miembros del Tribunal Jurado de Tesis:

Dra. Analía Vázquez

Universidad de Buenos Aires

Dra. Elizabeth Lewkowicz

Universidad Nacional de Quilmes

Dr. Jorge Javier Pedro Furlong

Universidad Nacional de La Plata



**Laboratorio de Estudios de
Compuestos Orgánicos**



**Instituto de Investigaciones
Fisicoquímicas Teóricas y
Aplicadas**

DEDICATORIA

Quiero dedicar esta tesis primeramente a mi familia,

- ✚ A mi Mamá, por ser la gran madre que es, por acompañarme y cuidarme siempre. Por estar, en las buenas y en las malas. Por pasar noches en vela preocupada por nuestros problemas. Por tener el empuje inmensamente grande que tiene y por demostrarnos que con esfuerzo todo es posible. Por confiar en mí. ¡Gracias Ma! Sin vos nada de esto hubiese sido posible.
- ✚ A mi Papá, viejo querido. Por enseñarme cosas muy importantes de la vida, que han cultivado el sentido de la duda y la creatividad en mí y que hoy me hacen haber elegido este camino. Por las charlas, y por las enseñanzas que me has dado a lo largo de mis años, de las cuales me acuerdo siempre. ¡Gracias!
- ✚ A mi hermano Esteban, por ser la gran persona que es y haberme acompañado y aguantado los años que estuvimos juntos en La Plata. Por aceptar y entender mis decisiones. Por respetarme y quererme.
- ✚ A mi hermano Mariano, por los consejos de siempre. Por estar presente, aún a la distancia. Por respetar mis pensamientos e ideologías, totalmente diferentes a las tuyas. Por cuidarme y preocuparse por mí en todo momento.
- ✚ A mi tesorito máspreciado, Valentina. Una personita maravillosa que me entrega alegría, felicidad e inocencia. ¡¡Loquita!! ¡¡Te quiero muchísimo!!
- ✚ A mi tía Alicia, por ser la gran persona que es y por querernos tanto y habernos cuidado siempre de manera totalmente incondicional.
- ✚ A Diana y Ximena. Por ser tan buenas cuñadas, por las buenas charlas y por bancarme en determinados momentos.

También dedico este trabajo a mis amigos de toda la vida, Alvarito, El Chupe, El Chule, Fede y Nacho. Con los cuales he compartido momentos inolvidables y muy felices, de la adolescencia y la adultez. Fueron, son y serán, por siempre, una pieza fundamental en mi vida. Han sabido acompañarme en todo este camino. Gracias por confiar en mí, por darme confianza en ustedes, por acompañarme y estar en toda ocasión. ¡Los quiero mucho!

Esta tesis está dedicada también a dos seres que me acompañaron desde mi niñez hasta hoy. Mister Ek, que ya no está, con el que compartí parte de mi niñez y toda mi adolescencia, y Antoine, quien hoy me acompaña todos los días. Ellos me han enseñado a entender la vida desde otro punto totalmente diferente, sin ningún tipo de comunicación entre personas, sólo comunicación instintiva.

AGRADECIMIENTOS

Los agradecimientos están destinados a las personas que han aportado, desde diferentes ámbitos, a que pudiera llegar a este punto de mi vida lleno de alegría y felicidad.

Comenzaré por los espacios académicos y sus miembros, que hicieron posible la realización de esta Tesis Doctoral y luego, no menos importante, las personas que desde sectores externos a los académicos han sabido estar presentes, brindándome lo necesario para poder disfrutar esta etapa.

Agradezco, primera y profundamente, a mis queridas y excelentísimas directoras, Patricia Allegretti y Susana Cortizo, las cuales han aportado las alícuotas más importantes para transitar este camino. Dos personas con personalidades muy diferentes y que no obstante, han sabido complementarse tan bien para llevar adelante este trabajo.

Gracias Patri, por ser tan buena persona, depositar tanta confianza en mí, tenerme una paciencia infinita, considerarme el nene mimado del grupo y haberme enseñado y apostar siempre al cariño entre las personas. También por ser la culpable de que hoy esté defendiendo esta tesis para ser ¡Doctor en Química!

Su, siempre voy a estar agradecido por las enseñanzas que me diste, por enseñarme a ser perseverante en la labor de todos los días, por confiar en mí y enseñarme a cuidar las cosas valiosas del conocimiento. Por enseñarme a luchar y demostrarme que con trabajo todo es posible.

A los miembros del LADECOR,

- ✚ Mercedes Schiavonni, por ser además de una compañera de trabajo, una amiga, una gran consejera y confidente. Te agradezco mucho tus consejos, porque sé que van desde el corazón.
- ✚ Danila Ruiz, ¡mi querida hermana! Gracias de corazón por todo lo que hiciste y haces por mí. Por apañarme y cubrirme en mis macanas de todos los días. Por haberme orientado hacia los queridísimos β -cetonitrilos.

- ✚ Sergio Laurella, ¡amigo querido!, por entenderme y escucharme en mis momentos de tristeza y locura. Por aconsejarme y decirme, cosa muy importante a veces, lo que quiero escuchar.
- ✚ Jorge Furlong, por depositar tanta confianza en mí en Determinación de Estructuras, ser tan divertido, consejero y buena persona. Por los entretenidos momentos vividos en los congresos de Orgánica.
- ✚ Belén, la hija mayor, por haber depositado la inmensa confianza en mí al elegirme como su Asesor Experimental de trabajo final. Por brindarme hermosos momentos de discusiones científicas, charlas locas y mucho más.
- ✚ Agustín y Federico, los hijos menores, también por confiar en mí y permitirme ser parte de su formación profesional. Por soportar que les esté encima todo el día. Por las juntadas, salidas y diversiones.
- ✚ Dacio, una persona muy valiosa para el grupo, por el empuje que tiene al momento de trabajar y por hacerme calentar de vez en cuando. ¡Y por ser tan buen amigo!
- ✚ Roque, una excelente persona, por la buena onda inentendible que tiene y siempre estar ahí para las charlas facebook.
- ✚ Clau, por alegrar los momentos en los que está en el laboratorio con su hermosa presencia.
- ✚ Hebe y Celia, con quien compartí el primer año de trabajo, ¡dos grandes personas!
- ✚ Los más pequeños, Agustín S., Maricel, Gastón, Gero, Noelia, Maca, con los cuales hemos vivido hermosos y divertidos momentos.
- ✚ Franco, por ponerle una cuota extra orgánica al laboratorio, los mates y buenos momentos. ¡Los asados y trucos!

- ✚ Lean, por ser uno más, por las buenas charlas, las meriendas y los congresos de orgánica.
- ✚ Carlitos, por ser un gran compañero, desde la carrera hasta hoy.
- ✚ Alicia, por brindarme siempre una mano cuando la necesite en mis momentos de crisis sintéticas.
- ✚ Pedro, Rodolfo, Yiya, Omar, Mariano, Leticia, Gustavo, Cintia, María Luisa, por brindar su ayuda en todo momento y la buena onda de todos los días.
- ✚ Agustín y Rubén, por las medidas de RMN siempre a las apuradas.
- ✚ Dr. Héctor Di Loreto, por los consejos brindados y también por los reactivos facilitados para la realización de esta tesis.

A los miembros del INIFTA,

- ✚ Tamara Oberti, por ser la gran persona que es, enseñarme tantas cosas, entre ellas, que un tropezón no es caída, sino a veces un empuje hacia más arriba. ¡Gracias por quererme y malcriarme tanto, amiga del alma!
- ✚ Marcos Coustet, la persona con el oído más grande del mundo. Por escucharme, tenerme tanta paciencia y bancarme en todo. Por aconsejarme y decirme la justa en muchas cosas. ¡Gracias hermano!
- ✚ Magalí Pascualone, por ponerle siempre la cuota de buena onda y humor a todos los momentos. Por hacerme reír tanto y ser tan solidaria y buena persona.
- ✚ Juanma, por los buenos momentos en el laboratorio y también a su familia, Naty y el Gordo, por los buenos momentos fuera del trabajo.
- ✚ El Negro y Fer, el dúo dinámico. Por tener tanta paz y tranquilidad. Por brindarme ayuda y por estar siempre de buen humor.

- ✚ El Colo, por las extensas risas, de las cuales la gran mayoría, no sabemos por qué son.
- ✚ Gime, por los buenos momentos en el 307 con la red 92.
- ✚ A todo el personal del INIFTA, vitroplastía especialmente, por hacerme los tubos de reacción tan rápido y salvarnos cuando rompíamos la línea de vacío. Y por tener tanta buena onda.

A la Universidad Nacional de La Plata, por haberme formado desde el comienzo de mi carrera académica, abriéndome sus puertas de manera gratuita y haberme dado tan excelente formación.

Al CONICET, por otorgarme las becas para la realización de esta tesis.

A todos mis compañeros de CIBEX y luego de la Licenciatura en Química, con los cuales hemos pasado momentos increíbles y hemos disfrutado tanto esas semanas de convivencia y estudio,

- ✚ Melisa, mi gran amiga desde el primer año de la carrera, con quien hemos formado lazos de amistad muy grandes que hoy se mantienen muy firmes;
- ✚ Diego, amigo también desde primer año, quien nos ha enseñado muchas cosas de la ciudad a los inofensivos del interior;
- ✚ Al gran y espectacular grupo de los químicos. Eva, con quien arrancamos desde segundo año y seguimos juntos hasta cuarto. Gracias por las convivencias de días, los buenos momentos y los lazos formados. Natachita, una persona increíble con la que transitamos juntos muchos años y vivimos muchas cosas lindas juntos. ¡Te quiero y admiro mucho! Emi, el gran genio que nos explicaba todos los fenómenos fisicoquímicos de manera tan sencilla. Un gran amigo hoy. Gastón, una gran persona con la que si bien hoy nos juntamos muy poco, nos divertimos como en aquellos tiempos (y a la Sole!). Basilio, el gran colgueti que siempre cae de improvisto, una gran persona que se hace querer.

✚ Magui (Gargaret), ídola total; Nacho P d B, por las extensas discusiones; Carolina B. O., por las lindas cursadas de Exp.

A compañeros de cátedra con los que he vivido muy buenos momentos, Gustavo Suarez; Julio Ascarate; Pablo Fernandez; Valentina Pastore; Vale Palermo; Cristian Lillo; Pablo Peruzzo; Luciana Gavernet; Romi Frenzel; Amor, Sonrisas y Colores; Ana María Castroluna.

A todos los alumnos/as de hoy y siempre que dan un aporte importantísimo a mi bienestar de todos los días.

Al grupo de Polímeros Nanoestructurados y Geles de Madrid, España,

✚ Primeramente a la Dra. Carmen Mijangos, líder del grupo, por haberme invitado a realizar una estadía en su grupo de investigación y abrirme las puertas de manera amena y agradable para que mi periodo allí haya resultado muy provechoso.

✚ Iwona Blaszczyk Lezak, por haber estado a mi lado durante toda mi estadía, enseñando y ayudándome. Por ser tan buena conmigo.

✚ Jon, Aurora, Vanesa, Daniel, Rebeca y Coro por ser tan buenos compañeros de laboratorio y por los excelentes e inolvidables momentos fuera del ámbito laboral.

✚ Luis, por haber sido un gran compañero de trabajo y de aventuras por Europa.
¡Gracias Amigo!

✚ Isabel, Nacho, Malena y Mónica por las ayudas en las diferentes medidas realizadas.

También quiero agradecer a otras personas que han sido importantes en mi estadía en España. María Canale, Diego, Mario, David y María, gracias por los buenos momentos vividos.

Por último y especialmente, quiero agradecer a las personas que han estado acompañándome durante este trayecto desde ámbitos externos. Mi querida prima Verónica, Juan Tasara, El loco Yamil, Vicky Pagani, Santi Rimada, Manu Rojas. ¡Gracias por el aguante!

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS.....	19
CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE.....	25
1.1. LOS β-CETONITRILOS Y LOS β-HIDROXINITRILOS.....	26
1.2. TAUTOMERISMO GENERAL Y EN β-CETOCOMPUESTOS.....	30
1.2.1. Evidencias de estudio de equilibrio tautomérico por Espectrometría de Masa.....	32
1.2.2. Evidencias de estudio de equilibrio tautomérico por Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.....	35
1.2.3. Evidencias de estudio de equilibrio tautomérico por	
1.2.4. Espectroscopia Vibracional.....	38
1.2.5. Evidencias de estudio de equilibrio tautomérico mediante cálculos Teóricos.....	40
1.2.6. Evidencias del equilibrio tautomérico en β-cetonitrilos.....	41
1.3. MATERIALES POLIMÉRICOS TAUTOMÉRIZABLES.....	44
1.3.1. Homopolímerización y Copolimerización.....	44
1.3.2. Monómeros tautomericos estudiados en reacciones de Polimerización.....	49
1.3.3. Aplicación de sistemas poliméricos con las funcionalidades	
1.3.4. presentes en los monómeros estudiados.....	52
1.4. NANOESTRUCTURAS POLIMÉRICAS UNIDIMENSIONALES	54

CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.....	61
2.1. EQUIPAMIENTO, SOFTWARE, REACTIVOS Y SOLVENTES.....	63
2.1.1. Métodos espectrométricos y espectroscópicos.....	63
2.1.1.1. Cromatografía Gaseosa-Espectrometría de Masas.....	63
2.1.1.2. Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.....	64
2.1.1.3. Espectroscopia Infrarroja.....	64
2.1.1.4. Espectroscopia Raman.....	65
2.1.2. Cromatografía de Exclusión Molecular.....	65
2.1.3. Calorimetría Diferencial de Barrido.....	66
2.1.4. Análisis Termogravimétrico.....	67
2.1.5. Pruebas Mecánicas.....	68
2.1.6. Medidas Viscosimétricas.....	68
2.1.7. Microscopía SEM.....	68
2.1.8. Software.....	69
2.1.9. Cálculos Teóricos.....	69
2.1.10. Reactivos y solventes comerciales.....	70
2.1.10.1. Compuestos inorgánicos.....	70
2.1.10.2. Compuestos orgánicos y solventes.....	71
2.1.11. Reactivos y solventes no comerciales.....	72
2.2. SÍNTESIS DE LOS MONÓMEROS.....	75
2.2.1. Procedimiento experimental general de obtención de los β-hidroxinitrilos-γ,δ-insaturados.....	78
2.2.1.1. Procedimiento experimental general de obtención de LDA.....	78
2.2.1.2. Procedimiento experimental de obtención de 3-hidroxi-4-metil-4-pentenitrilo (HM1) y 4-etil-3-hidroxi-4-pentenitrilo (HM2)...	78
2.2.1.3. Procedimiento experimental de obtención de 5-fenil-3-hidroxi-4-pentenitrilo (HM3) y 5-fenil-3-hidroxi-2-metil-4-pentenitrilo (HM4).....	80
2.2.1.4. Procedimiento experimental de obtención de 2,5-difenil-3-hidroxi-4-pentenitrilo (HM5).....	82

2.2.2. Procedimiento experimental general de obtención de los β-cetonitrilos-γ,δ-insaturados.....	84
2.2.2.1. Procedimiento experimental de síntesis de 4-metil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM1) y 4-etil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM ₂).....	85
2.2.2.2. Procedimiento experimental de síntesis de 5-fenil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM3), 5-fenil-2-metil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM4), 2,5-difenil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM5) y 2-ciano-5-fenil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM6).....	87
2.2.2.3. Alternativa de síntesis para la obtención de 5-fenil-2-metil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM4).....	90
2.3. SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS.....	92
2.3.1. Reacciones de copolimerización de MOP.....	92
2.3.1.1. Procedimiento experimental general de copolimerización empleando condiciones de calentamiento térmico.....	92
2.3.1.2. Procedimiento experimental general de copolimerización empleando condiciones de microondas.....	94
2.4. FABRICACIÓN DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS UNIDIMENSIONALES.....	95
2.4.1. Fabricación de plantillas porosas de alúmina anódica.....	95
2.4.1.1. Aluminio de partida.....	97
2.4.1.2. Preparación del Al.....	97
2.4.1.3. Limpieza de las plantillas.....	102
2.4.2. Infiltración de tres copolímeros tautoméricos seleccionados en las plantillas porosas de alúmina anódica.....	102
2.4.3. Estudios morfológicos y térmicos sobre los sistemas nanoestructurados obtenidos.....	104
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	107
3.1. ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LOS MONÓMEROS.....	108
3.1.1. Estudio mediante CG-MS.....	110

3.1.1.1. Estudio estructural mediante CG-EM de los Monómeros HM.....	111
3.1.1.2. Estudio estructural mediante CG-EM de los Monómeros CM.....	119
3.1.1.3. Estudio del tautomerismo mediante CG-EM.....	124
3.1.2. Estudio del tautomerismo mediante espectroscopia vibracional	
<i>infrarroja.....</i>	135
3.1.3. Estudio del tautomerismo mediante cálculos DFT en fase gaseosa.....	138
3.1.4. Estudio del tautomerismo mediante 1H-RMN en solución.....	147
CONCLUSIONES PARTE I.....	153
3.2. CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS COPOLÍMEROS OBTENIDOS.....	155
3.2.1. Resultados de las síntesis.....	155
3.2.2. Caracterización e identificación espectrométrica de los copolímeros.....	158
3.2.2.1. Espectroscopia vibracional IR y Raman.....	158
3.2.2.2. Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.....	161
3.2.3. Estudio de la copolimerización en solución.....	169
3.2.4. Propiedades viscosimétricas de los nuevos materiales.	
<i>Influencia del equilibrio tautomérico.....</i>	172
3.2.5. Caracterización térmica de los copolímeros obtenidos.....	174
3.2.5.1. Calorimetría diferencial de barrido.....	174
3.2.5.2. Análisis termogravimétrico.....	176
3.2.6. Caracterización mecánica de los copolímeros obtenidos.....	178
CONCLUSIONES PARTE II.....	180
3.3. CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE LAS NANOESTRUCTURAS 1D	
<i>DE LOS COPOLÍMEROS OBTENIDOS.....</i>	182
3.3.1. Resultados de la obtención de las PPAA.....	182
3.3.2. Resultados de la infiltración de los CoStMOP.....	184
3.3.3. Estudios morfológicos de las nanoestructuras 1D obtenidas.....	185
3.3.3.1. Microscopía electrónica de barrido.....	185
3.3.3.2. Microscopía Raman Confocal.....	187
3.3.3.3. Calorimetría diferencial de Barrido.....	190
3.3.3.4. Análisis Termogravimétrico.....	192
CONCLUSIONES PARTE III.....	196

CONCLUSIONES GENERALES.....	197
PERSPECTIVAS FUTURAS RELACIONADAS A LAS POSIBLES APLICACIONES DE ESTOS MATERIALES.....	200
APORTES CIENTÍFICOS DERIVADOS DE ESTA TESIS.....	201
REFERENCIAS.....	203

*INTRODUCCIÓN GENERAL Y
OBJETIVOS*

La interdisciplina científica es un gran desafío por el cual transita la ciencia de nuestros días. El estudio interdisciplinario significa abordar un problema desde la visión de distintas disciplinas, principios y a menudo incluso, desde distintos paradigmas. Observando de este modo, sus diversos componentes para lograr así, una visión más aguda, más completa de un determinado fenómeno.

La síntesis orgánica es uno de los campos de la ciencia básica más importante de la Química Orgánica. Permite el avance de muchas áreas de las ciencias de la salud, de la tecnología, de la ciencia de materiales, entre otras. En adición, la presencia de grupos potencialmente tautoméricos en compuestos orgánicos, permite la versatilidad de los mismos, dándole mayor especificidad en sus aplicaciones. El tautomerismo, una clase especial de isomería, juega un rol muy importante en la Química Orgánica, la Bioquímica, Química Medicinal, Farmacología, Biología Molecular y en la vida misma.

Por otro lado, los materiales poliméricos son imprescindibles en cualquier actividad humana. Estos materiales, sin duda, juegan un rol ineludible en la sociedad, la economía y el progreso de las ciencias. Si a esto, sumamos la posibilidad de arribar a polímeros nanoestructurados y multicomponentes, con el rol que está ocupando la nanociencia y la nanotecnología en diversos ámbitos de la ciencia y la tecnología mundial, no cabe duda la complementariedad e interdisciplinariedad entre los mencionados campos del conocimiento.

Hoy, la Nanociencia y Nanotecnología son sectores estratégicos de cualquier programa de investigación a nivel nacional e internacional. El presupuesto nacional, destinado a investigaciones relacionadas con la nanociencia, se ha incrementado exponencialmente en los últimos años. Parte del gran interés de la Nanotecnología deriva a que se está comprobando que la organización de las sustancias a escala nanométrica es la clave del futuro de los sistemas biológicos. La Nanotecnología permitirá ubicar componentes y agrupaciones de componentes en el interior de células y obtener nuevos materiales basados en los métodos de auto-organización propios de la Naturaleza. En la escala nanoscópica se está demostrando que los polímeros son la clave para el desarrollo de materiales y/o dispositivos con respuesta a estímulos, para la electrónica flexible, para el uso de biomateriales para la regeneración de tejidos del cuerpo humano, para el uso de nanosensores, y otras aplicaciones. Sin lugar a dudas, el éxito de estos materiales se debe, por un lado, a la infinidad de estructuras poliméricas que se pueden obtener y al

amplio conocimiento que se tiene de ellas y, por el otro lado, debido al amplio espectro de propiedades específicas que ofrecen, como su baja densidad y fácil procesamiento que los diferencia muy positivamente de otros materiales.

Esta tesis doctoral fue un desafío entre dos grupos de investigación abocados a diferentes disciplinas de la Química Orgánica, el Grupo Determinación de Estructuras del Laboratorio de Estudio de Compuestos Orgánicos y el Grupo Macromoléculas del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas. Ambos pertenecientes a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata. En estos grupos se desarrolló la primera y segunda parte del trabajo. La tercera parte se llevó a cabo en colaboración con el grupo Polímeros Nanoestructurados y Geles del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros de Madrid, España.

El objetivo general de esta tesis fue interdisciplinar el estudio estructural de nuevos compuestos con potencial capacidad de tautomerizar con la ciencia de materiales mediante la fabricación de polímeros con dichas estructuras como unidades precursoras. Los materiales poliméricos así obtenidos, también con posible capacidad de tautomerizar, se proyectaron someter a un proceso de nanoestructuración para luego evaluar sus diferentes propiedades y compararlas con las correspondientes a los polímeros no nanoestructurados. Por último, se pretendió pensar en posibles aplicaciones de estos nuevos "*Polímeros Tautoméricos Nanoestructurados*". Estos resultados conducirían a proyectar las aplicaciones de estos nuevos *Polímeros Tautoméricos Nanoestructurados* en diversas áreas de relevancia industrial o biotecnológica.

Los objetivos específicos planteados fueron los siguientes:

- 1) Síntesis e identificación de una familia de β -hidroxinitrilos y β -cetonitrilos de variada sustitución;
- 2) Determinación de las constantes de equilibrio presentes en las familias en fase gaseosa y en solución. Efecto de los sustituyentes sobre el desplazamiento del equilibrio. Estudios espectrométricos (Resonancia Magnética Nuclear y Espectrometría de Masa);

- 3) Análisis de la reactividad de dichos compuestos bajo condiciones de polimerización radical térmica y empleando energía de microondas;
 - 4) Evaluación estructural de los polímeros obtenidos;
 - 5) Análisis de las propiedades de los polímeros: en solución (viscosidad, pesos moleculares promedio) y en estado sólido (temperatura de transición vítrea, resistencia tensil);
 - 6) Por último, se planteó el nanomoldeo de los polímeros obtenidos en plantillas porosas de alumina anódica para obtener nanoestructuras poliméricas unidimensionales. Estudio morfológico y análisis comparativo de las propiedades del material en masa y nanoestructurado.
-

Este manuscrito está ordenado en tres capítulos:

El primero de los capítulos describe el “*Estado de Arte*” de las temáticas desarrolladas. Recopila un breve resumen de un estudio bibliográfico exhaustivo sobre las publicaciones desarrolladas en los temas que competen a esta tesis para encuadrarla en un contexto original, internacional y actualizado. Se menciona el interés por el estudio del tautomerismo en diferentes clases de compuestos y las diferentes técnicas que han sido y son utilizadas para evidenciarlo, caracterizarlo y cuantificarlo. También se aborda la importancia de los sustratos seleccionados desde diferentes aspectos científicos. Luego se mencionan los pocos trabajos que abordan materiales poliméricos compuestos de sustratos con potencial tautomerismo y los diferentes estudios realizados sobre los ellos. Por último, se exponen los desarrollos sobre la nanoestructuración y moldeo de polímeros preformados para llegar a Nanoestructuras Poliméricas Unidimensionales y se menciona el nuevo y gran interés en estas potenciales estructuras para diferentes aplicaciones en variados campos de la ciencia aplicada.

El segundo capítulo describe la “*Parte Experimental*” del trabajo. Se describen, en primer lugar, las diferentes rutas de síntesis para llegar a los compuestos monoméricos objetivo, así como las técnicas de caracterización e identificación de los mismos y las metodologías teóricas y experimentales utilizadas para elucidar las formas tautoméricas presentes. En segundo lugar, se describen los detalles sobre las reacciones de polimerización llevadas a cabo en condiciones de calentamiento térmico

convencional y empleando energía de microondas, y las técnicas experimentales de caracterización, identificación y evaluación de las propiedades en solución (viscosidad, pesos moleculares promedio) y en estado sólido (térmicas y mecánicas) de los nuevos materiales poliméricos. Por último, se muestran las técnicas utilizadas para la obtención de las Nanoestructuras Poliméricas Unidimensionales de los polímeros obtenidos y las técnicas que se utilizaron para su caracterización, estudio morfológico y evaluación de las propiedades térmicas.

El tercer capítulo, *“Resultados y Discusión”*, muestra y discute en primer lugar, los resultados de cada parte por separado. Finalmente se presenta una integración de los mismos para arribar a conclusiones generales sobre los estudios desarrollados en estos nuevos sistemas poliméricos.

Luego de las conclusiones antes mencionadas se describen las posibles aplicaciones de estos nuevos sistemas y los intentos y pruebas que se están llevando a cabo sobre los mismos.

CAPITULO 1:

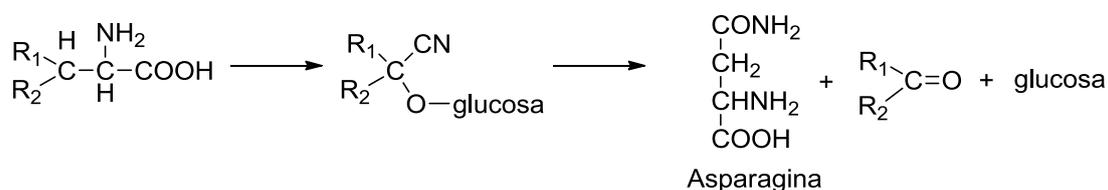
ESTADO DEL ARTE

1.1. LOS β -CETONITRILOS Y LOS β -HIDROXINITRILOS

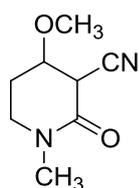
Entre las importancias que presentan los compuestos seleccionados en esta tesis doctoral, se menciona primeramente la síntesis orgánica, ya que los β -cetonitrilos y los β -hidroxinitrilos ópticamente activos, son moléculas bifuncionales de gran utilidad sintética debido al elevado número de modificaciones que se pueden realizar, tanto sobre los grupos carbonilo e hidroxilo, como sobre el grupo ciano.

La literatura acerca de la bioquímica del grupo ciano, que ha revelado el rol central de los nitrilos en la bioquímica de las plantas, data de los años 60. Por ejemplo, la cianogénesis (formación de HCN) fue una de las formas más simples de taxonomía de las plantas. De hecho, muchas especies se han clasificado en base a su producción de HCN.¹⁻⁴ El aislamiento exhaustivo y las correspondientes investigaciones estructurales han mostrado que el HCN proviene usualmente de una cianhidrina glicosídica, como la amigdalina; por otro lado, la producción de HCN por parte de las plantas, constituye una defensa contra el ataque de algunos artrópodos.⁵

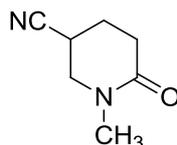
Los experimentos llevados a cabo sugieren que los glicósidos cianogénicos constituyen un reservorio de HCN en la planta, el que es utilizado convenientemente en la síntesis de asparagina, la forma amida del ácido aspártico:⁶



Dos cianopiridonas han sido aisladas de plantas: la ricinina, a partir de aceite de castor, *Ricinus communis* L.⁷ y la nudiflorina, a partir de aceite de lino, *Trewia nudiflora*.⁸ Esto da cuenta de la importancia del grupo ciano en la naturaleza.

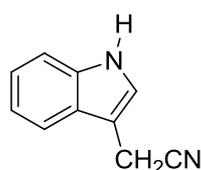


Ricinina



Nudiflorina

El indolacetonitrilo es un representante de una familia de hormonas vegetales relacionadas con el ácido indolacético.



indolacetonitrilo

Más detalles acerca de la importancia del grupo ciano en la biosíntesis de alcaloides y de sus funciones biológicas en general se encuentran descriptas en la literatura.⁹

Por otro lado, de los numerosos grupos funcionales de utilidad en síntesis orgánica, el grupo ciano es uno de los más versátiles. La facilidad con que puede ser introducido a través de reacciones de sustitución, tanto en carbonos saturados como en no saturados, y su rápida transformación en grupos funcionales C-O en los puntos finales de la escala de oxidación, son sin duda responsables de su importancia sintética.¹⁰⁻¹⁶

La importancia del grupo nitrilo se puede ver en diversas reacciones, que se clasifican en los siguientes grupos:

- ✚ Reacciones de reordenamiento en las que el grupo ciano es un participante directo.
- ✚ Reacciones involucrando el esqueleto carbonado en las que el grupo ciano es atacado.
- ✚ Reacciones en las que el grupo ciano aparece en el material de partida o en el producto a partir de otra fuente diferente a la sustitución directa.
- ✚ Reacciones en las que la presencia del grupo ciano es considerada esencial pero el grupo mantiene su integridad durante el curso de la reacción.

🌈 Reacciones en las que el grupo ciano juega un rol como intermediario de las mismas.

El reciente interés por los β -cetonitrilos radica en sus características de biorreducción¹⁷⁻¹⁹ y resolución cinética²⁰ para la preparación de cetonas enantioméricamente puras y de alcoholes que contengan un estereocentro cuaternario, en consonancia con la importancia de la actividad óptica de β -hidroxinitrilos como intermediarios en la preparación de γ -amino alcoholes de interés farmacológico (como por ejemplo, el antidepresivo fluoxetina).²¹

Se han llevado a cabo biorreducciones de diferentes β -cetonitrilos con microorganismos que contienen oxidoreductasas apropiadas. Así, se ha conseguido preparar β -hidroxinitrilos con uno y dos centros quirales y elevados excesos enantioméricos, ya que los derivados de β -hidroxiácidos ópticamente activos son compuestos versátiles en síntesis asimétrica.²²⁻²³

Acerca de los métodos de preparación de los mismos, la reducción microbial de los β -cetoésteres provee uno de los procesos más efectivos.²⁴ Sus análogos nitrogenados, β -cetoamidas y β -cetonitrilos, también han sido sujetos a biorreducción, pero en un rango más limitado.²⁵

El antidepresivo fluoxetina se ha preparado, de esta manera, a partir del 3-hidroxi-3-fenilpropanonitrilo.²¹ Por otro lado, una de las características de la biorreducción de β -cetonitrilos no sustituidos es la competencia con la reacción de α -etilación, lo que desemboca en una reducción del rendimiento del producto deseado.²⁶⁻²⁷

La incubación de benzoilacetónitrilo con el hongo *Curvularia lunata* en presencia de etanol provoca que, además de la reducción del grupo carbonilo, se introduzca un resto etilo en dicha posición. Esta reacción se ha optimizado en términos de rendimiento químico y estereoselectividad y se ha estudiado su mecanismo de manera empírica. Posteriormente, dicha reacción se ha hecho extensiva a otros alcoholes alifáticos diferentes del etanol y a diferentes β -cetonitrilos sin sustituyentes en la posición alfa.²⁸ El uso de metanol, como co-solvente, inhibe la reacción de alquilación-reducción. Esto permite la biorreducción de benzoilacetónitrilo por el hongo *Curvularia lunata* de forma quimio- y enantioselectiva.¹⁸ La biorreducción de 2-oxocicloalcanocarbonitrilos, por la levadura *Saccharomyces montanus*, tiene lugar a través de una resolución cinética

dinámica. Ésto es debido a la racemización in situ de estos sustratos. Este proceso permite obtener los correspondientes β -hidroxinitrilos con excelentes rendimientos y prácticamente enantiopuros. Dichos productos se utilizan como materia de partida en la preparación de β - y γ -aminoalcoholes alicíclicos ópticamente activos.¹⁷ La presencia de un centro quiral, configuracionalmente estable, hace que la biorreducción por el hongo *Mortierella isabellina* de 1-metil-2-oxocicloalcanocarbonitrilos dé lugar a dos diastereómeros enantioenriquecidos. La posterior separación de ambos y su oxidación permiten recuperar ambos enantiómeros de la cetona, que pueden someterse nuevamente a biorreducción para conseguir mayores excesos enantioméricos. Finalmente, un desarrollo matemático permite conocer a priori la viabilidad de este proceso iterativo.²⁰

Por otro lado, se ha encontrado que el benzoilacetonitrilo y sus análogos monofluorados son inhibidores efectivos de la artritis inducida en ratas.²⁹

Los β -cetopropionitrilos, que contienen un grupo carbonilo o tiocarbonilo en posición alfa, se han utilizado como agentes anti-inflamatorios y/o anti-artríticos.³⁰ También como antibacteriales.³¹⁻³²

Los α -aril- β -cetonitrilos constituyen intermediarios sintéticos en la preparación de una serie de moléculas biológicamente importantes. Tal es el caso del receptor antagonista corticotrofina (CRF).²⁵ Desde este punto de vista, la gran diversidad de β -cetonitrilos accesibles sintéticamente implica un impacto significativo en el rango de estructuras a ser estudiadas.

Los β -cetonitrilos son ampliamente utilizados como intermediarios en numerosas síntesis y constituyen una clase importante de precursores difuncionales para la síntesis de numerosos heterociclos, incluyendo aminopirazoles,¹³ aminoisoxazoles,¹⁴ dihidropiranos y dihidrotiopiranos,¹⁴ piridonas,¹⁵ pirimidinas,¹⁶ quinolinas,³³ e imidazoles;¹⁶ y en adición, la pérdida de ácido cianhídrico conduce a cetonas.¹⁶⁻¹⁹

1.2. TAUTOMERISMO GENERAL Y EN β -CETOCOMPUESTOS.

El tautomerismo, una clase especial de isomería, juega un rol muy importante en la Química Orgánica, la Bioquímica, Química Medicinal, Farmacología, Biología Molecular y en la vida misma.³⁴

La comprensión del mecanismo de muchas reacciones³⁵⁻³⁶ y procesos bioquímicos-incluyendo aquellos que involucran interacciones específicas con proteínas, enzimas, y receptores,³⁷⁻³⁸ en los que, un sustrato o intermediario activo tautomeriza- requiere una comprensión exhaustiva del proceso de tautomerización.

El tautomerismo explica parcialmente la estructura de los ácidos nucleicos y sus mutaciones y tiene aplicación en el diseño computacional de drogas.³⁹ Ocurre frecuentemente en productos naturales, como bioaminas y aminoácidos, bases púricas y pirimidínicas y porfirinas.⁴⁰⁻⁴²

Es también muy importante en reacciones de transferencia protónica intramolecular, las que, por definición, se asocian con cambios en la distribución de electrones- π . En general, la deslocalización de estos electrones juega un rol preponderante en sistemas tautoméricos y afecta dicho equilibrio, junto a otros factores, tales como, estabilidad de grupos funcionales, aromaticidad, efecto del sustituyente, uniones de H intramoleculares e influencias externas. (Luz, temperatura, acidez, solvente, etc).⁴³

La generación de enoles simples en solución ha sido de gran interés durante muchos años. De hecho, existen excelentes métodos de síntesis de los mismos.⁴⁴⁻⁴⁵ Dichos enoles, los que son termodinámicamente menos estables con respecto a sus isómeros carbonílicos, se pueden detectar por métodos espectrométricos.

Por otro lado, las formas enólicas de ácidos carboxílicos simples y sus derivados, tales como ésteres, amidas y anhídridos, nunca se han detectado en solución. La relativa inestabilidad de esos enoles se puede atribuir a la estabilización por resonancia de los isómeros ceto.

Los datos de estabilidad y tiempo de vida de los enoles de aldehidos se pueden encontrar en la literatura.⁴⁶ Para el caso de ácidos carboxílicos, es conocida la baja estabilidad de sus enoles.⁴⁷⁻⁴⁸ No obstante, algunos de estos tautómeros de corta vida se

han podido observar o eventualmente preparar, como intermediarios en reacciones orgánicas.⁴⁹⁻⁵³

Un estudio teórico realizado por O'Neill y Hegarty mostró que la diferencia de energía calculada entre el ácido acético y el 1,2-etanodiol es 10 kcal/mol mayor que entre el acetaldehído y el etanol.⁵⁴ Lo que sugiere que los enoles de los ácidos carboxílicos (y sus derivados) tendrían menor estabilidad que los de los aldehidos y cetonas. Dichos enoles pueden ser fuertemente estabilizados a través de la introducción de grupos voluminosos en el carbono α al grupo carbonilo.⁵⁵⁻⁵⁶ En algunos casos, el enol puede llegar a ser el tautómero más estable termodinámicamente, pero no desde el punto de vista cinético.⁵⁷

La química de los enoles ha sido objeto de estudio desde dos décadas atrás.⁵⁸ Particularmente de los derivados de ácidos carboxílicos, ésteres y amidas.^{46,58-60} O'Neill y Hegarty sintetizaron y caracterizaron enoles derivados de ácidos carboxílicos y de ésteres, utilizando el método de Fuson (desarrollado para cetonas) basado en la desestabilización relativa de la forma ceto a través de la utilización de sustituyentes voluminosos, como por ejemplo C_6Me_5 .⁵⁴

La posición del equilibrio ceto-enólico está influenciada por varios factores, particularmente por efectos estéricos y electrónicos de los sustituyentes y la naturaleza del solvente. Respecto de éste último, se puede comprender su efecto sobre la constante de equilibrio tautomérica a la luz de la gran tendencia del tautómero enol hacia la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares. Mientras que el tautómero ceto puede formar enlaces de hidrógeno en solventes próticos, estabilizándolos.

En el caso de β -dicetonas cíclicas, como por ejemplo, 1,3-ciclopentanodiona, los sustituyentes voluminosos favorecen a la forma ceto, mientras que los grupos alquílicos primarios favorecen el tautómero enólico.⁶¹

La transferencia protónica y las uniones por puente de hidrógeno son dos aspectos importantes en la estructura y reactividad de compuestos simples y complejos desde agua hasta ADN.⁶²⁻⁶³ Los compuestos β -dicarbonílicos exhiben ambas propiedades, por lo que constituyen uno de los mejores grupos para efectuar el estudio del tautomerismo ceto-enólico. Combinando en muchos casos un lento proceso de transferencia protónica

y una alta concentración de forma enólica, la que es estabilizada por puentes de hidrógeno intramoleculares.

1.2.1. Evidencias de estudio de equilibrio tautomérico por Espectrometría de Masa.

El tautomerismo en Química Orgánica ha sido ampliamente estudiado en fase condensada por métodos espectrométricos, especialmente por infrarrojo y ultravioleta. Los estudios por Espectrometría de Masa datan de unos 40 años. Época en que comenzó a reconocerse la importancia de los datos obtenidos por esta metodología para el estudio del tautomerismo en fase gaseosa.

La espectrometría de masa representa un método muy sensible para el estudio de equilibrios tautoméricos. Es capaz de detectar formas que tengan baja contribución, las que no pueden ser detectadas utilizando otras técnicas.

Además, provee una valiosa información en relación al equilibrio tautomérico cuando se llevan a cabo estudios de diversas familias de compuestos orgánicos, dado que, factores externos, como efecto del solvente, interacciones intermoleculares, etc, pueden excluirse del sistema en fase gaseosa, de modo que el proceso sea unimolecular.⁶⁴

La importancia de los datos obtenidos reside en varios factores, pero hay dos que pueden considerarse claves:

- ✚ Las asignaciones de los fragmentos para cada tautómero específico conlleva a una relación de abundancias que se puede correlacionar con el contenido ceto/enólico.
- ✚ Se supone que la ionización en la fuente de iones no ejerce efecto sobre la posición del equilibrio tautomérico. De modo que los resultados reflejan el contenido de cada tautómero en fase gaseosa previo a la ionización.

Se han informado estudios estructurales involucrando el tautomerismo ceto-enólico de diversas familias de compuestos a través del estudio de sus espectros de masa.

Nagraba y colaboradores⁶⁵ investigaron los fragmentos producidos por los tautómeros ceto y enol. Por otro lado, Holmes y Lossing⁶⁶⁻⁶⁷ estudiaron las energías de los iones

positivos de los tautómeros ceto y enol, concluyendo que los iones enólicos son termodinámicamente más estables que sus respectivas formas ceto. Dichos estudios fueron realizados sobre iones producidos en fase gaseosa.

Se ha demostrado que el intercambio de hidrógenos enolizables por átomos de deuterio ocurre en el sistema de inyección de un espectrómetro de masa. Esto indica que el equilibrio ceto-enólico debe establecerse en el sistema de inyección.⁶⁸

MacLeod estudió la posibilidad de la existencia de tautomerismo en los iones moleculares antes y después de la fragmentación inducida por impacto electrónico.⁶⁹

Zamir y colaboradores⁷⁰ encontraron una nueva aplicación de la espectrometría de masa que consiste en el estudio del efecto de la temperatura de inyección sobre el espectro de masa y la correspondiente estimación de los calores de tautomerización.

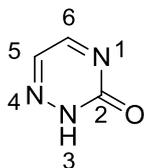
Al llevar a cabo el estudio de algunas β -dicetonas^{60,71-73} y comparar las diferentes sustituciones se concluyó que la fragmentación se encuentra influenciada por la magnitud del tautomerismo ceto-enólico de estos compuestos.

Los tautómeros diceto y ceto-enol de determinadas 1,3-dicetonas alifáticas pudieron ser separados por cromatografía gaseosa. Caso que no es común para la mayoría de las mezclas de tautómeros.⁷⁴

Maquestiau y Flammang, realizaron una importante contribución a la espectrometría de masa,⁷⁵⁻⁷⁶ utilizando diversas técnicas, tales como efectos isotópicos e iones metaestables.

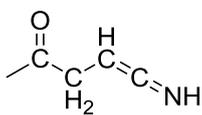
La resonancia ion ciclotrón provee información cuantitativa acerca del equilibrio tautomérico en fase gaseosa. Los resultados son complementados a menudo con espectrometría de masa. El problema es que se necesitan valores correctos para compuestos modelo, generalmente derivados metílicos. Dado que la diferencia de estabilidad entre los distintos tautómeros generalmente no es muy grande y que los efectos de la introducción de un grupo metilo son difíciles de calcular, los resultados sólo pueden considerarse semicuantitativos para estimar la estabilidad de los tautómeros individuales.⁷⁷⁻⁷⁸ Los equilibrios tautoméricos de 5-triazininonas se estudiaron a través de la comparación con los espectros de masa de sus derivados metilados.⁷⁹ Los resultados obtenidos para la 6-metil-5-triazoninona fueron confirmados por comparación con los espectros generados a partir de los N-etil

derivados. La posición del equilibrio tautomérico depende de la naturaleza de los sustituyentes en las posiciones 3- y 6-



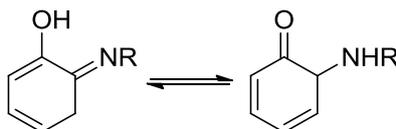
Estructura de triazinina.

Estudios de tautomerismo, efectos estéricos y estructurales de β -cetoenimas bidentadas, se llevaron a cabo utilizando espectrometría de resonancia magnética nuclear y espectrometría de masa combinada con cromatografía gaseosa.⁸⁰



Estructura de β -cetoenimas.

El espectro de masa de iminas fenólicas se puede distinguir fácilmente de sus tautómeros a través de los picos correspondientes a $[M-NHR]^+$ y $[M-OH]^+$ respectivamente. Los tautómeros *o*-Quinoides podrían excluirse mediante el resultado de las medidas de energías de ionización.⁸¹



Tautómeros *o*-Quinoides

El estudio del espectro de masa por impacto electrónico de una serie de compuestos inducen a la existencia de tautomerismo, el que depende de la sustitución.⁸²

Se ha demostrado en una serie de 1- y 3- acetilacetonas sustituidas⁸³ y en una gran variedad de compuestos carbonílicos y tiocarbonílicos,⁸⁴⁻⁹³ que no existe significativa interconversión de las formas tautoméricas en fase gaseosa luego de la ionización en el espectrómetro de masa por impacto electrónico. Esto es congruente con los estudios de variación de la temperatura de la fuente (no se observan cambios en los espectros de masa) y del puerto de inyección (esta última variación presenta influencia en los espectros de masa correspondientes), que pueden ser utilizados para los cálculos de los calores de tautomerización, con resultados que se correlacionan con los encontrados a través de cálculos de orbitales moleculares.⁹⁰

La separación de los tautómeros en las columnas analíticas es muy difícil. Por lo tanto, los diferentes caminos de fragmentación se pueden utilizar para la identificación de los tautómeros individuales. Para el caso de una serie de β -cetoésteres se observó separación cromatográfica de los tautómeros, cuya identidad fue confirmada a través del análisis de los correspondientes espectros de masa.⁹⁴

Se ha probado en diversos trabajos que los cálculos teóricos son de utilidad para correlacionarlos con la asignación de estructuras tautoméricas a través de datos espectrométricos; en particular, por espectrometría de masa.⁹⁵

1.2.2. Evidencias de estudio de equilibrio tautomérico por Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.

El tautomerismo ceto-enólico ha sido estudiado durante muchos años a través de técnicas tales como titulaciones bromométricas, espectroscopia infrarroja y ultravioleta. La historia de la espectrometría de resonancia magnética nuclear se encuentra íntimamente ligada al tautomerismo desde sus comienzos. Constituye una técnica que provee la oportunidad de investigar el equilibrio tautomérico sin afectar la posición del mismo.⁹⁶

A través de la misma se pueden obtener datos definitivos y cuantitativos acerca del mencionado equilibrio,⁹⁷ habiéndose publicado datos interesantes de espectrometría de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C en relación al tautomerismo para el caso de β -dicetonas.⁹⁸⁻¹⁰²

El espectro RMN de alta resolución suministra una amplia variedad de información acerca de sistemas tautoméricos: estructuras químicas y espaciales de los tautómeros, posiciones y longitudes de las uniones de hidrógeno, las cantidades de cada tautómero presentes, así como la velocidad y el mecanismo de su interconversión.

Generalmente se considera que las señales de ^1H -RMN son estrictamente proporcionales a las cantidades molares de un compuesto. Los estudios de ^1H -RMN en fase gaseosa, en función de la temperatura, proveen información más detallada acerca del equilibrio conformacional y el intercambio químico que el estudio en fase condensada.¹⁰³ Esta afirmación se basa en que, los datos obtenidos a través de estudios en fase gaseosa se pueden comparar mejor con cálculos teóricos que los correspondientes en fase condensada.

No obstante, existen severas limitaciones para los estudios en fase gaseosa. La volatilidad de la muestra, la sensibilidad, etc., limitan el rango de densidad y temperatura de trabajo.

En caso que el intercambio entre ambos tautómeros sea lento, la opción preferida para el estudio de tautomerismo es el método de integrar las señales. Para tiempos de vida cortos se utiliza el espectro a muy bajas temperaturas; pero no siempre es posible acceder a estas condiciones de trabajo. Con el objeto de salvar estas dificultades, se pueden usar cuatro técnicas alternativas:

- ✚ Utilización de las propiedades de los tautómeros individuales mediante la preparación de un derivado (cambiando, por ejemplo, el protón tautomérico por un grupo metilo), efectuando en los casos que lo ameriten, la corrección por efecto del sustituyente.
- ✚ Utilización de compuestos modelo de los cuales se conozca con certeza que existen exclusivamente en una de las dos formas tautoméricas.
- ✚ Utilización de propiedades medidas en estado sólido, donde generalmente existe sólo uno de los posibles tautómeros.
- ✚ Utilización de cálculos teóricos apropiados.¹⁰⁴

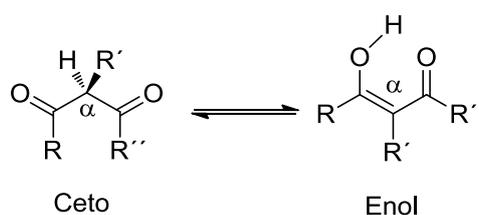
En el caso particular de compuestos β -dicarbonílicos, se han llevado a cabo numerosos estudios acerca del efecto del solvente, así como relaciones entre los valores de las constantes de tautomerización (K_T) y algunos parámetros empíricos. Relaciones denominadas *aproximación de relación de energía libre lineal* (LFER).^{97,101,105-106} El rango en las diferencias de la variación de energía libre que se puede estudiar se encuentra limitado por la sensibilidad del método. Si uno asume que la relación de concentración de los dos tautómeros que se pueden detectar por ^1H RMN va desde 2/98 a 98/2 (2%) o desde 1/99 a 99/1 (1%), la diferencia en $\Delta G_{298\text{K}}$ entre ambos valores extremos es $\delta\Delta G$ 19,3 (2%) a 22,8 KJ/mol (1%). Obviamente es necesario que el compuesto estudiado sea soluble en el solvente deseado. Dado que K_T depende también de otras variables, es adecuado trabajar también a diferentes concentraciones y a distintas temperaturas.

Se han encontrado efectos de la concentración¹⁰⁷⁻¹⁰⁸ y de la temperatura¹⁰⁹⁻¹¹¹ que llevaron a determinar valores de ΔH^0 y de ΔG^0 .

Existen trabajos que muestran la influencia de la estructura molecular sobre el estudio del tautomerismo ceto-enólico.¹¹²⁻¹¹⁴

Para el estudio del equilibrio ceto-enólico de compuestos β -dicarbonílicos, el corrimiento químico del protón del OH observa una relación lineal con la fracción molar del enol en el equilibrio.¹¹⁵⁻¹¹⁶ Cuando la barrera de separación de los tautómeros está en el rango de 100 KJ mol⁻¹, la espectrometría RMN es uno de los mejores métodos para determinar constantes de enolización por simple integración.

En el caso de β -cetoésteres y de β -dicetonas, la sustitución por grupos voluminosos trae aparejado impedimento estérico entre los grupos de protones de los sustituyentes R' y R (o R''), particularmente en el tautómero enólico. Por lo tanto, el efecto de los grupos alquilo en la posición α implica una gran reducción en el porcentaje de enol de tales compuestos.



Es probable que la causa sea una combinación de efectos estéricos e inductivos. La densidad electrónica en la vecindad de los protones α se vería aumentada al sustituir H por grupos alquilo en esa posición.

Los grupos atractores de electrones en posición α aumentan el porcentaje del tautómero enólico, para el caso de β -cetoésteres como para β -dicetonas.¹¹⁷

En el caso del dibenzoilmetano, y de la 1-fenil-1,3-butanodiona, la presencia del anillo aromático se traduce en un aumento de la enolización. La sustitución por un grupo alquílico mayor al etilo o alcoxi al final de la molécula de acetoacetato resulta también en un incremento de la enolización. Esto se puede explicar por la interacción estérica entre los protones del grupo alcoxi y los del grupo acetilmetil en el tautómero ceto.

La repulsión electrostática entre los carbonilos en la forma ceto es mayor y por lo tanto el equilibrio se desplaza hacia el tautómero enólico.

Como prueba de interacciones moleculares, Claramunt y colaboradores publicaron un *review* que cubre los aspectos metodológicos y las aplicaciones de esta técnica al estudio del tautomerismo. Incluyendo cálculo de constantes de equilibrio, de velocidad, efectos isotópicos, tautomerismo en compuestos β -dicarbonílicos y utilización de ^1H RMN.⁹⁷

1.2.3. Evidencias de estudio de equilibrio tautomérico por Espectroscopia Vibracional.

Los estudios de tautomerismo por espectroscopia infrarroja datan de mitad del siglo pasado y se llevaron a cabo para un gran número de sustancias. En las últimas décadas, dicha técnica fue complementada con cálculos teóricos, pudiéndose calcular de este modo las frecuencias vibracionales que permitieron facilitar las asignaciones a cada uno de los movimientos moleculares de cada configuración. Dados los avances computacionales, se han mejorado notablemente los niveles de cálculo, así como también la velocidad en realizarse los mismos.

Durante muchos años se ha estudiado la tautomería ceto-enólica en compuestos β -dicarbonílicos por diferentes métodos espectroscópicos. Entre ellos la espectroscopia vibracional. En particular, se estudiaron el malonaldehído y algunos compuestos relacionados, tal como la acetilacetona.¹¹⁸ La existencia del tautomerismo para estos

compuestos está relacionada con la formación de fuertes enlaces puente de hidrógeno que predominan en fase gaseosa y en solución bajo determinadas condiciones. Cuando se analizaron los resultados obtenidos -al estudiar el malonaldehído y la acetilacetona en fase gaseosa y en matriz de argón- se observaron dos bandas de estiramiento C=O y C=C que son fáciles de distinguir para la matriz de argón, no así para el estado gaseoso, ya que hay un alto grado de conjugación en ese “pseudo-ciclo”. Este efecto es más importante en la acetilacetona. Esto coincide con los valores medidos de la distancia O...O que es más larga para el malonaldehído. Estos valores reflejan que la fuerza del enlace hidrógeno es más poderosa en la acetilacetona. Los dos picos débiles que aparecen a 1735 y 1721 cm^{-1} corresponden a las bandas de estiramiento simétrica y antisimétrica del grupo C=O, en concordancia con el espectro en fase gaseosa, que indican la presencia de aproximadamente un 10% del isómero diceto.¹¹⁹

Las bandas de estiramientos O-H para el malonaldehído, de los espectros tomados en matrices con gases nobles, no aparecen claramente en la región entre 2700-3600 cm^{-1} . Para los espectros tomados en fase gaseosa, esta banda no está bien definida y las frecuencias $\nu_{\text{O-H}}$ se estimaron a 2750 cm^{-1} sólo por comparación con la frecuencia $\nu_{\text{O-D}}$ del compuesto deuterado.

Al estudiar el IR del acetilaldehído en las distintas regiones, se comprobó que tampoco se observaba una banda definida $\nu_{\text{O-H}}$, mientras que sí se observan las $\nu_{\text{C=O}}$ y $\nu_{\text{C=C}}$.

Un grupo importante de sustancias orgánicas que exhiben actividad biológica, entre las que se incluyen efectos antibióticos y farmacológicos, son los diazoles. Estudios recientes han dado cuenta del efecto de sustituyente en la estabilidad de los tautómeros.

120

Asimismo, la espectroscopia IR complementada con cálculos teóricos, se utilizó para determinar la estructura de las bases que forman parte del ADN, el cambio en el equilibrio tautomérico y los enlaces hidrógeno, teniendo en cuenta que la guanina “normal” presenta una estructura amino-oxo mientras que la forma amino-hidroxi es “mutagénica”.¹²¹

La espectroscopia infrarroja complementó los estudios realizados de 3-fenil-azo-2,4-pentanodienona donde se encontró la posibilidad de varios tipos de tautomería azo-enol, oxo-azo e hidrazo, encontrándose la mayor estabilidad para esta última forma.

Por otro lado, se pudo determinar la presencia del tautómero enólico en los clusters entre agua y 3-hidroxi flavona realizando espectros IR avalados por cálculos DFT.

1.2.4. Evidencias de estudio de equilibrio tautomérico mediante cálculos teóricos.

La Química Computacional es una herramienta muy útil que permite obtener información crucial sobre las moléculas y las reacciones en las que ellas están involucradas, y que son imposibles de obtener a través de experimentos de Laboratorio.¹²²⁻¹²⁴ Dentro del campo de la Química Computacional pueden distinguirse los métodos basados en la *Mecánica Molecular* por una parte y por otra los métodos fundamentados por *Teorías sobre Estructura Electrónica*. Con ambas clases de métodos se aspira a conseguir los mismos objetivos. Esto es, el análisis de la relación entre la estructura y la reactividad de las moléculas. Consecuentemente, con los métodos mencionados se llevan a cabo, básicamente, los mismos tipos de cálculos y que se describen a continuación:

- ✚ Cálculo de la energía de una estructura molecular particular, caracterizada por una cierta distribución de sus átomos o núcleos, y electrones. También se calculan propiedades relacionadas con la energía.
- ✚ Realización de optimizaciones de las geometrías moleculares para alcanzar la estructura molecular de mayor estabilidad termodinámica. Estrictamente hablando, debe notarse que las optimizaciones moleculares no siempre conducen o encuentran las estructuras moleculares de mínima energía.
- ✚ Cálculo de las frecuencias vibracionales de moléculas, las cuales principalmente se deben a movimientos e interacciones interatómicas dentro de la propia molécula. Los cálculos de frecuencia son valiosos para predecir el valor de magnitudes termodinámicas.

Debe puntualizarse que no todos los métodos de la Química Computacional son adecuados para el cálculo de frecuencias.

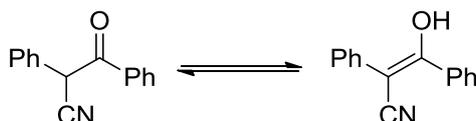
Por otro lado, el tautomerismo de compuestos orgánicos ha sido objeto de numerosos estudios teóricos a través del uso de algunas aproximaciones físicas y mecánico-cuánticas. Los valores de energías de tautomerización por cálculos AM1 son satisfactorios y exhiben una buena correlación con los datos experimentales.¹²²⁻¹²³ Su uso se recomienda, en particular, para moléculas de alto peso molecular.¹²⁴

En el presente trabajo se ha utilizado la Química Computacional para intentar correlacionar sus resultados con datos experimentales, tanto en fase gaseosa como en solución.

1.2.5. Evidencias del equilibrio tautomérico en β -cetonitrilos.

Existen muy pocos trabajos acerca del tautomerismo en nitrilos y en β -cetonitrilos.

Se ha demostrado a través de medidas espectrofotométricas¹²⁵ que el β -cetonitrilo cianodesoxibenzoína y algunos compuestos relacionados se pueden enolizar en mayor grado en solventes polares que en no polares y que el grado de enolización disminuye con el aumento del poder solvatante.



Cianodesoxibenzoína en forma ceto y enólica

Dado que la forma enólica es incapaz de formar un quelato, la menor enolización en solventes no polares se atribuyó a la menor solubilidad de la forma hidroxílica en estos solventes, de acuerdo con la ecuación de van't Hoff-Dimroth:

$$K = G (S_E/S_C)$$

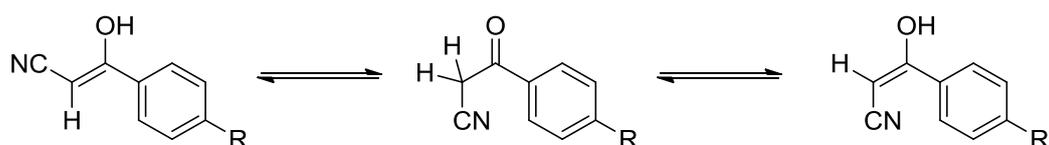
donde G es una constante independiente del solvente y S_E y S_C son las solubilidades de las formas enólica y cetónica respectivamente en el solvente considerado.

Arndt y colaboradores determinaron que el contenido de enol de α -acetilfenilacetónitrilo en etanol y metanol es 91 y 85,8%, respectivamente. Medidas de

IR de *p*-clorofenilacetoneitrilo¹²⁶ indican que en estado cristalino existiría en la forma enólica.

El espectro absorción de la ω -cianoacetofenona en etanol muestra dos picos; el primero, más intenso, a 245 $m\mu$ (ϵ 13000), debido a la forma ceto y el segundo a 275-280 $m\mu$ (ϵ 2000) debido a la forma enólica.¹²⁷

Bankowska y colaboradores estudiaron la influencia de los sustituyentes sobre la capacidad de enolización en compuestos en los que los enoles no contienen uniones internas, como es el caso de ω -cianoacetofenona y sus *p*-derivados.



A partir de datos pre-existentes en la literatura, se conoce el hecho que la ω -cianoacetofenona en solución de solventes hidroxílicos contiene alguna cantidad de forma enólica.

Arndt y colaboradores, mediante el uso del método bromométrico, midieron el contenido de enol en solución etanólica, concluyendo que el mismo se encuentra entre 15 y 48%. En un trabajo posterior estimaron que el contenido es del 12%. Estos resultados fueron confirmados por Russell y colaboradores¹²⁵ quienes, sobre la base del espectro ultravioleta, calcularon que la ω -cianoacetofenona contiene 13,5% de forma enólica en solución etanólica.

Medidas en el espectro ultravioleta llevadas a cabo en metanol, etanol, metanol acidificado y ciclohexano, indicaron que en solución de este último no se observan las bandas de alta intensidad correspondientes al sistema de dobles enlaces conjugados de la forma enólica, mientras que en los solventes hidroxílicos se encuentran presentes dichas bandas.

Estudios de ¹H RMN mostraron que en DMSO-*d*₆ se encuentran presentes las dos formas enólicas estereoisómeras, en CDCl₃ sólo una de ellas y la forma ceto y en CD₃OD los dos estereoisómeros enólicos y la forma ceto.

Se asumió que en el caso de los enoléteres del α -acetil- α -fenilacetoacetonitrilo, el isómero más estable es el E, que es el termodinámicamente más estable. La forma ceto muestra una mayor susceptibilidad a los efectos del sustituyente sobre la acidez (el protón está unido al carbono unido al anillo aromático). Los enoles Z muestran mayor susceptibilidad a los efectos del solvente que los E. Esto probablemente, puede ser debido a que en los primeros, la presencia del metilo unido al carbono etilénico causa una desviación del anillo aromático fuera del plano del doble enlace.

Luego de los trabajos mencionados que datan hasta el año 1979, existe un bache en el estudio del tautomerismo de β -cetonitrilos. Hace 6 años atrás el grupo Determinación de Estructuras del Laboratorio de Estudios de Compuestos Orgánicos, donde se ha desarrollado parte de esta tesis Doctoral, retoma el estudio del tautomerismo en esta clase de compuestos. Ruiz ha estudiado no solo el equilibrio ceto-enólico presente en estos compuestos, sino también el equilibrio nitrilo-cetenimina menos favorecido.¹²⁸⁻¹³⁰ Los estudios de Ruiz han sido realizados en fase gaseosa mediante Espectrometría de Masas y en solución mediante Resonancia Magnética Nuclear. Encontrando, en fase gaseosa, un importante aporte tanto de efectos electrónicos como de estéricos en la posición del equilibrio. Por otra parte, en solución, además de jugar un rol importante las variables mencionadas en el caso de fase gaseosa, la polaridad del solvente, juega un rol determinante en la posición del equilibrio tautomérico.

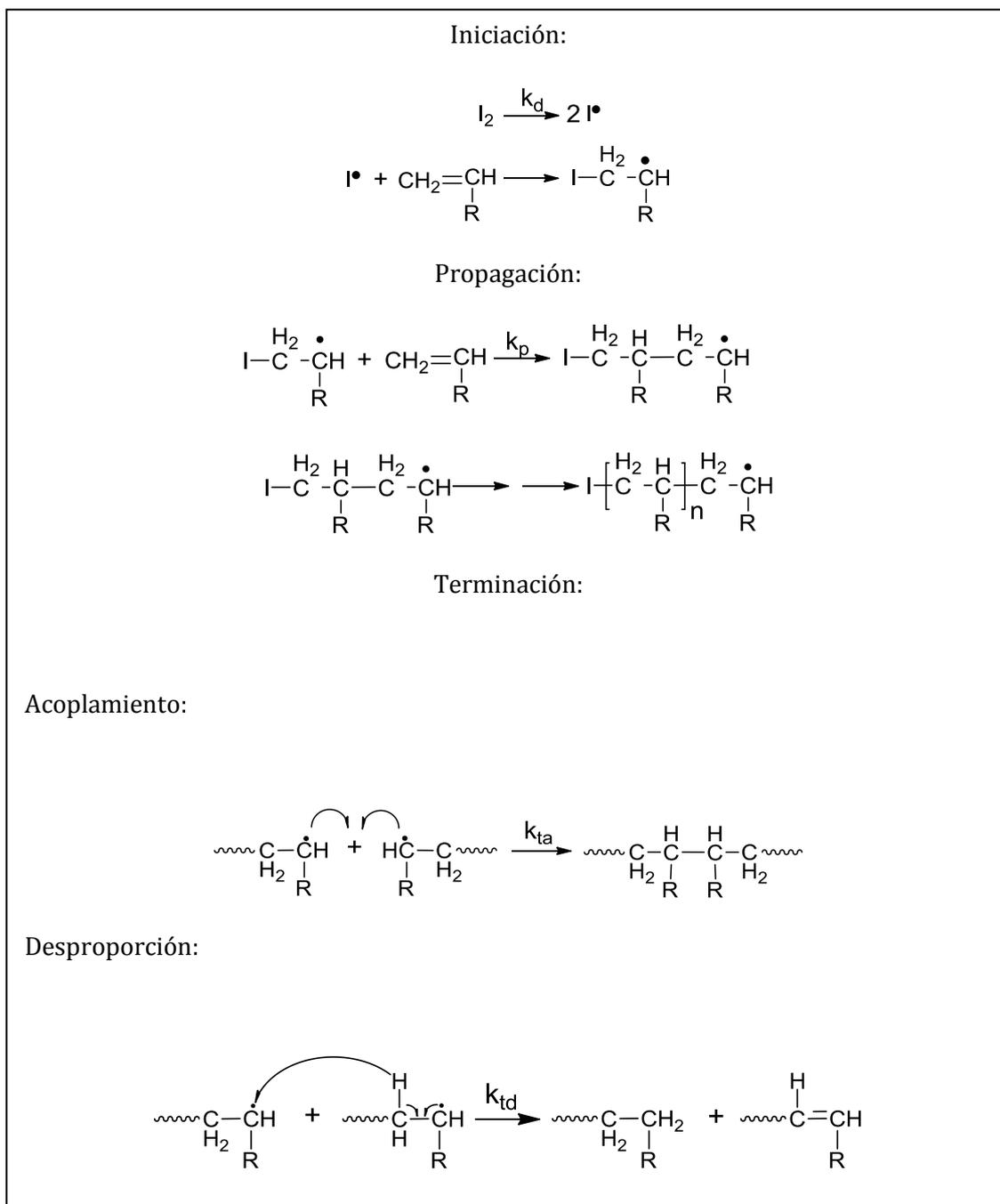
1.3. MATERIALES POLIMÉRICOS TAUTOMÉRIZABLES

Si bien el equilibrio tautomérico ha sido ampliamente estudiado en moléculas pequeñas, pocos son los trabajos que abordan esta temática para sistemas macromoleculares. Esta fue una de las motivaciones que llevó a la realización de esta tesis doctoral.

Uno de los referentes en la temática abordada es Seizo Masuda de la Universidad de Tokushima, Japón. Masuda, ha realizado estudios sobre diferentes monómeros tautomerizables en reacciones de homo y copolimerización, evaluando los efectos del equilibrio tautomérico tanto en las cinéticas de polimerización como en las propiedades finales de los polímeros obtenidos.

1.3.1. Homopolimerización y Copolimerización

Homopolimerización hace referencia a la síntesis de polímeros que contienen un mismo tipo de unidad repetitiva en su estructura, los cuales pueden ser obtenidos mediante un mecanismo de polimerización en etapas o por adición (aniónico, catiónico o radicalario). El mecanismo de polimerización radicalario, el considerado en esta Tesis, es inducido por una etapa de iniciación en el cual se forman especies radicales reactivas. Estas especies radicales son usualmente generadas por descomposición de un iniciador. Los radicales así formados luego reaccionan con moléculas de monómeros formando especies activas radicalarias con una unidad monomérica que se irán adicionando a otras moléculas de monómeros en la etapa de propagación del proceso, formando así macroradicales en crecimiento. La finalización tiene lugar por dos tipos de mecanismos. Acoplamiento, donde se unen dos macroradicales por un enlace covalente o por desproporción, mediante la transferencia de un átomo de un macro-radical a otro, resultando una macromolécula saturada y otra no saturada. El *esquema 1.3.1* muestra el mecanismo general de polimerización radical de monómeros vinílicos y acrílicos.¹³¹

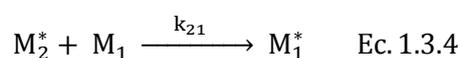
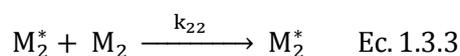
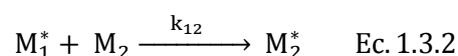
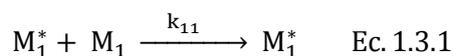


Esquema 1.3.1. Etapas de la Reacción de Polimerización. (I es el Iniciador, k_d , k_p , k_{ta} , k_{td} son las constantes de descomposición, propagación, terminación por acoplamiento y terminación por desproporción respectivamente y R = sustituyente alquílico o arílico).

Por otro lado, Copolímeros, hace referencia a la síntesis de polímeros que contienen más de un tipo de unidad repetitiva en su estructura. La síntesis de copolímeros permite obtener un número casi ilimitado de productos diferentes variando la naturaleza y las cantidades relativas de los monómeros a emplear. El comportamiento de estos últimos

en las reacciones de copolimerización es especialmente útil para estudiar el efecto de su estructura química sobre la reactividad. Las diferentes distribuciones de los monómeros en el copolímero dan lugar a distintas estructuras de copolímeros (bloque, injerto, estrella o alternante).

La composición instantánea del copolímero (composición de co-monómeros en el copolímero en cada instante de reacción) suele ser diferente de la composición de la mezcla inicial de co-monómeros, porque ambos monómeros poseen distinta reactividad hacia la copolimerización. Se ha observado que algunos monómeros tienen más tendencia a homopolimerizar que a copolimerizar por lo que se define un parámetro de relación de reactividad. Este último se obtiene a partir del modelo terminal de copolimerización; según el cual la reactividad química de una cadena en crecimiento depende solamente de la unidad final que porta el centro activo y no de la composición de la cadena que le precede. De este modo, la copolimerización de dos monómeros, M_1 y M_2 , dará lugar a dos especies activas en propagación dependiendo de la unidad final, denominadas M_1^* y M_2^* . Dichas especies continúan reaccionando con las unidades monoméricas, dando lugar a cuatro reacciones diferentes, esquematizadas de la siguiente manera: ¹³¹



Esquema 1.3.2. Copolimerización de dos monómeros.

M_1^* y M_2^* representan los macro-radicales en crecimiento. La unidad monomérica final es del tipo 1 o 2 respectivamente. k_{11} , k_{12} , k_{21} y k_{22} son las constantes de velocidad de propagación en las que el primer subíndice corresponde al extremo radical en crecimiento y el segundo, al monómero que se adiciona a la cadena.

El monómero M_1 se consume en las etapas de reacción representadas por las *ecuaciones 1.3.1 y 1.3.4*, mientras que M_2 se consume en las restantes etapas de reacción

(ecuaciones 1.3.2 y 1.3.3). Las velocidades de desaparición de ambos monómeros está dada por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad \text{Ec. 1.3.5}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2] \quad \text{Ec. 3.3.6}$$

Dividiendo la *ecuación 1.3.5* por la *1.3.6*, se obtiene la relación de velocidad a la cual ambos monómeros se adicionan al copolímero, es decir, la composición del copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2]} \quad \text{Ec. 1.3.7}$$

Con el fin de eliminar los términos $[M_1^*]$ y $[M_2^*]$ de la ecuación anterior, se asume un estado estacionario para cada una de las especies reactivas M_1^* y M_2^* :

$$k_{21} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad \text{Ec. 1.3.8}$$

Combinando con la *ecuación 1.3.7*:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11} k_{21} [M_2^*] [M_1]^2}{k_{12} [M_2]} + k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{22} [M_2^*] [M_2] + k_{21} [M_2^*] [M_1]} \quad \text{Ec. 1.3.9}$$

Dividiendo numerador y denominador por $k_{21} [M_2^*] [M_1]$ en la ecuación anterior y combinando el resultado con los parámetros r_1 y r_2 (relaciones de reactividad de ambos monómero), los cuales se definen como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad \text{Ec. 1.3.10}$$

Se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad \text{Ec. 1.3.11}$$

La cual se conoce como ecuación de copolimerización. Esta ecuación suele expresarse en función de las fracciones molares, donde f_1 y f_2 son las fracciones molares de los comonomeros en la mezcla inicial y F_1 y F_2 son las fracciones molares de los comonomeros en el copolímero:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1 (r_1 f_1 + f_2)}{f_2 (r_2 f_2 + f_1)} \quad \text{Ec. 1.3.12}$$

A partir de los valores de las relaciones de reactividad de los monómeros se observan diferentes tipos de comportamiento de copolimerización:

 *Copolimerización Ideal: $r_1 \times r_2 = 1$*

La copolimerización ideal ocurre cuando las dos especies en propagación M_1^* y M_2^* adicionan ambos monómeros indistintamente. En el caso en que las dos relaciones de reactividad sean diferentes, es decir, $r_1 > 1$ y $r_2 < 1$ ó $r_1 < 1$ y $r_2 > 1$, uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia las dos especies de propagación. Así, el copolímero contendrá una mayor proporción del monómero más reactivo en una distribución al azar.

 *Copolimerización Alternante: $r_1 \times r_2 = 0$*

La copolimerización alternante se caracteriza por $r_1 r_2 = 0$, donde ni r_1 ni r_2 son mayores que uno. En el caso en que r_1 y r_2 sean cero, se adicionarán al copolímero en cantidades

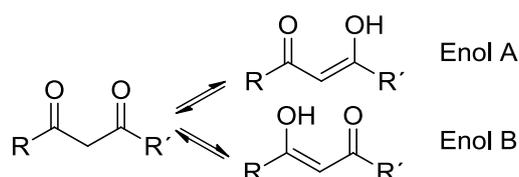
equimolares en un arreglo alternado a lo largo de la cadena del copolímero. Si r_1 y r_2 son muy pequeños o si alguno de ellos es cero, la alternancia será moderada.

✚ Copolimerización en bloque: $r_1 > 1, r_2 > 1$

En ambos casos r_1 y r_2 son mayores a la unidad y por lo tanto su producto será mayor a uno ($r_1 \times r_2 > 1$), lo cual indica una tendencia a formar copolímeros en bloque, que contendrá segmentos de un mismo tipo de monómero.

1.3.2. Monómeros tautoméricos estudiados en reacciones de polimerización

Como ya se ha mencionado en el apartado 1.2 los compuestos β -dicarbonílicos se encuentran en equilibrio entre la forma ceto y enol. La posición de este equilibrio se encuentra afectada por la polaridad del solvente, entre otras variables. El esquema 1.3.2.1 representa el equilibrio tautomérico para un compuesto β -dicarbonílico genérico.



Esquema 1.3.2.1. Equilibrio tautomérico para un compuesto β -dicarbonílico genérico

La forma A ó B queda determinada por la naturaleza de R y R'. Al aumentar la electrofilia de R y/ó R' se desplaza más el equilibrio para el lado de R y/ó R' respectivamente.

Para el caso de la acetilacetona ($R = R' = -CH_3$) la fracción enólica es de 0,95 y 0,30 en hexano y etanol, respectivamente.¹³²

Se ha establecido, mediante estudios de resonancia magnética nuclear, que en compuestos con la estructura $CH_2=CH-CO-CH_2-R$ la forma enólica es predominante

cuanto mayor sea el carácter atractor de electrones del grupo R y la polaridad del solvente. Por ejemplo, en el caso de acrililacetato de etilo ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$), se determinó un 76% y 24,1 % del tautómero enol en tetracloruro de carbono y acetonitrilo, respectivamente¹³³, mientras que con metacrililacetato de etilo se observó un 61,1% y 20,4 % de la forma enólica en los mismos solventes. Estos resultados muestran que el grupo α -metilo, dador de electrones, siempre disminuye el porcentaje de la estructura enólica en el equilibrio.

Por otro lado, el acetoacetato de vinilo, que se caracteriza por poseer una estructura no conjugada, presenta menor porcentaje de fracción enólica (38,8% y 6,2 % en los mismos solventes antes indicados); aunque también exhibe un marcado efecto del solvente ¹³⁴. En forma similar, la p-vinilbenzoilacetona presenta efecto del solvente en su equilibrio tautomérico (88,3% y 80,6% del enol en el equilibrio en los mismos solventes).¹³⁵

Con el objetivo de analizar la incidencia de este equilibrio en la polimerizabilidad de este tipo de monómeros, se estudió la cinética de polimerización radical de β -dicetonas y β -cetoésteres en solventes polares y no polares empleando 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador.^{133,136-137} Se observó, que la polimerización es afectada significativamente por el solvente, siendo la velocidad de reacción mayor en solventes no polares. También se observaron desviaciones del comportamiento cinético respecto al modelo convencional de polimerización radical. Así, las ecuaciones de velocidad para tres monómeros tautoméricos- estos son, hexen-3,5-diona (AA),¹³⁶ 3-oxo-4-pentenoato de etilo (EAA)¹³⁸ y 3-oxo-4-metil-4-pentenoato de etilo (MEAA)-¹³⁷ se muestran a continuación en diferentes solventes en la *tabla 1.3.1*.

$R_p \propto [\text{AIBN}]^x x [\text{AA}]^y$ Ec. 1.3.13	x = 0.45, y = 1.47 en benceno
	x = 0.48, y = 1.67 en acetonitrilo
$R_p \propto [\text{AIBN}]^x x [\text{EAA}]^y$ Ec. 1.3.14	x = 0.45, y = 1.39 en benceno
	x = 0.48, y = 1.35 en acetonitrilo
$R_p \propto [\text{AIBN}]^x x [\text{MEAA}]^y$ Ec. 1.3.15	x = 0.45, y = 1.54 en benceno
	x = 0.45, y = 1.85 en dimetilsulfóxido

Tabla 1.3.1. Ecuaciones de velocidad de tres monómeros tautomericos en reacciones de polimerización radical.

Los autores asignan las discrepancias con la ecuación cinética ideal de polimerización, ecuación 1.3.16, al equilibrio tautomérico presente en los monómeros estudiados.

$$R_p \propto [AIBN]^x x [AA]^y \text{ Ec. 1.3.16}$$

Los tres monómeros anteriores- AA, EAA y MEAA- se han copolimerizado con estireno (St) y metacrilato de metilo (MMA) en diferentes solventes con el objetivo de clarificar el efecto del desplazamiento del equilibrio tautomérico, por el cambio del solvente, con la copolimerizabilidad. Se determinaron los valores de los parámetros de reactividad de cada monómero tautomérico frente a estireno y metacrilato de metilo en diferentes solventes. Se observó una variación de los mismos y un efecto considerable del solvente, lo que permitió inferir un efecto del tautomerismo en los resultados observados.¹³⁸ Las tablas 1.3.2 y 1.3.3 muestran los valores de r_1 (monómeros tautoméricos) y r_2 (St o MMA) en una amplia gama de solventes, extraídas de un *review* publicado por Masuda.

139

No.	Solvent	AA-St		EAA-St		EMAA-St	
		r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
3	Trimethylamine					0.67	0.0062
4	Carbon tetrachloride	2.68	0.16	0.64	0.12		
8	Toluene	1.22	0.031	1.64	0.19	0.62	0.27
9	Ethanol	1.52	0.066				
10	Ethyl acetate	1.91	0.171	1.48	0.27	0.56	0.17
11	Dioxane	2.07	0.173	1.23	0.17		
12	Tetrahydrofuran	1.91	0.179				
13	Methanol	1.73	0.070	0.66	0.15	0.40	0.11
14	Benzene	1.38	0.049	0.89	0.15	0.66	0.10
15	Acetone	2.46	0.121			0.47	0.18
16	Acetonitrile	2.69	0.240	0.57	0.22	0.39	0.16
21	Pyridine					0.42	0.062
22	Hexamethyl phosphoramidate	2.93	0.014				
23	Dimethylformamide	3.19	0.044	0.76	0.18	0.43	0.20
24	Dimethyl sulfoxide	4.11	0.028	0.66	0.18	0.46	0.10

Tabla 1.3.2. Valores de r_1 (monómeros tautoméricos) y r_2 (St) en una amplia gama de solventes.

No.	Solvent	EAA-MMA		EMAA-MMA	
		r_1	r_2	r_1	r_2
8	Toluene	3.48	0.60	2.57	0.60
9	Ethanol	2.01	0.41		
10	Ethyl acetate	2.98	0.56	0.73	0.37
12	Tetrahydrofuran	1.66	0.431	.12	0.50
13	Methanol	1.11	0.29	0.93	0.42
14	Benzene	1.73	0.56	1.68	0.48
15	Acetone	1.75	0.62	1.11	0.60
16	Acetonitrile	0.65	0.22	1.01	0.61
23	Dimethylformamide	1.60	0.74	0.72	0.65
24	Dimethyl sulfoxide	1.14	0.60	0.64	0.60

Tabla 1.3.3. Valores de r_1 (monómeros tautoméricos) y r_2 (MMA) en una amplia gama de solventes.

Se puede observar en las tablas, que los valores de r_1 y r_2 no solo se ven afectados por la naturaleza del solvente sino también por la dupla de monómeros. En todos los casos, se ve una alta tendencia a una estructura aleatoria y en algunos casos algo de tendencia a la alternancia en estos sistemas ($r_1 \times r_1$ entre 0 y 1). Se demostró, que no solo la polaridad del solvente afecta la polimerizabilidad, sino también su capacidad ácida como especie formadora de uniones de hidrógeno y de su basicidad como aceptor de uniones de hidrógeno.

1.3.3. Aplicaciones de sistemas poliméricos con las funcionalidades presentes en los monómeros estudiados.

Los polímeros que contienen la función nitrilo son ampliamente utilizados en diferentes ramas de la ciencia aplicada. Su amplio abanico de aplicaciones va desde la electrónica, a la bioquímica y a la ecología, por mencionar unas pocas. ¹⁴⁰⁻¹⁴²

Los materiales poliméricos que contienen la función nitrilo se caracterizan por su resistencia química, resistencia a la fatiga, dureza y rigidez, y resistencia a la fusión. ¹⁴³Estas características lo hacen interesante en la industria de las fibras y del caucho. El poliacrilonitrilo (PAN) por ejemplo, entre sus tantas aplicaciones, es utilizado para imprimirle carga al PVC y a otros materiales de baja carga. El poli (estireno-co-acrilonitrilo) (SAN) y el poli (acrilonitrilo-co-butadieno-co-estireno) (ABS), se utilizan como plásticos. El SAN es un simple copolímero al azar de estireno y acrilonitrilo. El ABS está hecho por medio de la polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia

de polibutadieno. El polibutadieno tiene enlaces dobles carbono-carbono en su estructura, los que pueden también polimerizar. El resultado es cadena de polibutadieno, conteniendo cadenas de SAN injertados en él. El ABS es muy fuerte y liviano. Es lo suficientemente fuerte como para ser utilizado en la fabricación de piezas para automóviles. El empleo de plásticos como ABS hace más livianos los autos. Por lo que estos últimos, utilizan menos combustible y por lo tanto contaminan menos. El ABS es un plástico más fuerte que el poliestireno dado a los grupos nitrilo en sus unidades de acrilonitrilo. Los grupos nitrilo son muy polares, por lo que se atraen mutuamente.

En la actualidad el PAN está siendo usado en la rama de las nanociencias. Tanto para la generación de nanofibras conductoras¹⁴⁴ como en materiales compuestos. Los materiales compuestos son aquellos que están constituidos por dos o más fases, dos o más componentes. Tienen nuevas propiedades no encontradas en los materiales monofásicos que son complementos de las fases que se asocian. La necesidad de modificar las propiedades de los nanotubos de carbono, es un ejemplo. Para la mejora de las propiedades mecánicas y eléctricas de estos se ha compatibilizado con copolímeros de acrilonitrilo-estireno y metacrilato de metilo-estireno.¹⁴⁵

1.4. NANOESTRUCTURAS POLIMÉRICAS UNIDIMENSIONALES (NP1D)

Es muy conocida la importancia del tamaño en las propiedades finales de un material. Numerosos procesos que ocurren en la materia, tanto químicos como físicos, poseen longitudes características que, a menudo, son del orden de los nanómetros, de modo que, en los materiales nanoestructurados, donde al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango entre 1 y 100 nm, se puede dar el hecho de que una de sus dimensiones sea inferior a la longitud característica asociada a un proceso en particular, lo que induce una nueva química o física y, en consecuencia, un material con nuevas propiedades o comportamientos.¹⁴⁶⁻¹⁴⁹

Actualmente, la fabricación y el estudio de nanoestructuras son pilares fundamentales en el desarrollo de prácticamente todos los campos de la ciencia y de la tecnología. Desde la computación hasta la biomedicina.¹⁵⁰⁻¹⁵¹ Los materiales nanoestructurados poseen dos claras ventajas frente a los materiales volumétricos. Por un lado, las ya mencionadas nuevas propiedades asociadas a su reducido tamaño, tales como la emisión electromagnética dependiente del tamaño en puntos cuánticos,¹⁵² el efecto túnel en el transporte electrónico,¹⁵³ en la magnetización,¹⁵⁴ etc. La segunda ventaja de los nanomateriales, es precisamente, su reducido volumen. Este hecho, que parece una obviedad, está permitiendo la fabricación de chips con un mayor número de componentes, mayor velocidad de operación y menor consumo energético¹⁵¹ y está posibilitando el gran desarrollo actual de la microelectrónica. Además, la miniaturización de los sistemas está siendo clave también para el desarrollo de dispositivos de alta densidad de almacenamiento, tanto magnético como óptico.¹⁵⁵

Las nanoestructuras bidimensionales han sido extensamente estudiadas por la comunidad científica de los semiconductores durante las últimas dos décadas y pueden ser adecuadamente fabricadas mediante técnicas como la epitaxia de haces moleculares (MBE)¹⁵⁶. Por otra parte, en ese período también se han llevado a cabo notables avances en relación con la síntesis y estudio de las nanoestructuras cero-dimensionales, puntos cuánticos o nanopartículas; de modo que, hoy en día, es posible obtener nanopartículas de prácticamente cualquier composición, forma o tamaño mediante procesos químicos¹⁵⁷⁻¹⁵⁸. En comparación con las nanoestructuras cero y bidimensionales, el

desarrollo de nanoestructuras unidimensionales ha sido, en cambio, lento hasta hace poco tiempo. Probablemente debido a que el crecimiento anisotrópico de estas nanoestructuras conlleva cierta dificultad en el buen control de sus dimensiones, composición química, pureza y morfología.¹⁵⁹ Actualmente las nanoestructuras unidimensionales son accesibles tanto mediante técnicas de “arriba-abajo” (nanolitografías¹⁶⁰) como mediante técnicas de “abajo-arriba” (crecimientos en cavidades mesoporosas o en estructuras orgánicas autoensambladas, crecimientos basados en procesos catalíticos, etc).^{146,159}

Entre las nanoestructuras unidimensionales, las de naturaleza polimérica han sido tradicionalmente las menos investigadas; aunque en las últimas décadas, los aportes sobre ellas se ha incrementado significativamente y actualmente están despertando un creciente interés en la comunidad científica. Las recientes investigaciones contribuyen a identificar y entender las propiedades y aplicaciones específicas de los polímeros nanoestructurados respecto a los materiales en masa (no nanoestructurados).

Estructuras ordenadas en una dimensión (1D) con escala molecular y nanométrica han tenido gran impacto en el campo de sensores, fotónica, electrónica, recubrimientos, catálisis, cerámica, bio-nanotecnología y nanomedicina.¹⁶¹⁻¹⁶⁶ Las técnicas que describe la literatura para la obtención de nanoestructuras poliméricas 1D (NP1D) están basadas, en su mayoría, en el nanomoldeo de polímeros preformados. Entre ellas se pueden mencionar:

- ✚ El electrohilado (electrospinning);
 - ✚ La autoorganización que presentan ciertos compuestos (self-assembly), y;
 - ✚ Los métodos físicos duros mediante el uso de plantillas nanoporosas,^{165,167-168}.
- ✚ En el proceso de electrohilado, se aplica una gran diferencia de potencial a una gota de disolución o fundido polimérico que fluye a través de una aguja que actúa de electrodo. Esta diferencia de potencial provoca que la gota se cargue y, tras la formación de un “cono de Taylor”, la eyección de un chorro desde la punta del cono hacia el electrodo contrario. El chorro cargado es acelerado y debido a la elongación y a la evaporación del disolvente, su espesor disminuye hasta que las fibras sólidas se

depositan sobre un sustrato situado sobre el segundo electrodo. En la *figura 1.4.1* se muestra un ejemplo.^{166,169-170} Se trata de una técnica adecuada para la obtención de nanofibras de alta relación de aspecto (longitud/diámetro) pero sobre todo para redes tridimensionales de nanofibras que pueden ser satisfactoriamente empleadas en aislamiento térmico, filtrado, ingeniería de tejidos, etc. Sin embargo, presenta ciertos problemas a la hora de controlar exactamente las dimensiones de la nanofibra y no permite la fabricación de nanofibras con diámetros por debajo de 100 nm. Además las nanofibras obtenidas suelen, normalmente presentar, un bajo grado de organización y ordenamiento.

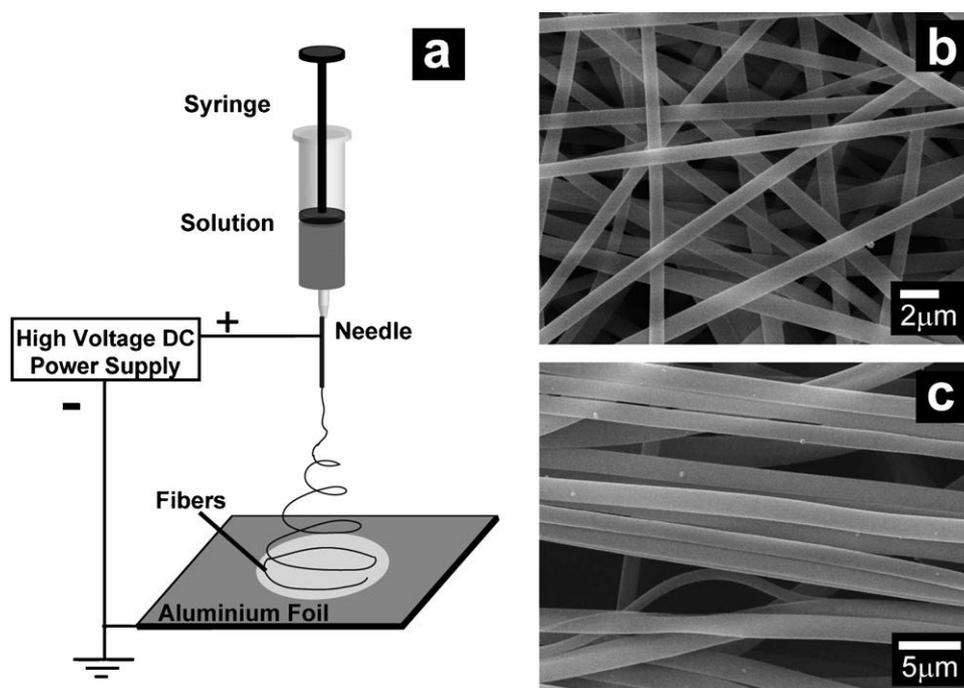


Figura 1.4.1. (a) Diagrama esquemático del método de electrohilado e imágenes SEM de las nanofibras obtenidas (a) sin ordenamiento y orientación, (b) con ordenamiento y orientación.¹⁷¹

✚ Otra estrategia ampliamente empleada en la fabricación de NP1D consiste en hacer uso de la habilidad que presentan algunas moléculas o bloques supramoleculares para autoorganizarse formando estructuras que, a menudo, son del orden de los nanómetros o decenas de nanómetros (self-assembly). Dentro de los compuestos que presentan esta propiedad se destacan los copolímeros de bloque. La configuración experimental que posibilita estos procesos de autoensamblaje suele ser sencilla y

generalmente el proceso tiene lugar bajo condiciones suaves. Permite la obtención de grandes cantidades de NP1D. Además este fenómeno se manifiesta de muy diversas formas entre los distintos compuestos que presentan esta habilidad, lo que da lugar a una gran variedad de nanoestructuras posibles (ver ejemplo en la *figura 1.4.2*).¹⁷²⁻¹⁷⁶ Sin embargo, la estrategia del autoensamblaje posee una desventaja evidente: el compuesto del que está formada la NP1D (o sus precursores) ha de exhibir habilidad intrínseca para autoorganizarse, con lo que el espectro de materiales susceptibles de formar NP1D mediante esta aproximación es reducido.

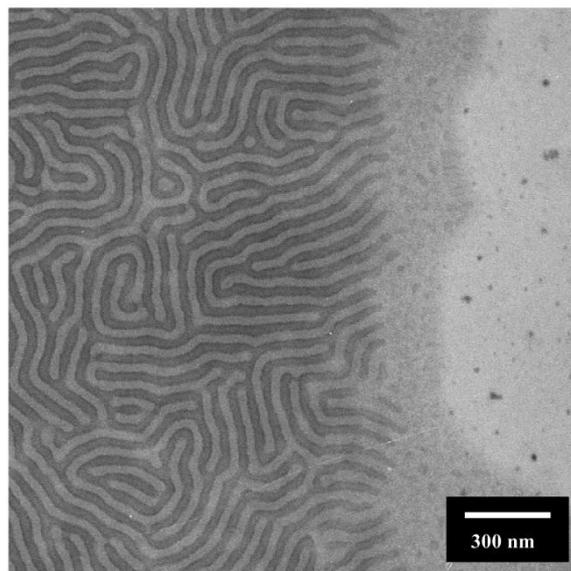


Figura 1.4.2. Micrografía TEM de una muestra sin templar de forma lamelar formada por poly(butadieno-b-estireno)¹⁷⁶

✚ Por último, la tercer estrategia de fabricación de nanoestructuras poliméricas unidimensionales (NP1D) supone el empleo de materiales nanoporosos cuyos poros actúan de molde de la NP1D deseada. Este proceso consiste en un moldeo a escala nanométrica (Figura 1.4.3), donde un fluido polimérico (disolución o fundido) o un precursor de éste es infiltrado en el interior de los nanoporos de una plantilla. Tras un proceso de solidificación del material en el interior de esos poros (evaporación del disolvente, cristalización, etc.) se obtiene la NP1D sólida. Por último, si es necesario, se procede a la extracción de la NP1D del poro mediante procesos mecánicos o ataque químico de la plantilla.

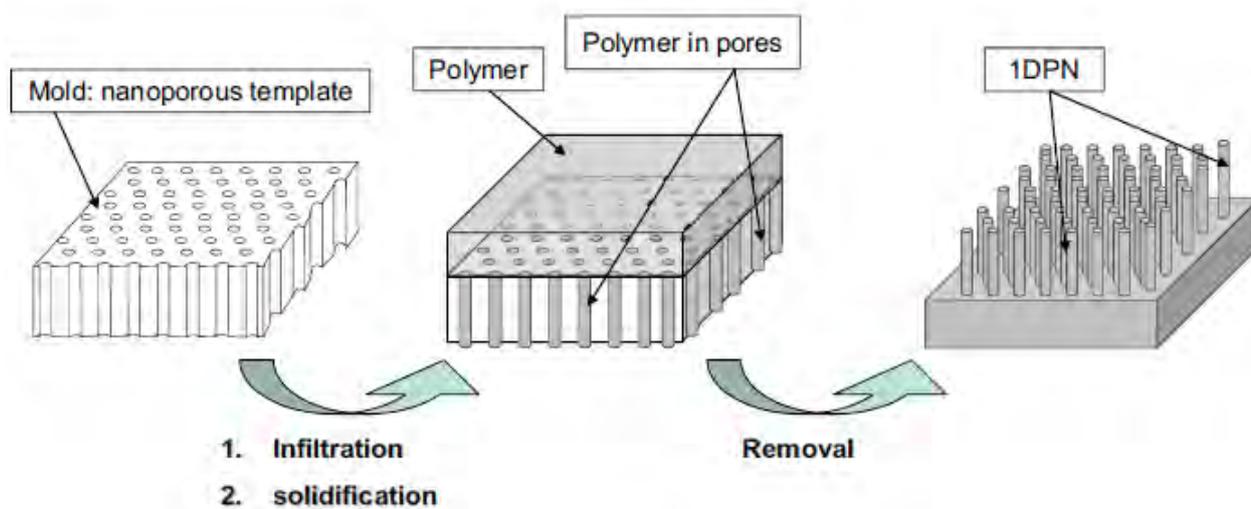


Figura 1.4.3. Representación esquemática del proceso de nanomoldeo por infiltración en el interior de los poros de plantillas.¹⁷⁷

Existen diversos tipos de plantillas porosas, las que aquí se describen son las plantillas porosas de alúmina anódica (PPAA).¹⁷⁸

Las plantillas porosas de alúmina anódica consisten en un sistema autoorganizado de poros paralelos entre sí y perpendiculares a la superficie de crecimiento (*figura 1.4.4*). Dichos poros, cuyo diámetro es ajustable entre 20 y 400 nm, se organizan en una estructura hexagonal compacta con parámetros de red que oscilan entre 45 y 500 nm. Las PPAA poseen una alta energía superficial y presentan un elevado grado de orden de largo alcance. Todo lo anterior hace que las PPAA sean materiales muy apropiados para ser empleados como plantillas en la fabricación de NP1D.

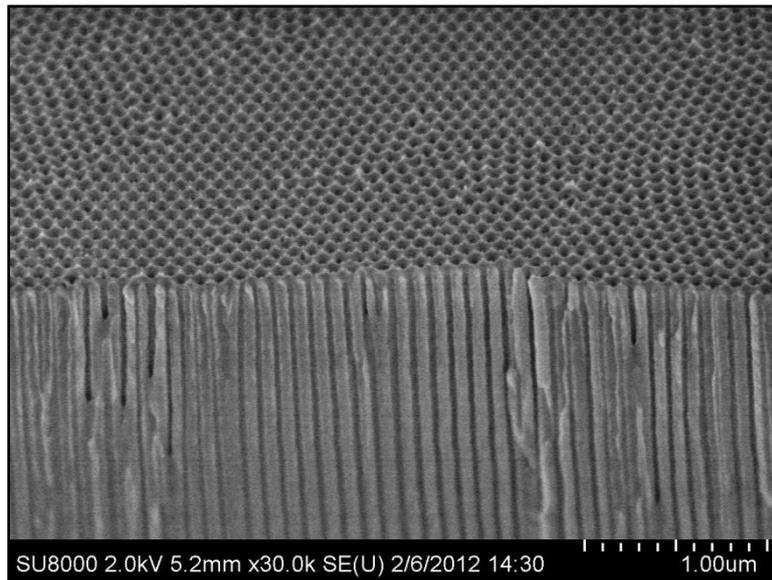


Figura 1.4.4. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una plantilla porosa de alúmina anódica.

El método de síntesis de las plantillas porosas de alúmina anódica, ha sido introducido por Martin y colaboradores.¹⁷⁹⁻¹⁸⁰ Seguidamente fue continuado y enriquecido para sistemas poliméricos en los grupos de Martin, Steinhart, Russell y Mijangos, todos con diferentes propósitos.^{167,181-183}

Además de nanofibras, el moldeo en PPAA permite obtener interesantes estructuras como muestran las imágenes SEM en la *figura 1.4.5*, entre ellas, nanocolumnas, nanotubos, nanoesfera, con nuevas y prometedoras propiedades.^{167,184-188} Una gran variedad de sistemas poliméricos han sido estudiados en PPAA, entre ellos, poliestireno, polimetacrilato de metilo, polióxido de etileno, entre otros.

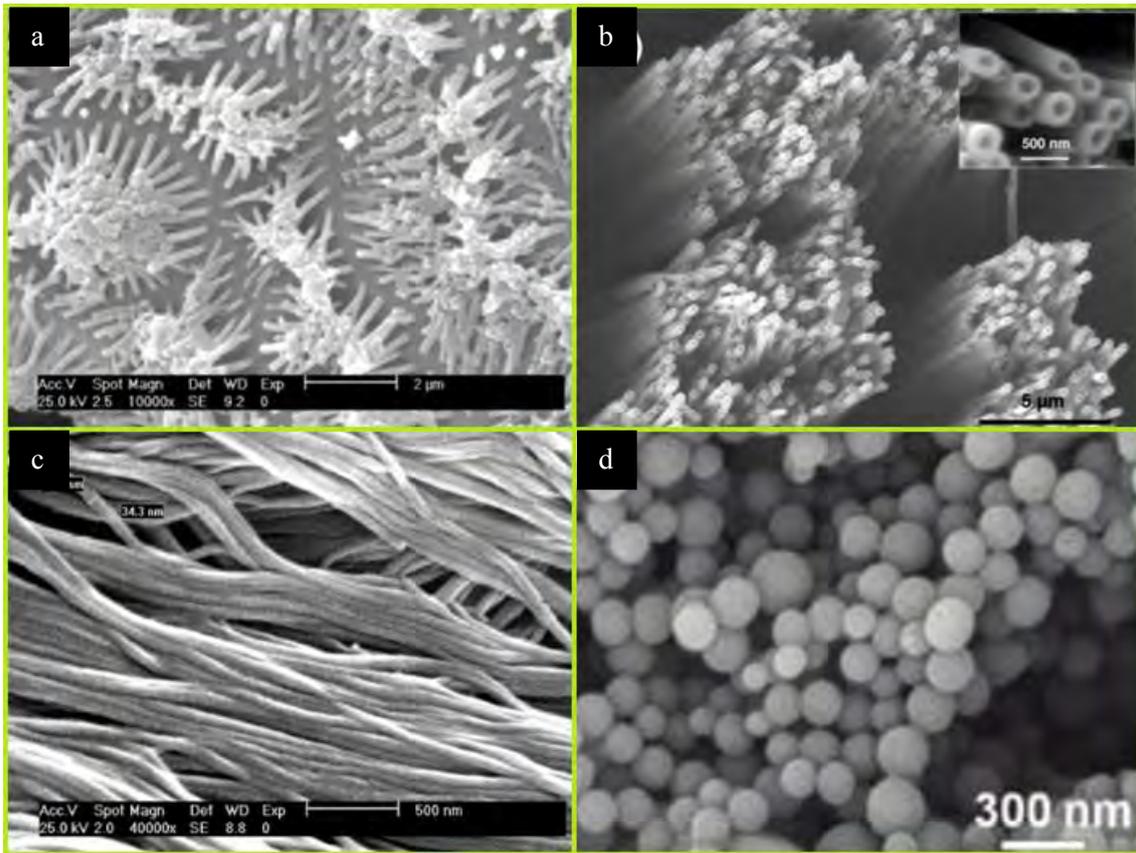


Figura 1.4.5. Nanoestructuras poliméricas obtenidas por el método de infiltración en PPAA.
a) Nanocolumnas; b) Nanotubos; c) Nanoesferas; d) Nanofibras. ^{167,188}

CAPITULO 2:

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. EQUIPAMIENTO, SOFTWARE, REACTIVOS Y SOLVENTES

En este primer apartado de la parte experimental se describen los equipamientos, software, reactivos y solventes utilizados en el transcurso de esta tesis doctoral.

2.1.1. Métodos espectrométricos y espectroscópicos

Los métodos espectrométricos y espectroscópicos utilizados fueron:

Espectrometría de Masa; Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear; Espectroscopia Infrarroja y Espectroscopia Raman. A continuación se detallan los equipos usados y las medidas realizadas.

2.1.1.1. Cromatografía Gaseosa-Espectrometría de Masas.

Esta técnica se utilizó para estudiar los monómeros sintetizados en fase vapor. El equipo utilizado fue un Cromatógrafo de Gases **HP 5890 Series II Plus** con una columna **HP5-MS** (30 m x 0,25 mm x 5 µm) acoplado a un detector selectivo de masa **HP 5972 A**.

Las determinaciones fueron realizadas inyectando los compuestos disueltos en acetona (1 µl) bajo las siguientes condiciones como se ha descrito en la literatura¹⁸⁹⁻¹⁹⁰:

Columna: HP5-MS, 30 m x 0,25 mm x 5 µm.

Gas portador: hidrogeno, 0,6 ml/min.

Presión en el espectrómetro de masa: 10^{-5} - 10^{-6} torr (esta presión previene reacciones ión molécula).

Energía del haz electrónico: 70 eV.

Temperatura de inyección: 250 °C.

Temperatura del horno: 40 °C (5 min), 20 °C/min, 290 °C.

Temperatura de la interfase: 300 °C.

Temperatura de la fuente iónica: 185 °C.

2.1.1.2. Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.

Para el estudio de los monómeros se utilizó un espectrómetro de resonancia magnética nuclear **Varian Mercury Plus**, 200 MHz.

En este, las medidas de ^1H -RMN se realizaron bajo las siguientes condiciones: 3201 Hz de ancho del espectro, 4,09 segundos de tiempo de adquisición y 16 barridos por espectro. La resolución digital fue de 0,39 Hz por punto. Se utilizaron solventes deuterados y TMS como estándar interno. Las medidas se llevaron a cabo a 20 °C y la concentración de las muestras fue de 20 mg/ml.

Para los espectros de ^{13}C -RMN las condiciones fueron las siguientes: 10559 Hz de ancho del espectro, 1,303 segundos de tiempo de adquisición, y 1000 barridos por espectro. Las concentraciones de las muestras fueron de 40 mg/ml y la resolución digital fue de 1,29 Hz por punto.

Los polímeros se estudiaron con un espectrómetro de resonancia magnética nuclear **Bruker**, 300 MHz.

En éste, las medidas de ^1H -RMN se realizaron bajo las siguientes condiciones: 3000 Hz de ancho del espectro y 8 barridos por espectro. Se utilizaron solventes deuterados y TMS como estándar interno. La concentración de las muestras fue de 80 mg/ml. Las medidas se efectuaron a 40 °C.

En algunos casos se realizaron experimentos de 2D-RMN¹⁹¹ para facilitar la asignación de las señales. Estos fueron HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) y HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Coherence*), ambos editados en DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*).

2.1.1.3. Espectroscopia Infrarroja

Esta técnica fue utilizada para caracterizar los monómeros y los copolímeros sintetizados en este trabajo, para ello se utilizó un espectrómetro Shimadzu IR-435 para las medidas de los materiales sólidos. Los polímeros se midieron en película sobre una pastilla de NaCl y los monómeros en pastilla de KBr.

Para el primer caso, las determinaciones se realizaron mediante una película del polímero obtenida por el método de *casting* sobre una pastilla de NaCl. Para lo cual una

solución al 5 % p/v del polímero en CHCl_3 se agregó gota a gota sobre la pastilla de NaCl y se le evaporó el solvente a temperatura ambiente, luego se secó en estufa hasta peso constante. Este procedimiento se repitió hasta obtener el espesor deseado de película.

Adicionalmente, para los polímeros se realizaron medidas en solución. En este caso se utilizó un equipo Varian FT-IR 600 Series. Se prepararon soluciones de los polímeros en CHCl_3 y ACN (15 mg/ml) y se midieron sus espectros IR mediante la utilización de una celda de líquidos con ventana de KBr. Los espectros fueron registrados entre 4000 - 500 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} y 64 acumulaciones. Para el análisis de los espectros se ha utilizado el programa EZ-OMNIC.

2.1.1.4. Espectroscopia Raman

Los copolímeros en masa y los nanoestructurados fueron caracterizados mediante microscopia Raman, a través de la utilización de un microscopio Renishaw InVia. La dispersión Raman fue excitada mediante un laser diodo en el infrarrojo cercano a 785 nm. El objetivo utilizado fue una lente NA090 a 100x, dando un *spot* laser de $\sim 1 \mu\text{m}$ de diámetro.

En el caso de los copolímeros nanoestructurados se realizaron medidas espectrales en el modo confocal para ver la presencia de los materiales dentro de las plantillas porosas de Alúmina Anódica, como describe Maiz y colaboradores.¹⁹²

En el modo confocal, el tamaño del *spot* del haz colimado se estima en alrededor de 4-5 micras de profundidad y la resolución espacial lateral 1 μm .

Los espectros se registraron en el rango de 100-3600 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . El detector fue un CCD RenCam de alta resolución.

Las medidas confocales en los materiales nanoestructurados fueron cada 10 μm de profundidad.

2.1.2. Cromatografía de Exclusión Molecular.

Los copolímeros fueron caracterizados mediante Cromatografía de Exclusión Molecular (GPC o SEC) con un equipo de cromatografía líquida LKB-2249 con una serie de cuatro

columnas de exclusión molecular Styragel (10^5 , 10^4 , 10^3 y 100 \AA de tamaño de poro). Esta técnica permitió establecer las medidas de los pesos moleculares de los polímeros y las distribuciones de los mismos. Las eluciones se realizaron a 25°C y como solvente de elución se utilizó cloroformo. Las concentraciones de los polímeros inyectados oscilaron entre 4–5 mg/ml. La velocidad de elución fue de 0.5 ml/min. Los elugramas fueron analizados por doble detección, tal como describieron Cortizo y colaboradores¹⁹³, mediante un detector UV-visible de longitud de onda variable, seleccionada a 254 nm, longitud de onda correspondiente al máximo de absorción de los anillos aromáticos, presentes en ambos monómeros. En serie al anterior se colocó un detector de infrarrojo (Miram 1A), seleccionado a 5.85 \mu m (1710 cm^{-1}) correspondiente a la frecuencia de absorción del grupo carbonilo presente solo en el comonomero β -cetonitrilo.

2.1.3. Calorimetría Diferencial de Barrido.

Esta técnica permitió establecer los valores de las temperaturas de transición vítrea de los sistemas copoliméricos estudiados, tanto en masa como nanoestructurados. Todos los experimentos se realizaron en atmosfera de nitrógeno con sucesivos procesos de calentamiento y enfriamiento a $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente a $230 \text{ }^\circ\text{C}$. El equipo utilizado con este fin fue un DSC 8500 HyperDSC-Perkin Elmer. Las muestras se cargaron en celdas de aluminio selladas y la masa de las mismas fue de 5 mg para los copolímeros en masa y 30 mg para los copolímeros nanoestructurados, los cuales estaban contenidos en canales de alúmina (**sección 2.4.3**).

Medida experimental de T_g . En la *figura 2.1.3* se muestran una curva típica de calentamiento, en un aparato DSC.

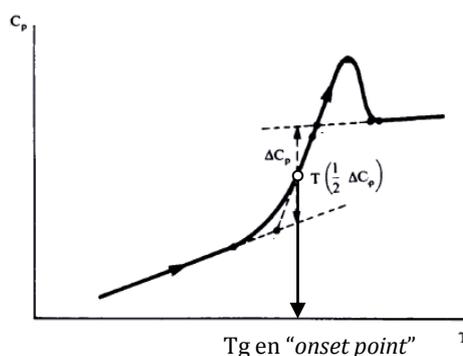


Figura 2.1.3. Determinación de la T_g en "onset point" en una curva típica de calentamiento en un experimento de DSC.

La determinación experimental de T_g fue en el “*onset point*”, como $1/2 \Delta C_p$, temperatura correspondiente a la mitad del incremento en el calor específico durante la transición.

2.1.4. Análisis Termogravimétrico

Un TGA Q500-TA Instruments permitió el análisis termogravimétrico (TGA) para establecer los perfiles de descomposición térmica de los copolímeros obtenidos. Los estudios se llevaron a cabo en atmósfera inerte, en presencia de nitrógeno y en atmósfera oxidante, en presencia de oxígeno. Las rampas de calentamiento fueron a 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C. Las muestras se cargaron en las balanzas del equipo y la cantidad de las mismas fue de 5 mg para los copolímeros en masa y alrededor de 100 mg para los copolímeros nanoestructurados, los cuales estaban contenidos en las plantillas de alúmina porosa (**sección 2.4.3**).

Medida experimental del “*onset point*”. En la *figura 2.1.4* se muestran una curva típica de descomposición en un experimento de TGA.

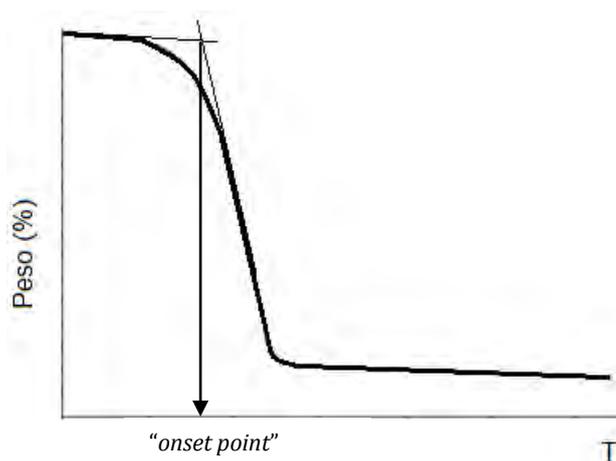


Figura 2.1.4. Curva típica de descomposición en un experimento de TGA.

El “*onset point*” es una temperatura característica que se reporta en los perfiles de descomposición mediante TGA y esta corresponde al punto de intersección entre las rectas tangentes antes y durante la descomposición. Frecuentemente se suele reportar las temperaturas máximas de descomposición determinadas a través de la función

derivada de los perfiles de descomposición (DTA). Los cuales dan información sobre los diferentes procesos de descomposición.

2.1.5. Pruebas Mecánicas

En base a las curvas originadas de los ensayos de tensión-deformación se calcularon, la carga máxima, el porcentaje de deformación, la resistencia tensil y el módulo de Young de los copolímeros y del PS comercial. Los ensayos se realizaron usando probetas de 30 mm de largo por 3 mm de ancho en un equipo Instron3366, INSTRON Co., Ltd.

Las muestras se ensayaron con una distancia de agarre 22 mm y una velocidad de 10 mm/min a temperatura ambiente mediante un método estándar.

Para cada muestra, se analizaron tres determinaciones independientes.

Las probetas se cortaron con mordazas especiales a partir de películas previamente obtenidas por *casting* desde soluciones al 20 % p/v de los polímeros en tolueno.

2.1.6. Medidas Viscosimétricas.

Las determinaciones de la viscosidad intrínseca ($[\eta]$) se llevaron a cabo disolviendo los copolímeros en CHCl_3 y ACN durante 24 horas a temperatura ambiente con agitación. Las soluciones se prepararon por pesada y las concentraciones fueron preparadas en un rango tal que $0,3 < \eta_{sp} < 0,8$ (η_{sp} viscosidad específica). Para las determinaciones experimentales se utilizó un viscosímetro capilar tipo Ostwald ($t_0 > 120$ s) a 25 °C.

2.1.7. Microscopía SEM.

Las plantillas porosas de alúmina anódica obtenidas por el proceso de anodización en dos pasos, fueron caracterizadas morfológicamente mediante microscopía SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Esta técnica no solo permitió mapear la regularidad de los poros obtenidos, sino también tener una estimación de las dimensiones de las cavidades (diámetro y profundidad).

Las nanofibras obtenidas mediante la infiltración de tres copolímeros seleccionados también fueron estudiadas morfológicamente por esta técnica. Para esto se retiraron las fibras de las plantillas previo fijarlas a un soporte como se describe en la **sección 2.4.3**. Para estudio de las fibras primeramente se realizó un tratamiento de metalización.

El equipo utilizado con este fin fue un microscopio SEM Philips XL-30 ESEM.

También se utilizaron equipos de rutina para técnicas experimentales de laboratorios, se mencionan los más relevantes: Evaporadores rotativos Büchi y Decalab S. R. L.; Equipo para determinación de punto de fusión Büchi-Tottoli; Lámpara reveladora de UV para cromatografía en capa fina; Platinas de calentamiento térmico y agitación magnética; línea de vacío para evacuaciones; microondas (Zenith ZVP-2819) para las reacciones de polimerización por microondas; Termostato para las polimerizaciones por calentamiento térmico convencional; Centrífugas preparativas (CHRIST); material de vidrio; etc.

2.1.8. Software

- Origin Pro 8.0
- Chem Draw Ultra 10.0
- Mnova 6.0
- GAUSSIAN 03 program package ¹⁹⁴

2.1.9. Cálculos Teóricos

La búsqueda de las configuraciones de menor energía se llevó a cabo realizando una optimización de geometría utilizando la teoría del funcional de la densidad. Para ello se utilizó el funcional híbrido B3LYP, junto a un conjunto de bases 6-31G(d,p). Todos los parámetros geométricos fueron optimizados sin restricciones. Se optimizaron numerosas conformaciones a fin de asegurar que se obtuvo la conformación de menor energía para cada sistema molecular.

A continuación se obtuvieron las frecuencias de vibración armónicas de todas las moléculas bajo estudio. Estas fueron calculadas al mismo nivel de teoría de la optimización de energía.

El análisis de las frecuencias de vibración es importante por dos motivos:

El primero de ellos es que, permite caracterizar a una geometría obtenida como un mínimo verdadero en la superficie de energía potencial.

En segundo lugar, si se confirma que la geometría alcanzada corresponde a un mínimo, entonces las frecuencias calculadas son útiles en la asignación de las mismas para los datos experimentales obtenidos.

Por último, a partir del análisis de las vibraciones es posible obtener información termodinámica sobre el sistema en estudio.

Para validar el uso de la teoría del funcional de la densidad, en las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo cálculos Single Point con el nivel MP2 junto a un conjunto de bases 6-31G(d,p).

2.1.10. Reactivos y solventes comerciales

La mayoría de los reactivos comerciales fueron utilizados sin tratamiento previo ya que la pureza comercial se consideró adecuada para el uso al que se destinaron.

2.1.10.1. Compuestos inorgánicos

Acido Clorhídrico, Aldrich 36%. Reactivo ACS

Ácido Sulfúrico concentrado, Merk 98 %

Bicarbonato de Sodio, Carlo Erba, RPH

Cloruro de calcio anhidro, Fluka purum granulado 97%

Cloruro de sodio, Carlo Erba, RPE.

Hidruro de sodio, Carlo Erba, RPE.

Óxido de Calcio anhidro, Merk 99,99 %

Pentóxido de fósforo, Aldrich ACS, 98%

Sodio metálico, Riedel de Haën para análisis 99,5 %

Sulfato de Sodio deshidratado, Merk 99,99 %

Trióxido de cromo, Aldrich 99,99%

2.1.10.2. Compuestos orgánicos y solventes

Butilitio, Aldrich 1.5 Molar en hexano

Acetato de amonio, Merck para análisis 98 %

Acetato de etilo, Merck 99,8 %

Acetofenona, Merck 99 %

Dimetilsulfóxido, Carlo Erba RPE

Etanol absoluto, Merck para análisis 99,8 %

Etanol, Sintorgan 98 %

Éter etílico, Biopack 99 %

Isopropanol, Carlo Erba RPE

Isopropilamina, Aldrich 99,5 %

Malononitrilo, Aldrich 99 %

Metanol, Merck 99,8 %

Acetonitrilo-d₃, Aldrich 99,8 %

Cloroformo-d, Sigma 99,8 %

Dimetilsulfóxido-d₆, Aldrich 99,9 %

Tetrahidrofurano-d₈, Aldrich 99,5%

Tolueno-d₈, Aldrich 99,5%

2-metil-2-propenal, donación IPESA S.A. Estabilizado y con pureza aceptable

2-etil-2-propenal, donación IPESA S.A. Estabilizado y con pureza aceptable

Piridina, Merck 99,9 %

Poliestireno atáctico, Aldrich, Mw=190.000, PDI=1,8.

Otros compuestos comerciales fueron purificados en el laboratorio antes de su uso, de acuerdo a la bibliografía.¹⁹⁵

- ✚ Tolueno, donación Repsol-YPF: Se secó sobre cloruro de calcio anhidro, se filtró el desecante y se purificó por destilación fraccionada. (p. eb.: 110-111 °C).
- ✚ Hexano, donación Repsol-YPF: Se secó sobre cloruro de calcio anhidro, se filtró el desecante y se purificó por destilación fraccionada. (p. eb.: 68-69 °C).
- ✚ Acetonitrilo, Aldrich 99% impuro: Se secó sobre cloruro de calcio anhidro, se filtró el desecante, se puso a reflujo desde CaH₂ durante una hora y se purificó por destilación fraccionada. (p. eb.: 81-83 °C).
- ✚ Propionitrilo, Merck 99,9 % impuro: Primeramente se agito con HCl diluido 1:5, luego con agua y finalmente con solución acuosa de NaCO₃ al 10 %. Después de esto, se secó sobre cloruro de calcio anhidro, se filtró el desecante, se reflujo desde CaH₂ durante una hora y se purificó por destilación fraccionada. (p. eb.: 97 °C).
- ✚ Cinamaldehido, Aldrich 99% impuro: Se lavó sucesivas veces con solución acuosa de NaHCO₃ al 10 %. Se secó sobre cloruro de calcio anhidro, se filtró el desecante y se purificó por destilación fraccionada a presión reducida (p. eb.: 95-97 °C/ 5 mm Hg).
- ✚ Estireno, Aldrich 99% con inhibidor: Se aisló del inhibidor por destilación fraccionada a presión reducida (p. eb.: 66-68 °C/ 10 mm Hg).
- ✚ 2-2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), se purificó por recristalización desde etanol comercial con cuidado de la luz.

2.1.11. Reactivos y solventes no comerciales

Los compuestos no asequibles comercialmente fueron sintetizados en base a procedimientos descritos en literatura o con la adaptación necesaria para cada caso.

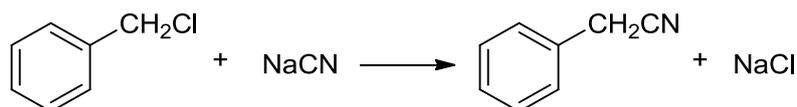
✚ Etanol superseco. Método de Lund y Bjerrum. ¹⁹⁶

En un balón provisto de refrigerante, en cuya salida se adosó una bocha con CaCl₂, se colocaron 2,5 g de magnesio y 0,25 g de cristales de iodo y 25 ml de etanol absoluto. Se entibió la mezcla hasta que todo el iodo se consumió llevándose luego a reflujo hasta la desaparición total del magnesio. Se agregaron 400 ml más de etanol absoluto y se llevó a reflujo por 40 minutos. Luego el etanol superseco se aisló por destilación simple. Se almacenó en recipiente cerrado en presencia de Tamices moleculares 4Å.

✚ THF seco. ¹⁹⁷

Se reflujo desde sodio metálico en presencia de benzofenona como indicador. Cuando la mezcla tomó coloración azul (cantidad de agua menor a 5 ppm) el THF seco se aisló por destilación simple.

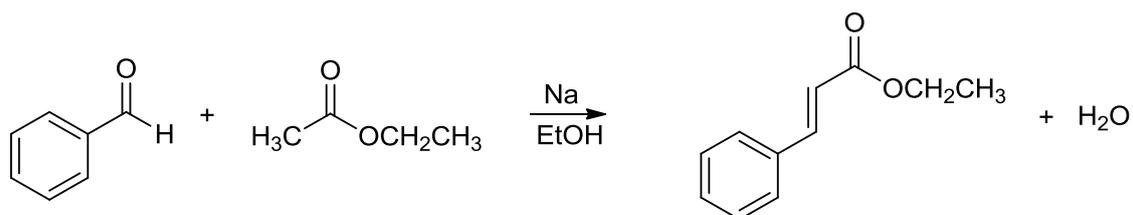
✚ Cianuro de bencilo. ¹⁹⁶ (*esquema 2.1.11.1*)



Esquema 2.1.11.1 Obtención de cianuro de bencilo.

En un balón de 100 mililitros con refrigerante se agregaron 5,0 g (0,1 moles) de NaCN en polvo, 5,0 ml de H₂O y se calentó hasta su disolución. A través del refrigerante se agregó una solución de 10,0 g (9,08 ml, 7,9 moles) de cloruro de bencilo en 20,0 ml de etanol absoluto durante 15 minutos. Se calentó la mezcla durante 4 horas, se enfrió y se filtró el precipitado de cloruro de sodio, lavándolo con una pequeña porción de etanol. El líquido se secó sobre MgSO₄ anhidro y se destiló a presión reducida. (p.e. 102-103°C, 10 mmHg). Se obtuvieron 8,12 gramos (Rendimiento: 86%).

✚ Cinamato de etilo. Reacción de Claisen-Schmidt ¹⁹⁶ (esquema 2.1.11.2)



Esquema 2.1.11.2. Obtención de cinamato de etilo.

a) Preparación de Sodio molecular.

En un balón de dos bocas de 250 ml provisto de refrigerante, en cuya salida se adosó una bocha con CaCl_2 , se colocaron 3,62 g (0,16 moles) de sodio y 40 ml de xileno. Se calentó la mezcla a reflujo hasta que todo el sodio se fundió. En este punto se enfrió progresivamente y se retiró el xileno por decantación

b) Preparación de cinamato de etilo

Al sodio molecular preparado previamente, se agregaron 55 g (60 ml, 0,625 moles) de acetato de etilo y 0,7 ml de etanol superseco. La mezcla se enfrió rápidamente a 0 °C y se agregaron lentamente 13,25 g (12,7 ml, 0,125 moles) de benzaldehído (en el término de 90 minutos) ampolla de compensación, controlando que la temperatura se mantuviera entre 0-5 °C. Se continuó la agitación hasta que todo el sodio se consumió (3 horas aproximadamente). Luego se agregaron 11 ml de ácido acético glacial e igual volumen de agua. Se separó la fase éster y la fase acuosa se lavó con éter (2 x 30 ml). Se juntaron los extractos orgánicos y se lavaron con agua destilada (3 x 40 ml). Luego se secaron con MgSO_4 , se filtró el desecante y se eliminaron los solventes en evaporador rotativo. El cinamato de etilo se purificó por destilación a presión reducida (p. eb.: 103-106 °C/ 1 mm Hg). Se obtuvieron 12,5 gramos (Rendimiento: 57%).

2.2. SÍNTESIS DE LOS MONÓMEROS

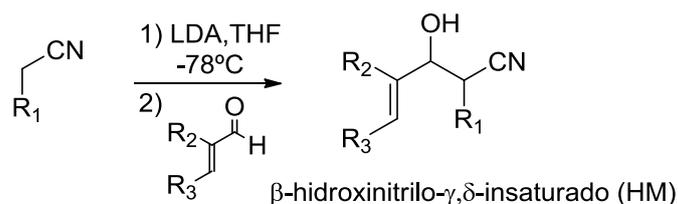
En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de dos familias de monómeros para su estudio. Una de ellas consistió en β -hidroxinitrilos- γ,δ -insaturados (HM) y la otra en β -cetonitrilos- γ,δ -insaturados (CM), ambas de variada sustitución.

Luego de una exhaustiva búsqueda bibliográfica sobre rutas de síntesis para los compuestos objetivo y al no encontrar información concreta de un método sintético, las obtenciones de los mismos se llevaron a cabo mediante técnicas adaptadas para compuestos similares.¹⁹⁸ Para ello se tuvo especial cuidado con la reactividad de los grupos funcionales participantes. La mencionada técnica involucra primeramente la reacción de acetato de etilo con Diisobutilaminohidruro de Litio (LDA) en THF como solvente a -78°C . El producto de esta reacción es un anión alfa al carbono carbonílico, que luego, en un segundo paso, al adicionar una solución de 2-metil-2-propenal en THF, hará un ataque nucleofílico 1,2 para formar un alcoholóxido de litio, que por acidificación con una solución saturada de cloruro de amonio, da 3-hidroxi-4-pentenoato de etilo, un β -hidroxiéster- γ,δ -insaturado.

El producto de la reacción anterior se somete a una oxidación utilizando el oxidante de Jones ($\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ diluido) en acetona como solvente a 0°C , para dar 3-oxo-4-pentenoato de etilo, un β -cetoéster- γ,δ -insaturado.

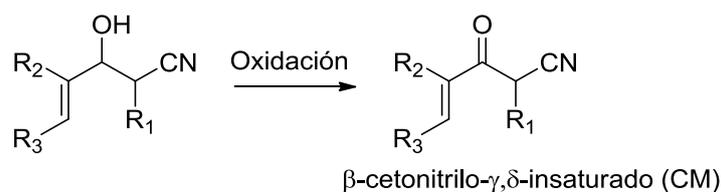
La modificación introducida sobre esta técnica, fue el reemplazo del éster por un nitrilo y cada caso fue optimizado adecuadamente.

Los esquemas 2.2.1 y 2.2.1 muestran las reacciones generales de obtención de los monómeros estudiados.



Esquema 2.2.1. Esquema de obtención de los monómeros HM

Primeramente se hizo reaccionar un nitrilo (R_1 variable) con Diisobutilaminohidruro de Litio (LDA) en THF como solvente a -78°C . El producto de esta reacción (no se aísla) es un anión alfa al grupo ciano estabilizado por equilibrio a la forma anión cetenimina, que luego, en un segundo paso, al adicionar una solución de un aldehído α,β -insaturado (R_2 y R_3 variable) en THF, hará un ataque nucleofílico 1,2 para formar un alcoholido de litio, que por acidificación con una solución 1:1 de ácido clorhídrico da un β -hidroxnitrilo- γ,δ -insaturado (HM).

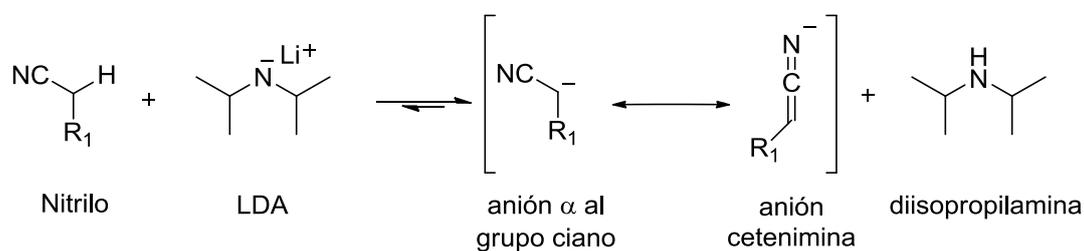


Esquema 2.2.2. Esquema de obtención de los monómeros CM por oxidación de los HM

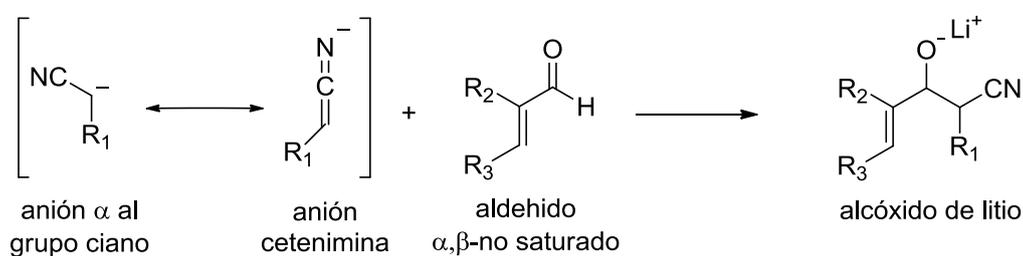
El producto de la reacción anterior se sometió a diferentes métodos de oxidación con el objetivo de optimizar el rendimiento de este segundo paso para dar un β -cetonitrilo- γ,δ -insaturado.

El *esquema 2.2.3* muestra el mecanismo de la primera reacción (*esquema 2.2.1*).

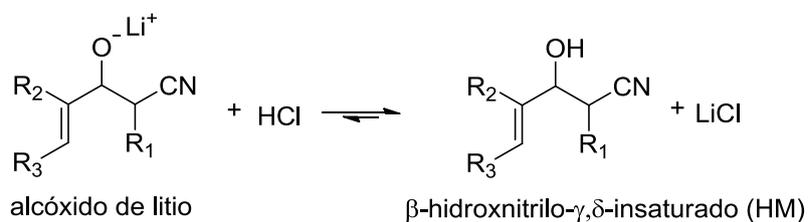
Paso 1: Reacción entre el LDA y el nitrilo para formar el anión nucleófilo mediante un equilibrio ácido-base altamente desplazado hacia los productos.



Paso 2: Reacción entre el carbanión nucleófilo y el aldehído α,β-insaturado mediante un ataque 1,2 al carbonilo formando un alcóxido de litio.



Paso 3: Reacción ácido-base para dar un β-hidroxinitrilo-γ,δ-insaturado (HM).



Esquema 2.2.3. Mecanismo de la reacción de obtención de los monómeros HM

2.2.1. Procedimiento experimental general de obtención de los β -hidroxinitrilos- γ,δ -insaturados (HMs)

2.2.1.1. Procedimiento experimental general de obtención de LDA. Equivalente en todos los casos.

Cantidades:

- ✚ Diisopropilamina – 44 mmoles (4,64 g, 6,2 ml)
- ✚ Butilitio en hexano 1.6 M – 44 mmoles (27,5 ml)
- ✚ THF seco - 80 ml

En un balón de dos bocas de 250 ml se conectó en una boca un sistema de pasaje de argón y en la otra un *septum* para realizar los agregados. Se hizo circular argón por el término de 15 minutos para asegurar la ausencia de aire. Con jeringa, se agregaron 80 ml de THF seco y 6,2 ml de diisopropilamina. La mezcla se sumergió en un baño de etanol – nitrógeno líquido a -30°C y se agregaron 27,5 ml de Butilitio en hexano 1,6 M. La reacción se agitó por 15 minutos y se enfrió el baño a $-76^{\circ}\text{C}/-78^{\circ}\text{C}$.

2.2.1.2. Procedimiento experimental de obtención de 3-hidroxi-4-metil-4-pentenitrilo (HM_1) y 4-etil-3-hidroxi-4-pentenitrilo (HM_2).

Cantidades:

- ✚ Acetonitrilo purificado - 40 mmoles (1,68 g, 2,16 ml) en cada caso (HM_1 y HM_2)
- ✚ THF seco - 20 ml en cada caso (HM_1 y HM_2)
- ✚ 2-metil-2-propenal purificado - 40 mmoles (2,8 g, 3,30 ml) (HM_1)
- ✚ 2-etil-2-propenal purificado - 40 mmoles (3,36 g, 3,96 ml) (HM_2)

Seguidamente desde el punto anterior, **2.2.1.1**, se agregaron 2,16 ml de acetonitrilo (con jeringa) en el término de 10 minutos con agitación, controlando que la

temperatura del baño no supere los -70°C . Una vez completada la adición del acetonitrilo, se agitó por 50 minutos a $-70^{\circ}\text{C}/-78^{\circ}\text{C}$.

Luego, se agregó rápidamente una solución con 40 mmol del aldehído α,β -insaturado en 20 ml de THF. Se agitó por 5 minutos y se detuvo la reacción por el agregado de una solución acuosa de ácido clorhídrico 1:1 hasta pH levemente ácido.

La mezcla de reacción se volcó en una ampolla que contenía 100 ml de éter etílico. Se agregaron 20 ml de agua y 20 ml de éter etílico. Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con éter etílico (2 X 20 ml). Se juntaron las fases orgánicas y se lavaron con una solución acuosa de NaHCO_3 al 10% p/v y con una solución saturada de cloruro de sodio. La fase orgánica se secó con MgSO_4 y se evaporó el solvente en el evaporador rotativo, controlando que la temperatura del baño no supere los 40°C .

HM_1 y HM_2 se analizaron por Cromatografía en capa fina, con revelado a la llama, previo sumergir la placa en una solución de ácido sulfúrico en metanol al 5 % v/v. Se usaron patrones de los aldehídos reactivos en cada caso.

En ambos casos, se observó la presencia de dos manchas utilizando tolueno, diclorometano y acetato de etilo como solventes de elución en corridas independientes. Los productos obtenidos se purificaron por destilación Kugelrohr a 0,20 mm de mercurio y una temperatura de horno de 65°C para HM_1 y 70°C para HM_2 .

✚ Rendimiento de síntesis $\text{HM}_1 = 63\%$. Líquido incoloro

✚ Rendimiento de síntesis $\text{HM}_2 = 49\%$. Líquido incoloro

Los productos se identificaron mediante ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y CG-MS. La *tabla 2.2.1.1* muestra los datos RMN para HM_1 y HM_2 .

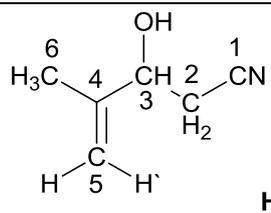
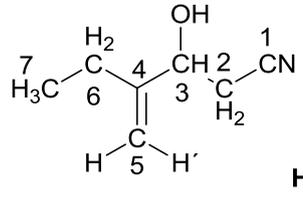
Monómero	$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) (multiplicidad, integración) (asignación)	$^{13}\text{C-RMN}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)(asignación)
 <p style="text-align: right;">HM₁</p>	3,5 (d, 2H) (2); 4,5 (t, 1H) (3); 5,9 (s, 1H) (5); 6,1 (s, 1H) (5'); 1,95 (s, 3H) (6)	117,5 (1); 23,0 (2); 76,0 (3); 145,8 (4); 111,4 (5); 17,5 (6)
 <p style="text-align: right;">HM₂</p>	3,2 (d, 2H) (2); 4,3 (t, 1H) (3); 5,3 (s, 1H) (5); 5,6 (s, 1H) (5'); 2,3 (c, 2H) (6); 1,14 (t, 3H)	120,5 (1); 23,8 (2); 79,3 (3); 150,6 (4); 114,6 (5); 24,0 (6); 13,7 (7)

Tabla 2.2.1.1. Datos RMN de HM₁ y HM₂.

2.2.1.3. Procedimiento experimental de obtención de 5-fenil-3-hidroxi-4-pentenitrilo (HM₃) y 5-fenil-3-hidroxi-2-metil-4-pentenitrilo (HM₄).

Cantidades:

- ✚ Acetonitrilo purificado - 40 mmoles (1,68 g, 2,16 ml) (HM₃)
- ✚ Propionitrilo purificado - 40 mmoles (2,23 g, 2,85 ml) (HM₄)
- ✚ THF seco - 20 ml en cada caso (HM₃ y HM₄)
- ✚ Cinnamaldehido purificado - 27 mmoles (3,56 g, 3,39 ml) en cada caso (HM₃ y HM₄)

Seguidamente desde el punto **2.2.1.1**, se agregaron 2,16 ml de acetonitrilo (con jeringa) para el caso de HM₃ y 2,85 ml de propionitrilo para el caso de HM₄ en el término de 10 minutos con agitación, controlando que la temperatura del baño no supere los -70°C. Una vez completa la adición de los nitrilos en cada experiencia independiente, la reacción se agitó por 50 minutos a -70°C/-78°C. Transcurrido este tiempo, se agregó rápidamente una solución de cinnamaldehido en THF (3,39 ml en 20 ml respectivamente) previamente preparada (desde jeringa), se agitó por 20 minutos y la

reacción se detuvo por el agregado de una solución de HCl 1:1 hasta pH levemente ácido. Las mezclas de reacción se volcaron rápidamente en una ampolla conteniendo 100 ml de éter etílico. Se agregaron 20 ml de agua y 20 ml de éter etílico. Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con éter etílico (2 x 20 ml). Se juntaron las fases orgánicas y se lavaron con una solución acuosa de NaHCO₃ al 10% p/v y luego con una solución saturada de cloruro de sodio. Las fases orgánicas de cada experiencia se secaron con MgSO₄, luego se filtró el desecante y se evaporaron los solventes en el evaporador rotativo, controlando que la temperatura del baño no supere los 40°C, obteniendo un líquido muy viscoso color naranja en el caso de HM₃ y color amarillo claro en el caso de HM₄. Los productos se secaron en tambor de vacío hasta peso constante y se almacenaron en freezer a -20°C. Bajo estas condiciones los productos crudos precipitaron. Los mismos se analizaron por Cromatografía en capa fina, con revelado UV. En ninguno de los dos casos se observó la presencia de cinamaldehído en los productos crudos luego de eluir con tolueno, diclorometano y acetato de etilo como solventes de elución en corridas independientes. Los productos crudos fueron filtrados mediante cromatografía en columna de silicagel utilizando 20 veces el peso respecto al peso de la muestra y diclorometano como solvente de elución.

- ✚ Rendimiento de síntesis HM₃= 95%. Sólido amarillo claro con punto de fusión = 42-43° C.
- ✚ Rendimiento de síntesis HM₄= 88%. Sólido amarillo claro con punto de fusión = 39-41°C.

Los productos se identificaron mediante ¹H-RMN, ¹³C-RMN y CG-MS. La *tabla 2.2.1.2* muestra los datos de RMN para HM₃ y HM₄.

Monómero	$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) (multiplicidad, integración) (asignación)	$^{13}\text{C-RMN}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)(asignación)
<p style="text-align: center;">HM₃</p>	2,66 (dd, 2H) (2); 4,62 (dt, 1H) (3); 6,22 (dd, 1H) (4); 6,70 (d, 1H) (5); 7,26-7,44 (m, 5H) (7-9); 2,75-2,9 (s, 1H) (10)	117,6 (1); 26,5 (2); 68,8 (3); 127,0 (4); 133,1 (5); 135,8 (6); 128,3 (7); 129,0 (8); 128,7 (9)
<p style="text-align: center;">HM₄</p>	2,9 (m, 1H) (2); 4,8 (dd, 1H) (3); 5,9 (dd, 1H) (4); 6,5 (d, 1H) (5); 7,20-7,35 (m, 5H) (6-9); 1,70 (d, 3H)(10)	123,5 (1); 33,2 (2); 75,6 (3); 125,6 (4); 130,3 (5); 136,7 (6); 127,7 (7); 129,2 (8); 128,7 (9); 17,2 (10)

Tabla 2.2.1.2. Datos RMN de HM₃ y HM₄.

Se realizaron los ensayos de síntesis utilizando cantidades estequiométricas y el posterior análisis por Cromatografía en capa fina mostró la presencia de cinamaldehído. Es por esta razón que se ensayaron las reacciones no estequiométricas.

2.2.1.4. Procedimiento experimental de obtención de 2,5-difenil-3-hidroxi-4-pentenitrilo (HM₅).

Cantidades:

- Cianuro de bencilo preparado purificado - 40 mmoles (4,68 g, 4,61 ml)
- THF seco - 20 ml
- Cinnamaldehído purificado - 40 mmoles (5,28 g, 5,03 ml)

Seguidamente, desde el punto 2.2.1.1, se agregaron 4,61 ml de cianuro de bencilo (conjerina), en el término de 10 minutos, controlando que la temperatura del baño no supere los -70°C. La mezcla se tornó naranja claro opalescente. Una vez completa la adición del nitrilo, la reacción se agitó por 50 minutos a -76°C/-80°C. Transcurrido este tiempo, se agregó rápidamente una solución de 5,03 ml de cinnamaldheido en 20 ml de THF. Se agitó por 15 minutos y la reacción se detuvo por el agregado de una solución de HCl 1:1 hasta pH levemente ácido, viendo un viraje de color a amarillo. La mezcla de reacción se volcó en una ampolla conteniendo 50 ml de éter etílico. Se agregaron 20 ml de agua y 20 ml de éter etílico. Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con éter etílico (2 x 60ml). Se juntaron las fases orgánicas y se lavaron con una solución acuosa de NaHCO₃ al 10% p/v y luego con una solución saturada de cloruro de sodio. La fase orgánica resultante se secó con MgSO₄, luego se filtró el desecante y se evaporó el solvente en el evaporador rotativo, controlando que la temperatura del baño no supere los 40°C obteniéndose un líquido muy viscoso color amarillo. El producto se secó en un tambor de vacío hasta peso constante y luego se almacenó en freezer a -20°C. Bajo estas condiciones, con los días HM₅ precipitó. El producto crudo se analizó por Cromatografía en capa fina, con revelado UV. Se observó la presencia de cinamaldehido en el producto crudo luego de eluir con tolueno, diclorometano y acetato de etilo como solventes de elución. El producto crudo fue separado de sus impurezas mediante cromatografía en columna de silicagel utilizando 60 veces el peso respecto a la masa de la muestra de fase estacionaria y diclorometano como solvente de elución.

✚ Rendimiento de síntesis HM₅= 96%. Sólido amarillo intenso con punto de fusión = 47-47.5°C.

El producto se identificó mediante ¹H-RMN, ¹³C-RMN y CG-MS. La *tabla 2.2.1.3* muestra los datos RMN para HM₅.

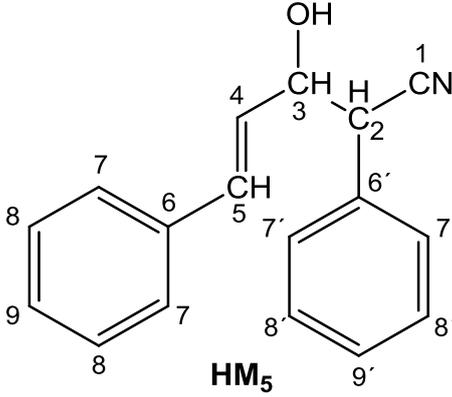
Monómero	$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) (multiplicidad, integración) (asignación)	$^{13}\text{C-RMN}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)(asignación)
 <p style="text-align: center;">HM₅</p>	3,8 (d, 1H) (2); 5,1 (dd, 1H) (3); 6,2 (dd, 1H) (4); 6,65 (d, 1H) (5); 7,25-7,50 (m, 10H) (6-9, 6'-9')	126,8 (1); 45,8 (2); 74,7 (3); 127,0 (4); 132,4 (5); 135,9 (6); 128,6 (7); 128,9 (8); 128,7 (9); 133,8 (6'); 128,8 (7'); 129,3 (8'); 128,7 (9')

Tabla 2.2.1.3. Datos RMN de HM₅.

Para el caso de HM₅ no se ensayaron las síntesis no estequiométricas debido a que el nitrilo, cianuro de bencilo, tiene baja presión de vapor y no sería fácil de remover como en los casos de HM₄ y HM₅.

2.2.2. Procedimiento experimental general de obtención de los β -cetonitrilos- γ,δ -insaturados (CMs)

Los diferentes productos intermedios HM se sometieron a diferentes métodos de oxidación con el objetivo de optimizar el rendimiento de este segundo paso para dar un β -cetonitrilo- γ,δ -insaturado. Los oxidantes utilizados fueron el oxidante de Jones, el complejo trióxido de cromo-dipiridina y dióxido de manganeso. Los primeros dos métodos se realizaron empleando agitación en medio homogéneo y el tercero implicó un medio heterogéneo y energía de microondas. Esta última metodología no dió resultados satisfactorios por lo que no se detalla en el presente manuscrito.

Como otra alternativa de síntesis también se realizó la obtención directa de CM₄ (5-fenil-3-hidroxi-2-metil-4-pentenitrilo) mediante una reacción de sustitución del grupo etoxi en el cinamato de etilo por el anión formado del propanonitrilo en presencia de hidruro de sodio en THF seco a reflujo. Esta alternativa se describirá más detalladamente en el apartado 2.2.2.3.

2.2.2.1. Procedimiento experimental de síntesis de 4-metil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM₁) y 4-etil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM₂).

Los dos primeros productos oxidados de la serie fueron obtenidos mediante oxidación de los respectivos HM₁ y HM₂ mediante el oxidante de Jones.

Cantidades:

- ✚ HM₁ y HM₂ - 20 mmoles (2,22 g de HM₁ y 2,50 g de HM₂)
- ✚ Trióxido de Cromo (CrO₃) – 23,5 mmoles (2,53 g) en cada caso (HM₁ y HM₂)
- ✚ Acido sulfúrico concentrado – 2,1 ml en cada caso (HM₁ y HM₂)
- ✚ Acetona - 40 ml en cada caso (HM₁ y HM₂)

En un balón de 100 ml, con agitación magnética, se agregaron en cada caso los 20 mmol de los productos de la etapa anterior (HM₁ y HM₂) y 40 ml de acetona. Las mezclas se enfriaron con un baño de hielo y se agregaron 17,5 ml de reactivo de Jones* desde ampolla de compensación en el término de 30 minutos. Cuando la adición del reactivo se completó, las mezclas se dejaron llegar lentamente a temperatura ambiente y se agitaron durante 14 horas. Transcurrido ese tiempo, las reacciones se detuvieron por el agregado de 2 ml de metanol (en ambos casos) a fin de eliminar el exceso de reactivo de Jones. Transcurridos diez minutos los contenidos de los balones se volcaron en dos ampollas de compensación de 250 ml conteniendo 80 ml de éter etílico. Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con éter etílico (2 x 40 ml). Se juntaron las fracciones orgánicas de cada producto oxidado (CM₁ y CM₂), se lavaron con una solución acuosa de NaHCO₃ al 10% p/v y con agua y se secaron con MgSO₄. Luego de filtrar en desecante, el solvente se eliminó por destilación simple. La destilación simple se logró utilizando un evaporador rotativo a presión atmosférica y temperatura del baño ≤ 50 ° C. Los últimos restos de disolvente se retiraron bajo presión reducida con el baño a temperatura ambiente.

* Preparación del reactivo de Jones para cada oxidación independiente: Se disolvieron 2,35 g de trióxido de cromo en 2,1 ml de ácido sulfúrico concentrado enfriando con un baño de hielo y llevando a un volumen final de 17,5 ml con agua destilada.

Los productos se purificaron en cada caso, por destilación Kugelrohr a una presión de 0,2 mm de Hg, con temperatura de horno de 45°C.

- ✚ Rendimiento de síntesis CM_1 = 13%. Líquido incoloro
- ✚ Rendimiento de síntesis CM_2 = 10%. Líquido incoloro

Los productos obtenidos se identificaron mediante 1H -RMN y ^{13}C -RMN y CG-MS. La *tabla 2.2.2.1* muestra los datos RMN para CM_1 y CM_2 .

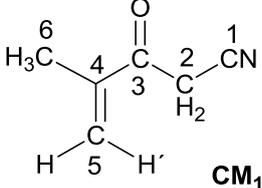
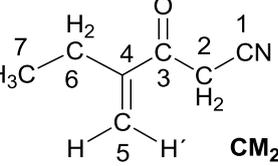
Monómero	1H -RMN(CDCl ₃) δ (ppm) (multiplicidad, integración) (asignación)	^{13}C -RMN(CDCl ₃) δ (ppm)(asignación)
 <p style="text-align: right;">CM₁</p>	3,7 (s, 2H) (2); 5,6 (s, 1H) (5); 5,8 (s, 1H) (5'); 1,9 (s, 3H) (6)	119,8 (1); 27,5 (2); 196,6 (3); 141,8 (4); 121,7 (5); 19,5 (6)
 <p style="text-align: right;">CM₂</p>	3,5 (s, 2H) (2); 5,2 (s, 1H) (5); 5,5 (s, 1H) (5'); 2,6 (c, 2H) (6); 1,5 (t, 3H)	115,5 (1); 29,3 (2); 201,8 (3); 139,6 (4); 119,5 (5); 27,3 (6); 12,9 (7)

Tabla 2.2.2.1. Datos espectrométricos de CM_1 y CM_2 .

Este método de oxidación fue también utilizado para HM_3 y no se observó formación de producto oxidado. El producto obtenido fue benzaldehído en su totalidad.

2.2.2.2. Procedimiento experimental de síntesis de 5-fenil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM₃), 5-fenil-2-metil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM₄) y 2,5-difenil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM₅).¹⁹⁹

Los tres productos oxidados restantes de la serie fueron obtenidos por oxidación de los respectivos HM₃, HM₄ y HM₅ mediante el complejo Trióxido de Cromo – Dipiridina.

Cantidades:

- ✚ HM₃, HM₄ y HM₅ - 5 mmoles (0,86 g de HM₃, 0,93 g de HM₄ y 1,24 g de HM₅)
- ✚ Complejo Trióxido de Cromo – Dipiridina. 30 mmol (5,37 g) en cada caso (HM₃, HM₄, HM₅)
- ✚ Diclorometano – 107,4 ml en cada caso (HM₃, HM₄, HM₅)

En cada caso, se preparó una mezcla de 30 mmol del Complejo Trióxido de Cromo – Dipiridina* en 107,4 ml (solución al 5 % p/v) a 25 °C. Se observó una turbidez color rojiza. Se incorporó un buzo para agitación magnética y se pasó argón de manera de retirar el aire presente. Se sumergió el balón en un baño de hielo y se agregó de una vez (para cada compuesto) una solución 1:1 de HM₃, HM₄ y HM₅ en diclorometano. Inmediatamente se observó que la mezcla de reacción se oscureció. Se agitó por tres minutos, se retiró del baño de hielo y se agitó por una hora y media a temperatura ambiente.

Concluido el tiempo estipulado, los productos crudos se filtraron en una columna comatográfica de silicagel de 15 cm de largo y 3 cm de diámetro con el fin de eliminar el exceso de CrO₃Py₂ y restos de Cr⁺³. El solvente de corrida fue diclorometano. Las soluciones (amarillas en el caso de CM₃ y CM₄ y naranja en el caso de CM₅) se lavaron con una solución de ácido clorhídrico al 10 % v/v, para eliminar parte de piridina, luego con una solución al 10 % p/v de bicarbonato de sodio y por último con agua. Se secaron con sulfato de magnesio y después de filtrar el desecante, se evaporó el solvente hasta peso constante.

Los productos crudos fueron separados de sus impurezas mediante cromatografía en columna de silicagel utilizando 60 veces el peso (de la muestra cruda) de fase estacionaria y diclorometano como solvente de elución.

- ✚ Rendimiento de síntesis $CM_3 = 7\%$. Sólido amarillo claro de bajo punto de fusión.
- ✚ Rendimiento de síntesis $CM_4 = 12\%$. Sólido amarillo de punto de fusión: 40-42 °C.
- ✚ Rendimiento de síntesis $CM_5 = 9\%$. Sólido naranja claro de punto de fusión: 67-70 °C.

Los productos se identificaron mediante 1H -RMN, ^{13}C -RMN y CG-MS. La *tabla 2.2.2.2* muestra los datos RMN para CM_3 , CM_4 , CM_5 .

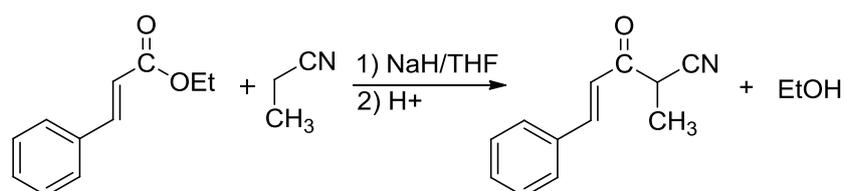
* Preparación del complejo trióxido de cromo-dipiridina: En un balón seco de dos bocas de 100 ml, se adosó un termómetro en una boca y un tapón de vidrio en la otra. Se incorporó un agitador magnético grande, necesario por la formación de precipitados. Se cargaron 50 ml de piridina y el tapón de vidrio se fue retirando periódicamente para realizar los agregados de 68 mmoles (6,8 g) de trióxido de cromo en 30 minutos, evitando que se adhiriera a las paredes. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo entre 10 °C y 20 °C, controlándose con un baño de agua-hielo. Se observó la precipitación de una floculencia muy viscosa. Una vez agregada la totalidad del trióxido de cromo se mantuvo con agitación a 15 °C por una hora. La mezcla de reacción fue perdiendo progresivamente la viscosidad y fue tomando un color naranja claro uniforme. Al cabo de una hora, la mezcla era homogénea y la agitación muy cómoda. Se volcó el sobrenadante y se agregaron 25 ml de hexano. Se descartó nuevamente el sobrenadante y esto se repitió dos veces más. Se filtró en büchner y se lavó el sólido nuevamente con hexano frío. Se almacenó en un recipiente color caramelo y se secó a 10 mm de Hg a 40 °C hasta que se formó como un polvo finamente dividido de color naranja-rojizo intenso. Se trató de que el contacto con el aire sea el menor posible debido a que el producto es extremadamente higroscópico y el contacto con la humedad lo convierte rápidamente en dicromato de dipiridinio de coloración amarilla. El producto se almacenó en freezer. Masa obtenida = 15,35 g (Rendimiento = 87,49 %)

Monómero	$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) (multiplicidad, integración) (asignación)	$^{13}\text{C-RMN}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)(asignación)
<p style="text-align: center;">CM₃</p>	<p>3.73 (s, 2H)(2); 7.72 (d, 1H)(4); 6.82 (d, 1H) (5); 7.4-7.7 (m, 5H) (7-9); 7.26 (s, 1H) (CH forma enol)</p>	<p>123.5 (1); 31.7 (2); 198,6 (3); 132.1 (4); 137.8 (5); 132.1 (6); 125.2 (7); 126.9 (8); 124.7 (9)</p>
<p style="text-align: center;">CM₄</p>	<p>3,24 (c, 1H) (2); 7,8 (d,1H) (4) 7,1 (d, 1H) (5); 7,5-7,7(m,5H) (7-9) 1,67 (d, 3H) (10); 2,85(s, - CH₃ forma enol)</p>	<p>124,6 (1); 36,5 (2); 192,3 (3); 117,9 (4); 146,7 (5); 134,0 (6); 128,1 (7); 129,0 (8); 129,5 (9); 17,7 (10)</p>
<p style="text-align: center;">CM₅</p>	<p>4.6 (s, 1H) (2); 7.1 (d, 1H) (4); 7.2-7.8 (m, 11H) (5, 6-9, 6'-9')</p>	<p>129,7 (1); 51,5 (2); 211,6 (3); 131,6 (4); 135,6 (5); 136,3 (6); 129,1 (7); 129,7 (8); 129,4 (9); 135,2 (6'); 130,5 (7'); 131,3 (8'); 130,1 (9')</p>

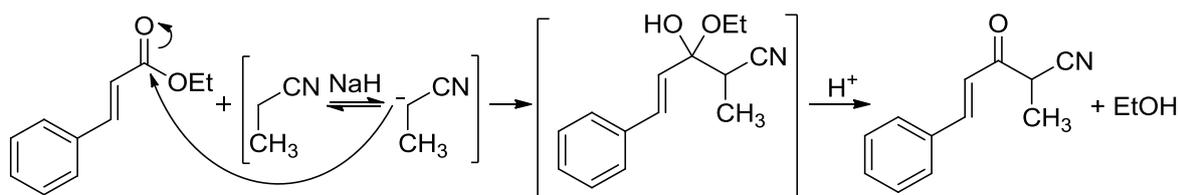
Tabla 2.2.2.2. Datos espectrométricos de CM₃, CM₄ y CM₅.

2.2.2.3. Alternativa de síntesis para la obtención de 5-fenil-2-metil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM₄).²⁰⁰

Debido al bajo rendimiento obtenido en las reacciones de oxidación y a la necesidad de obtener cantidades apreciables para las pruebas de polimerización posteriores se vio la necesidad de buscar un camino alternativo. La técnica general consistió en una reacción de condensación entre el cinamato de etilo y un nitrilo variable como se muestra en el *Esquema 2.2.2.3.1*, cuyo mecanismo se propone en el *Esquema 2.2.2.3.2*.



Esquema 2.2.2.3.1. Reacción alternativa para la obtención de CM₄



Esquema 2.2.2.3.2. Mecanismo de la reacción alternativa de obtención de CM₄

Cantidades:

- ✚ NaH – 20 mmoles (0,48 g). 1,45 g de aducto al 33% p/p
- ✚ THF – 24 ml
- ✚ Propionitrilo– 20 mmoles (1,10 g, 1,40 ml)
- ✚ Cinamato de etilo – 20 mmoles (3,52 g, 3,4 ml)

En un balón de dos bocas (con refrigerante con bocha de cloruro de calcio a la salida y ampolla de compensación) se colocaron 1,45 g del aducto hidruro de sodio al 33 % p/p

y 20 ml THF, con agitación magnética y se calentó a reflujo hasta homogenización de la mezcla. Desde la ampolla de compensación se agregaron lentamente (en el término de 20 minutos) una mezcla de 20 mmoles de propionitrilo y 20 mmoles de cinamato de etilo. Se mantuvo a reflujo durante 4 horas. Luego de enfriarse se agregaron 10 ml de éter etílico vertiéndose posteriormente sobre una ampolla de decantación conteniendo 40 ml de agua fría. La fase acuosa alcalina se extrajo con éter etílico (3 x 10 ml). La solución acuosa remanente se acidificó con una solución al 10 % v/v fría de ácido clorhídrico y se volvió a extraer con éter etílico (3 x 10 ml). Estas últimas fracciones orgánicas se juntaron y la fase orgánica resultante se lavó con agua, luego con solución 10 % p/v de NaHCO₃ y nuevamente agua. Se secó con sulfato de magnesio, luego se filtró el desecante y se evaporó el éter en evaporador rotativo hasta peso constante. El producto crudo fue purificado por recristalización desde metanol obteniéndose cristales amarillos. Punto de fusión: 41-42 °C (2.52 g, 68%).

Esta reacción también fue ensayada para CM₃ y CM₅. Los resultados no fueron satisfactorios en ninguno de los dos casos.

2.3. SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS

Para las reacciones de polimerización se seleccionaron dos de los monómeros HM, HM₁ y HM₃, y uno de los CM, CM₄. Las pruebas de homo-polimerizaciones de los monómeros estudiados no dieron resultados prometedores. En los casos de los monómeros HM no se obtuvieron polímeros y en el caso de CM₄ el peso molecular fue muy bajo, dando lugar a oligómeros. Las reacciones de copolimerización frente a estireno de los HM conllevaron a la obtención de poliestireno. Por lo que estos monómeros tampoco fueron buenos como comonómeros. En el siguiente apartado se presenta lo que respecta a las pruebas de copolimerización de CM₄ frente a estireno. Por razones de simplificación en todo lo que respecta a los polímeros CM₄ lo llamaremos MOP (metil-oxo-pentenitrilo).

2.3.1. Reacciones de copolimerización de MOP.

Las reacciones de copolimerización de MOP se llevaron a cabo en condiciones de calentamiento térmico convencional y empleando energía de microondas.

2.3.1.1. Procedimiento experimental general de copolimerización empleando condiciones de calentamiento térmico.

Cantidades:

- ✚ 5-fenil-2-metil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM₄) – cantidades variables
- ✚ Estireno – cantidades variables
- ✚ AIBN – 10 mg (de manera de obtener una concentración de 0,25% p/p)
- ✚ Solvente – 1,35 ml para reacciones en solución

Los copolímeros fueron sintetizados por polimerización radical utilizando azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador y estireno como comonómero mediante un método puesto a punto en el grupo Macromoléculas.²⁰¹ Las diferentes mezclas de

comonómeros, que variaron en su composición con una masa total de 4 g y el iniciador fueron cargadas en tubos de reacción los cuales fueron sometidos a tres procesos de degaseo por congelado y descongelado en una línea de vacío como se muestra en la *figura 2.3.1.1*. La concentración de iniciador utilizada fue 0,25% p/p. Luego del degaseo, los tubos fueron cerrados al vacío mediante el uso de un soplete. Se permitió que los mismos alcanzaran la temperatura ambiente y se sumergieron en un termostato a 60°C durante 24 hs en ausencia de luz. Transcurrido el tiempo de reacción y luego de abrir los tubos de reacción, los polímeros obtenidos se precipitaron con metanol. Luego se decantaron por centrifugación a 6000 rpm, se eliminó el metanol y el producto crudo aislado se secó hasta peso constante. La purificación se realizó mediante disolución en cloroformo o heptano (dependiendo el caso), concentración al 10 % p/v del polímero. Una vez disuelto los polímeros, se precipitaron con metanol frío. La cantidad de precipitante fue 10 veces la cantidad de solvente utilizada para la disolución. El control de pureza se realizó por *SEC* y la purificación se realizó las veces necesarias de modo que sólo se observará el pico del polímero en el elugrama obtenido.

Las reacciones en solución se llevaron a cabo de la misma manera que las reacciones de polimerización en masa, pero con el agregado de 1,35 ml de solvente. La concentración resultante de las mezclas monomérica fue de 70 % p/p. Los solventes seleccionados fueron tolueno, cloroformo, tetrahidrofurano y acetonitrilo. Experimentalmente se procedió de la misma manera que las reacciones en masa.



Figura 2.3.1.1. Línea de vacío utilizada para el desgaseo y preparación de la muestra

2.3.1.2. Procedimiento experimental general de copolimerización empleando condiciones de microondas.

Cantidades:

- ✚ 5-fenil-2-metil-3-oxo-4-pentenitrilo (CM₄) – cantidades variables
- ✚ Estireno – cantidades variables
- ✚ AIBN – 10 mg (de manera de obtener una concentración de 0,25% p/p)

Los copolímeros fueron sintetizados por polimerización radical utilizando azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador radical y estireno como comonómero. Las diferentes mezclas de comonómeros, que variaron en su composición con una masa total de 2 g y el iniciador, fueron cargadas en tubos de reacción y fueron sometidas a procesos de desgaseo de la misma manera que en el caso anterior, apartado **2.3.1.1**. Los tubos cerrados se introdujeron en un microondas Zenith ZVP-2819, durante 15 minutos a 140 Watt. Pasado el tiempo de reacción, los polímeros obtenidos se precipitaron con metanol. Para el aislamiento y purificación se procedió de la misma manera que en el caso anterior, **apartado 2.3.1.1**.

2.4. FABRICACIÓN DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS UNIDIMENSIONALES

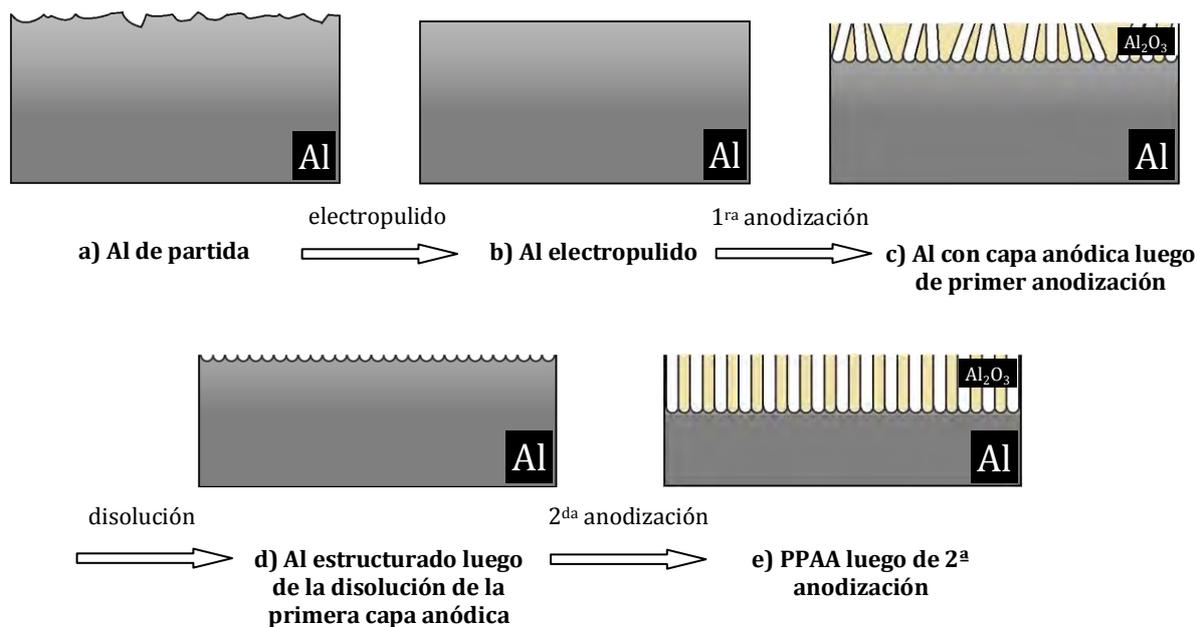
En este apartado se describe como se llevó a cabo la nanoestructuración por moldeo en plantillas porosas de alúmina anódica de tres copolímeros seleccionados que difieren en su composición de comonómeros. Primeramente se describe la fabricación de las plantillas porosas de alúmina anódica y luego el procedimiento de infiltración de los sistemas copoliméricos seleccionados en el interior de los nanoporos para obtener las nanofibras poliméricas unidimensionales.

2.4.1. Fabricación de plantillas porosas de alúmina anódica.

La fabricación de plantillas porosas de alúmina anódica, PPAA, consiste fundamentalmente en la oxidación electroquímica (anodizado) de Al metálico. Tras una serie de procesos se obtiene una capa porosa de alúmina amorfa y no estequiométrica cuyos poros se distribuyen según una red hexagonal compacta. Su fabricación se lleva a cabo mediante el procedimiento conocido como “anodización en dos pasos” desarrollado por Masuda y Fukuda²⁰². El mismo consta de las siguientes etapas principales, tal como se muestra en la representación esquemática de la *figura 2.4.1.a*: (a) el electropulido del aluminio, (b) la primera anodización, (c) la disolución de la primera capa anódica y (d) la segunda anodización. Los montajes y métodos recogidos en este capítulo corresponden a los empleados en el laboratorio de anodización puesto a punto en el grupo NanoPoly&Gel del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros de Madrid, España, grupo con el cual se ha colaborado durante el año 2011. La *figura 2.4.1.b* muestra dichos montajes.

A continuación se describen con detalle cada uno de los procesos y las etapas en las que se encuentra el material tras los tratamientos de los que consta el proceso de “anodización en dos pasos”.

a)



b)

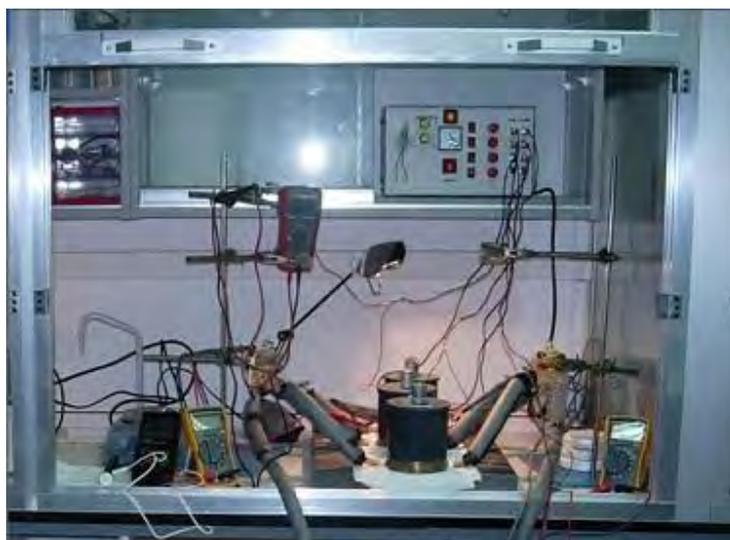


Figura 2.4.1. (a) Representación esquemática de las etapas en las que se encuentra el material tras cada uno de los procesos de los que consta la fabricación de las PPAA: a) Al de partida, b) Al limpio y electropulido, c) capa anódica tras la 1^a anodización, d) aluminio estructurado tras disolución de la 1^a capa anódica y e) PPAA tras 2^a anodización.

(b) Fotografía del montaje para la fabricación de plantillas porosas de alúmina anódica.

2.4.1.1. Aluminio de partida

Como material de partida se emplearon placas de aluminio de muy alta pureza (99.999%, Advent Research Materials Ltd., Inglaterra).

2.4.1.2. Preparación del Al

a) Limpieza. El proceso de limpieza de las láminas de Al consiste en la eliminación de residuos superficiales (provenientes en su mayoría del laminado del Al) y se lleva a cabo mediante sucesivos lavados ultrasónicos en acetona, isopropanol, agua y etanol durante 4 minutos en cada uno.

b) Electropulido. El objetivo de este primer paso es partir de una superficie plana al momento de llevar a cabo la primera anodización, debido a que la uniformidad en el proceso de anodización en la superficie beneficia el ordenamiento poroso. Para eliminar la rugosidad superficial, se procedió al pulido electroquímico (electropulido) del Al de partida. Para ello, se empleó el montaje esquematizado en la *figura 2.4.1.2.1*. El mismo consiste en una celda electroquímica similar a la empleada en los procesos de anodización posteriores en los que la lámina de aluminio, que actúa como ánodo, está en contacto con una solución electrolítica de ácido perclórico (HClO_4) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) en proporción volumétrica de 25:75. Se empleó una rejilla de Pt como cátodo y agitación magnética proporcionada por una platina calefactora. Los parámetros óptimos de electropulido en el montaje empleado son los siguientes:

- Voltaje: 20 V
- Temperatura: placa calefactora a 50 °C y electrolito a temperatura ambiente.
- Agitación: 150 rpm.
- Tiempo de reacción: dependiendo de la corriente que pase por el sistema, entre 3 y 4 min.
- Densidad de corriente: $\sim 0,1 \text{ A/cm}^2$

El mecanismo del electropulido puede explicarse de la siguiente manera: Cuando se aplica una diferencia de potencial entre la lámina de Al y la rejilla de Pt, la rugosidad superficial de la lámina de Al de partida provoca que la distribución de líneas de campo eléctrico sobre ella no sea homogénea. Las líneas de campo tienden a confluír en los picos o crestas presentes en la superficie y por lo tanto, el campo eléctrico en estos puntos, es mayor que en las demás regiones, con lo que la reacción de formación de óxido es mayor. Este óxido es altamente soluble en el electrolito, por lo que desaparece prácticamente tras su formación, allanando esa región de la superficie. Así, este proceso de formación y posterior disolución del óxido en las zonas más elevadas, tiende a eliminar la rugosidad del Al.

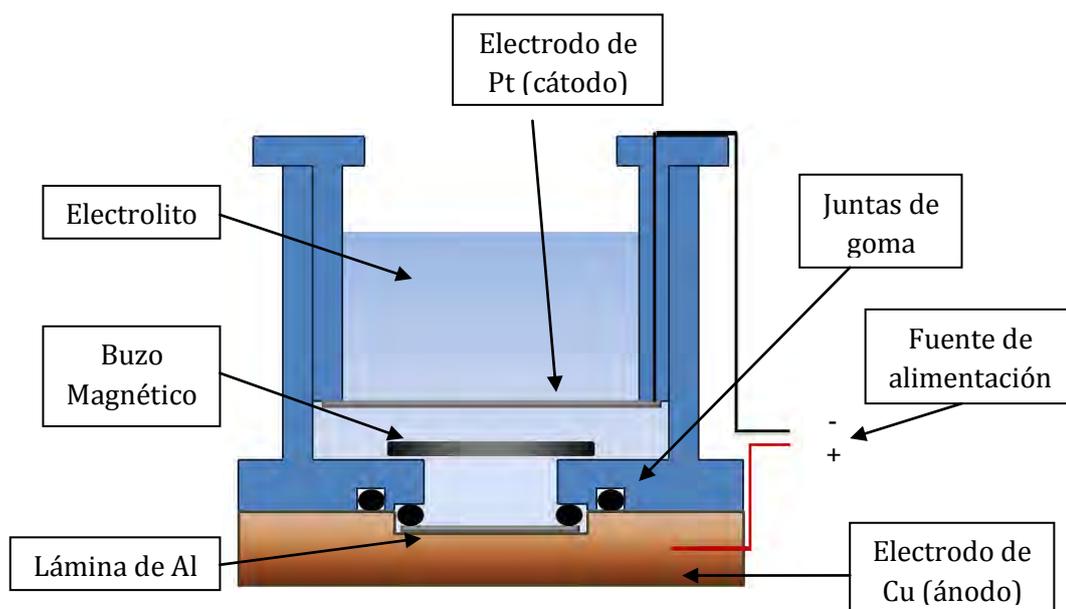


Figura 2.4.1.2.1. Representación del montaje empleado en el electropulido de las láminas de Al

c) Primera anodización. En la primera anodización se produce la primera capa anódica, que corresponde al óxido formado en los primeros instantes de la anodización. Esta muestra una distribución no ordenada de poros, además de una ancha dispersión de diámetros (*figura 2.4.1*)

En la *figura 2.4.1.2.2* se muestra una representación esquemática de la celda electroquímica empleada para la obtención de las capas anódicas ordenadas. La lámina de aluminio electropulida actúa como ánodo en contacto con una base de cobre conectada al polo positivo de la fuente de alimentación. Una rejilla de Pt situada

paralelamente a la lámina actúa como cátodo y, por lo tanto, es conectada al polo negativo de la fuente. La diferencia de potencial aplicada es la variable que determina el parámetro de la red hexagonal y el espesor de la capa barrera y ha de mantenerse constante durante la anodización. Para ello se emplea una fuente de alimentación. La temperatura de anodización repercute en el diámetro y longitud de los poros obtenidos y es controlada mediante un baño refrigerante. El electrolito se refrigera a través de la lámina de Al que está en contacto directo con una base de Cu que, a su vez, se encuentra parcialmente embebida en un disco hueco de latón por el que circula un fluido refrigerante (etanol). Para minimizar la transferencia de calor desde el ambiente al electrolito, las celdas son de PVC y se envuelven completamente mediante una cubierta aislante de PVC. Dicha cubierta incluye un pequeño motor rotatorio en cuyo eje se acopla un agitador mecánico de Teflon® que ayuda a la homogeneización iónica y térmica del sistema. La medición de la temperatura de reacción se lleva a cabo con una termocupla que durante la anodización puede introducirse directamente en el electrolito a través de un pequeño orificio en la cubierta de PVC. Finalmente, un amperímetro externo a la fuente y colocado en serie es el encargado de medir la corriente de paso.

Las dimensiones características de las PPAA son la longitud del poro, el diámetro del poro y el parámetro de red, o distancia entre poros.

La longitud de los poros puede ser controlada exclusivamente mediante el tiempo de la segunda anodización, pudiendo oscilar entre unos 100 nm y unos 300 μm .

La distancia entre poros es aproximadamente lineal con el voltaje aplicado²⁰³ y puesto que las anodizaciones se llevan a cabo a voltaje constante, las distancias entre poros alcanzables en PPAA son valores fijos: 45 nm, 65 nm, 100 nm y 480 nm.

El diámetro de los poros, en cambio, sí puede ser modificado mediante disolución controlada de las paredes. Pudiendo oscilar entre 20 nm y 400 nm.

En el presente trabajo las condiciones para la primera anodización fueron:

Condiciones para obtener poros de 35 nm de diámetro:

- ✚ Electrolito: ácido oxálico ($H_2C_2O_4$)
- ✚ Concentración del electrolito: 0,3 Molar
- ✚ Voltaje aplicado: 40 Volt
- ✚ Temperatura del electrolito: 2-3 °C
- ✚ Tiempo de reacción: 24 horas

Condiciones para obtener poros de 28 nm de diámetro:

- ✚ Electrolito: ácido sulfúrico (H_2SO_4)
- ✚ Concentración del electrolito: 0,3 Molar
- ✚ Voltaje aplicado: 25 Volt
- ✚ Temperatura del electrolito: 1 °C
- ✚ Tiempo de reacción: 24 horas

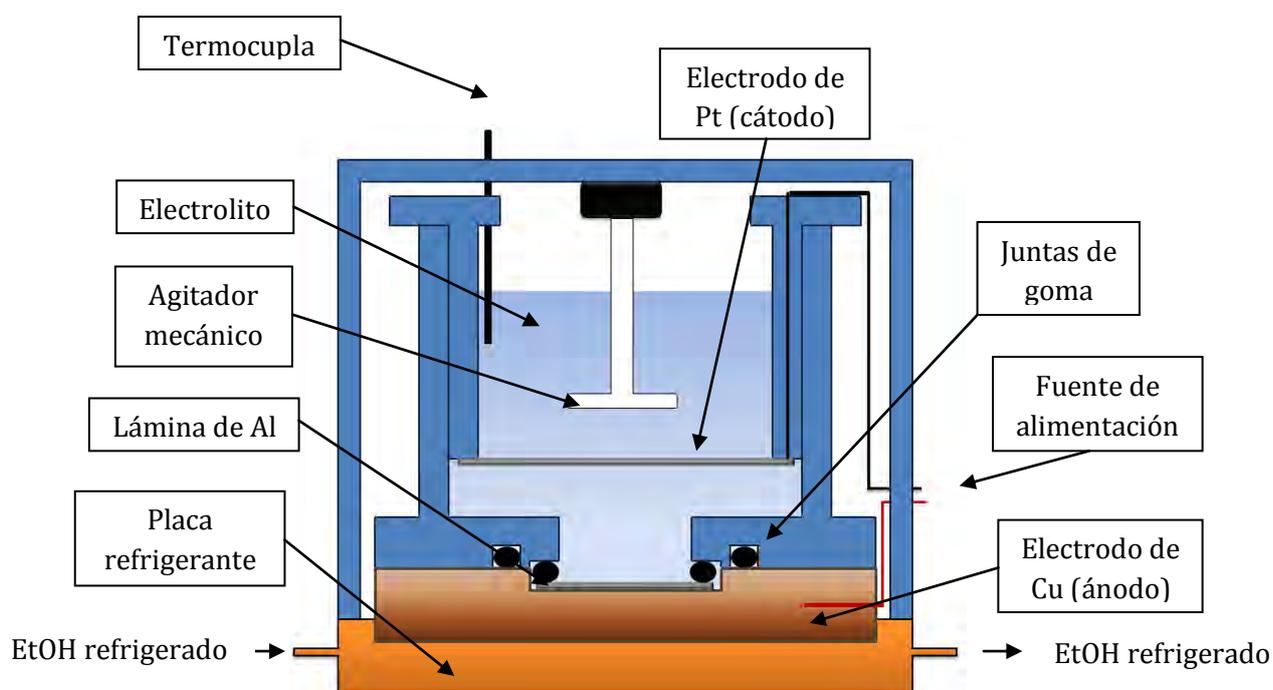


Figura 2.4.1.2.2. Representación esquemática del montaje empleado para las anodizaciones.

d) Eliminación de la primera capa anódica. La organización de los poros es un proceso dinámico que tiene lugar durante la 1ª reacción de anodización (*figura 2.4.1.a,c*). La superficie de la primera capa anódica, que corresponde al óxido formado en los primeros instantes de la anodización, muestra una distribución no ordenada de poros, además de una ancha dispersión de diámetros. Sin embargo, los poros se van ordenando a medida que se va formando la capa anódica, de modo que, el óxido formado en las últimas etapas de la primera anodización, sí presenta orden en la distribución de sus poros (*figura 2.4.1.a,c*). Por otro lado, el óxido poroso, en su crecimiento, esculpe formas cóncavas en el Al bajo los extremos de los poros (*figura 2.4.1.a,c*), que además, tienden a ordenarse a medida que se ordenan los poros sobre ellas. De esta forma, tras la primera anodización se obtiene una película de alúmina con poros completamente desordenados en su superficie libre, pero ordenados en la zona de contacto con el Al (*figura 2.4.1.a,c*). Las cavidades semiesféricas del Al servirán como puntos de nucleación de los poros de una segunda capa anódica crecida en una anodización posterior. Para ello, se elimina selectivamente la primera capa de óxido en una disolución acuosa de trióxido de cromo (CrO_3) y ácido fosfórico (H_3PO_4). La capa de óxido desaparece completamente al cabo de 12 horas a temperatura ambiente como muestra la *figura 2.4.1.a,d*.

e) Segunda anodización. Tras la eliminación de la primera capa anódica se lleva a cabo el segundo proceso de anodización. Las condiciones de reacción (temperatura, voltaje, concentración de electrolito, etc.) son idénticas a las de la primera anodización. En la segunda anodización crece una nueva capa anódica cuyos poros se sitúan en los centros de las cavidades semiesféricas presentes en el aluminio (*figura 2.4.1.a,e*). Por lo tanto, la nueva capa anódica, que denominaremos a partir de este punto plantilla porosa de alúmina anódica (PPAA), adquiere el orden de largo alcance que presentaba el aluminio del que ha crecido, formando un arreglo hexagonal de nanoporos, donde la simetría se mantiene a lo largo de dominios que comprenden entre 10 y 20 parámetros de red.

2.4.1.3. Limpieza de las plantillas

Una vez sintetizadas, las PPAA son sometidas a un pequeño tratamiento con el objetivo concreto de eliminar los posibles restos de la anodización o de los tratamientos de ensanchamiento, permeabilización, etc. que puedan quedar sobre la superficie de la PPAA cubriendo las paredes de los poros y para facilitar el proceso de infiltración de los polímeros. Para ello, las PPAA son sometidas a ciclos de limpieza con hexano, acetona, etanol y agua en un baño de ultrasonidos durante 4 min en cada disolvente. A continuación, se introducen en un horno a 200 °C a vacío, durante 2 h como mínimo. Este tratamiento permite, eliminar los restos orgánicos que pueden encontrarse adsorbidos a las paredes de la PPAA y que pueden disminuir la energía superficial de éstas, y parte del agua superficial y ocluida en la estructura de la alúmina, lo que es interesante para disminuir la señal de fondo de la PPAA en algunas medidas experimentales.

2.4.2. Infiltración de tres copolímeros tautoméricos seleccionados en las plantillas porosas de alúmina anódica.

A continuación se describe el procedimiento experimental para la obtención de nanoestructuras poliméricas unidimensionales (NP1D) de tres copolímeros tautoméricos seleccionados a partir de plantillas porosas de alúmina anódica (PPAA). Como se ha mencionado en el primer capítulo de esta tesis, dependiendo del diámetro de poro de la plantilla, así como también del sistema polimérico empleado, el resultado morfológico de la NP1D obtenida. En nuestro caso, la infiltración de nuestros sistemas poliméricos conllevó a sistemas nanoestructurados en forma fibrosa.

Dentro de los posibles métodos de infiltración que se encuentran en la literatura, los métodos de infiltración basados en fenómenos de mojado se caracterizan principalmente por ser espontáneos y consisten básicamente en poner en contacto la PPAA con un fluido polimérico en unas condiciones específicas, en las que se produce la infiltración. Mediante este método es posible infiltrar tanto fundidos poliméricos como disoluciones. En general, la infiltración de disoluciones no requiere una temperatura

concreta y se puede llevar a cabo a temperatura ambiente (T_{amb}). Por el contrario, la infiltración de polímeros fundidos se lleva a cabo a altas temperaturas, incluso a temperaturas en las que el polímero puede sufrir degradación termooxidativa.

El método de fundido fue el utilizado en este trabajo. Para la degradación termooxidativa, se utilizó un horno de reducidas dimensiones que permite un notable control de la temperatura y llevar a cabo las infiltraciones en atmosfera de nitrógeno.

Una vez finalizado el proceso de infiltración es necesario retirar el polímero en exceso no infiltrado para los siguientes estudios. Esto se realizó mediante el raspado con una navaja muy filosa. La *figura 2.4.2* representa esquemáticamente el procedimiento de infiltración.



Figura 2.4.2. Representación esquemática del procedimiento de infiltración.

La temperatura y tiempo de infiltración depende de cada copolímero y la masa infiltrada también, El procedimiento descrito en la *figura 2.4.2* se repitió en todos los casos hasta que la masa infiltrada fue constante. La *tabla 2.4.2* muestra cuales fueron los copolímeros infiltrados, las condiciones experimentales de infiltración (temperatura y tiempo) y la masa infiltrada. La primera columna indica el acrónimo del polímero con la letra n antepuesta, lo que indica que el polímero esta nanoestructurado. Se infiltraron tres copolímeros en plantillas de 35 nm de diámetro (n-coStMOP₁, n-coStMOP₂, n-coStMOP₄) y solo uno en una plantilla de 28 nm de diámetro (n₂₈-coStMOP₂). También se infiltró poliestireno comercial para tomarlo como criterio de comparación (n-PS). La segunda columna indica la composición, expresada como la fracción molar de MOP en el copolímero.

Polímero	Composición (F)	T (°C)	Tiempo de of infiltración (minutos)	Masa infiltrada (mg)
n-PS	-	210	300	11.2
n-coStMOP ₁	0.17	217.5	225	13.3
n-coStMOP ₂	0.38	220	300	13.5
n-coStMOP ₄	0.62	230	360	12.3
n ₂₈ -coStMOP ₂	0.38	220	360	11.7

Tabla 2.4.2. Composición de los copolímeros, condiciones experimentales del proceso de infiltración de los CoStMOP y del PS y masa infiltrada.

2.4.3. Estudios morfológicos y térmicos sobre los sistemas nanoestructurados obtenidos.

Los sistemas nanoestructurados obtenidos han sido estudiados mediante diferentes técnicas. Las plantillas porosas de alúmina anódica se analizaron morfológicamente mediante microscopía *SEM* (Scanning Electron Microscopy). Esta técnica no solo permitió mapear la regularidad de los poros obtenidos, sino también estimar las dimensiones de las cavidades (diámetro y profundidad). En la sección resultados se muestran las imágenes correspondientes.

Las nanofibras obtenidas mediante la infiltración de tres copolímeros seleccionados y de poliestireno fueron estudiados morfológicamente por microscopía *SEM* y espectroscopia Raman Confocal y térmicamente mediante *DSC* (Differential Scanning Calorimetry) y *TGA* (Thermo gravimetric analysis). Cada estudio implicó un tratamiento específico sobre las plantillas porosas de alúmina anódica con los sistemas poliméricos ordenados en su interior. La *figura 2.4.3* muestra los diferentes tratamientos realizados dependiendo del estudio al que fueron sometidos los materiales nanoestructurados.

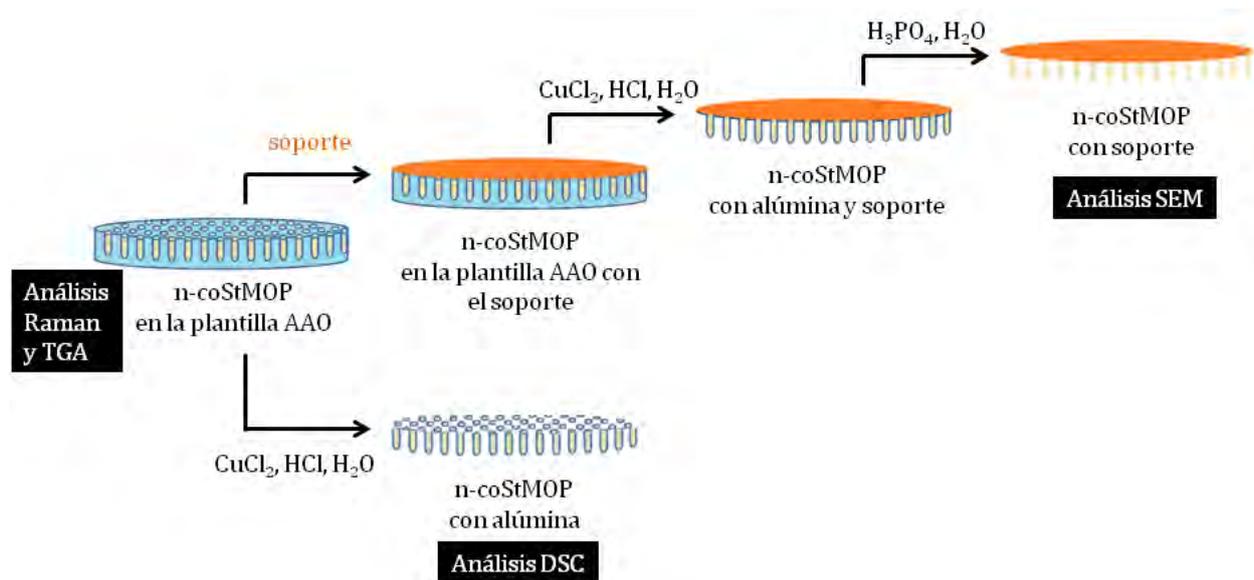


Figura 2.4.3. Representación esquemática de los diferentes procedimientos realizados sobre las plantillas porosas de alúmina anódica con los sistemas poliméricos ordenados en su interior.

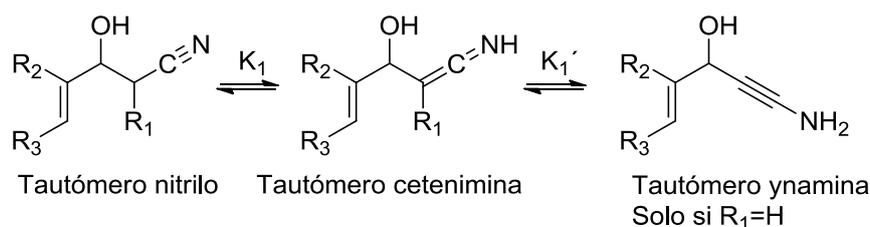
En el caso de estudios mediante Raman confocal y TGA no se realizaron tratamientos previos, los estudios fueron llevados a cabo sobre los copolímeros en el interior de las plantillas porosas de alúmina anódica. En los estudios mediante DSC, previamente se disolvió el aluminio por tratamiento con una solución acuosa de CuCl_2 y HCl . El análisis por SEM, en donde las fibras deben estar totalmente libres, primeramente se colocó un soporte de laca, en donde se fija el material y luego se realizó el tratamiento con una solución acuosa de CuCl_2 y HCl para disolver el aluminio y por último para disolver la alúmina se trató con una solución acuosa al 5% de H_3PO_4 .

CAPITULO 3:

***RESULTADOS Y
DISCUSIONES***

3.1. Estudio estructural de los monómeros

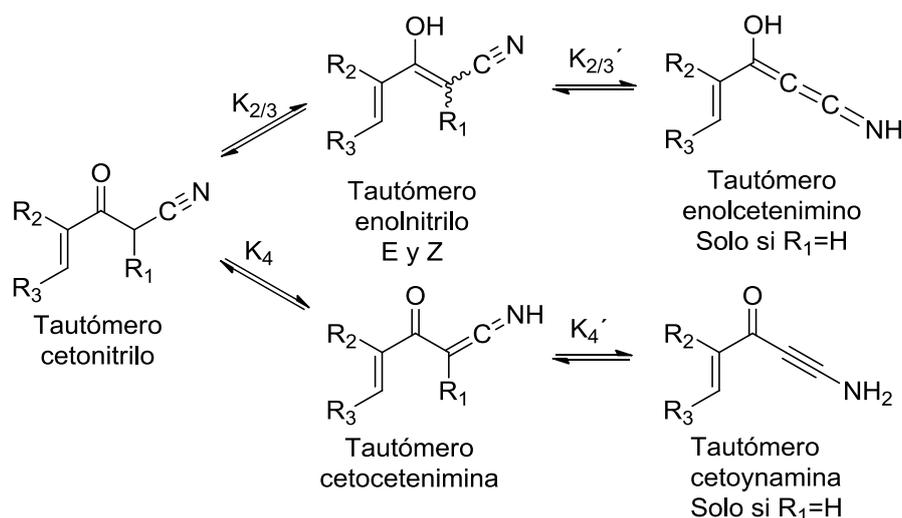
Las familias de monómeros estudiados en esta tesis doctoral presentan diferentes equilibrios tautoméricos. Éstos provienen de la funcionalidad que poseen dichos monómeros. En el caso de los monómeros HM (β -hidroxinitrilos- γ,δ -insaturados) como describe Casanova en su libro²⁰⁴, los tautómeros teóricos posibles por el grupo nitrilo presente son: el tautómero nitrilo, el cetenimina y el ynamina. El *esquema 3.1.1* muestra los equilibrios mencionados para una molécula de HM genérica.



Esquema 3.1.1. Equilibrios tautoméricos teóricos para los monómeros HM

K_1 representa la constante de equilibrio nitrilo-cetenimina y K_1' la correspondiente constante para el equilibrio cetenimina-ynamina.

En el caso de los monómeros CM (β -cetonitrilos- γ,δ -insaturados), los tautómeros teóricos posibles por el grupo nitrilo presente, como en el caso de los HM, son el tautómero nitrilo, el cetenimina y el ynamina. Y además de éstos, por la presencia del grupo carbonilo, es posible la presencia de los tautómeros enólicos, en su forma E y Z.²⁰⁵ El *esquema 3.1.2* muestra los equilibrios mencionados y las combinaciones posibles para una molécula genérica de CM.



Esquema 3.1.2. Equilibrios tautoméricos teóricos para los monómeros CM

$K_{2/3}$ representa la constante de equilibrio cetonitrilo-enolnitrilo, donde la forma enólica puede estar como isómero Z o E, de ahí 2/3. $K_{2/3}'$ por su parte representa la constante de equilibrio enolnitrilo-enolcetenimino. Por la otra parte funcional de los monómeros CM, K_4 representa la constante de equilibrio cetonitrilo-cetocetenimica y K_4' la correspondiente constante del equilibrio cetocetenimina-cetoynamina. $K_{2/3}'$ y K_4' son posibles solo en el caso que R_1 sea hidrógeno.

En relación al tautómero ynamina, si bien es posible plantearlo teóricamente, no hay evidencias experimentales que confirmen su existencia. Por lo que en el desarrollo de esta tesis no se consideró este tautómero como posible. De esta manera K_1' y K_4' no han sido evaluadas. Lo mismo ocurre para el caso del tautómero enolcetenimino, por lo que de $K_{2/3}'$ tampoco se evaluó. Por otro lado cálculos teóricos sobre la existencia de los tautómero antes mencionado arrojaron valores muy altos respecto a las demás formas tautoméricas, lo que da un apoyo a la no consideración de los tautómero mencionados.

La presencia de cada uno de los equilibrios arriba mencionados se estudió mediante diferentes técnicas espectrométricas y espectroscópicas.

En los apartados siguientes se explican en detalle los resultados obtenidos respecto al estudio estructural realizado sobre los monómeros obtenidos y las evidencias encontradas de los posibles equilibrios tautoméricos mediante las diferentes técnicas utilizadas.

3.1.1. Estudio mediante CG-MS

Esta técnica permitió estudiar estructuralmente los monómeros en fase gaseosa.

La relevancia de los datos por espectrometría de masa en el estudio de los equilibrios tautoméricos depende exclusivamente de que no ocurra o de que pueda ser ignorada, la tautomerización del ión molecular en fase gaseosa. La importancia de este punto radica en las diferentes propiedades fisicoquímicas de las especies iónicas, radicalarias y neutras, que podría ser la posible razón de la distorsión de resultados y la pérdida del poder predictivo de esta metodología. Sumado a lo anterior también es importante evitar las reacciones ion molécula para que los resultados puedan ser evaluados. Por esta razón es que en el espectrómetro de masa la presión es de 10^{-5} torr.

Se ha demostrado, en el caso del equilibrio ceto-enólico de una serie de compuestos carbonílicos y tiocarbonílicos,^{66-67,85-86,89,91-92,206-208} que no existe interconversión significativa de las formas tautoméricas en fase gaseosa en el espectrómetro de masa por impacto electrónico (los iones moleculares, M^+ , no sufren tautomerización unimolecular). Estas conclusiones tienen soporte experimental a través del estudio de cambios de temperatura de la fuente iónica (su efecto es prácticamente nulo) y por cambios de temperatura en el puerto de inyección del cromatógrafo, observándose, en este último caso, un efecto notorio sobre el equilibrio tautomérico. Este hecho que se vio reflejado en los correspondientes cálculos de los calores de tautomerización.⁹⁰

La separación de los tautómeros en las columnas analíticas es usualmente muy dificultosa. Consecuentemente, los diferentes caminos de fragmentación de las distintas formas tautoméricas se pueden utilizar en la identificación de los correspondientes isómeros individuales.²⁰⁹

En el grupo Determinación de Estructuras, ha sido ampliamente estudiado el equilibrio tautomérico en varios tipos de compuestos orgánicos, entre ellos, amidas,⁸⁶ tioamidas,⁸⁷ β -cetoesteres,⁹¹ β -cetonitrilos simples,²⁰⁹ nitrilos,²¹⁰ aldehidos y tioaldehídos,²¹¹ cetonas y tiocetonas,^{85,208} hidantoinas y tiohidantoinas^{84,92} y lactonas y compuestos relacionados.⁸⁸ En todos los casos, se ha demostrado que la espectrometría de masa es una poderosa herramienta para el estudio de estos equilibrios rápidos.

3.1.1.1. Estudio estructural mediante CG-EM de los Monómeros HM

En la *figura 3.1.1.1* se muestran los espectros de masa de los cinco monómeros HM sintetizados, a) HM₁, b) HM₂, c) HM₃, d) HM₄, e) HM₅ y en la *tabla 3.1.1.1.a* se muestran los tiempos de retención en las corridas cromatográficas.

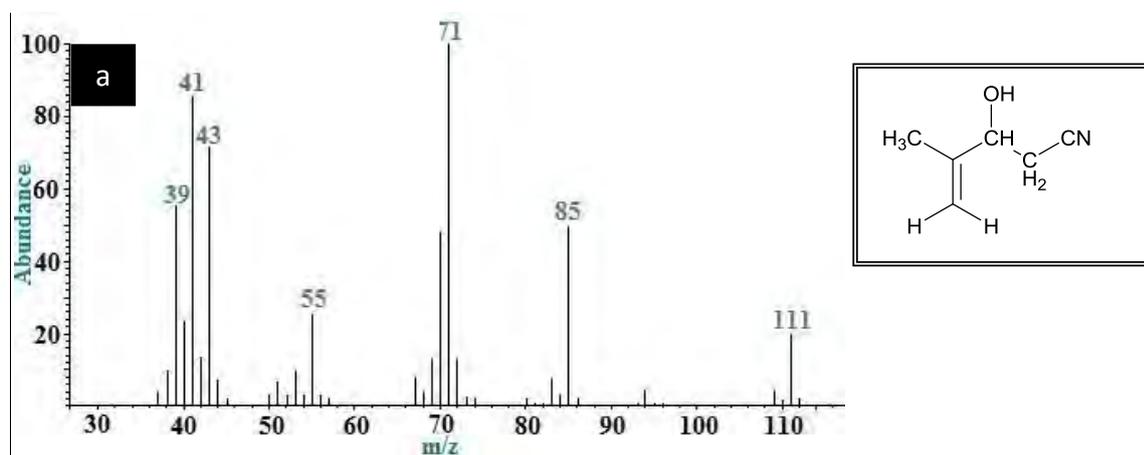


Figura 3.1.1.1.a. Espectros de masa de HM₁

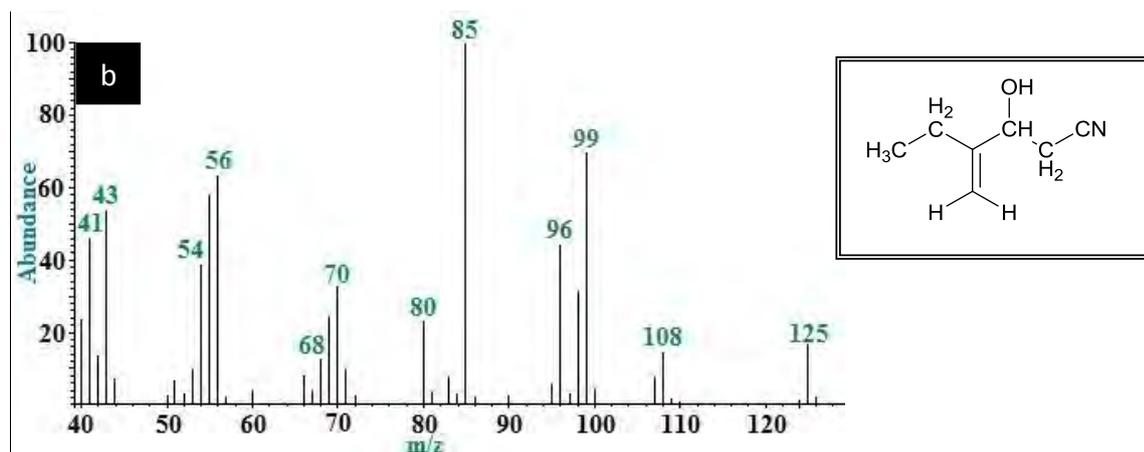


Figura 3.1.1.1.b. Espectros de masa de HM₂

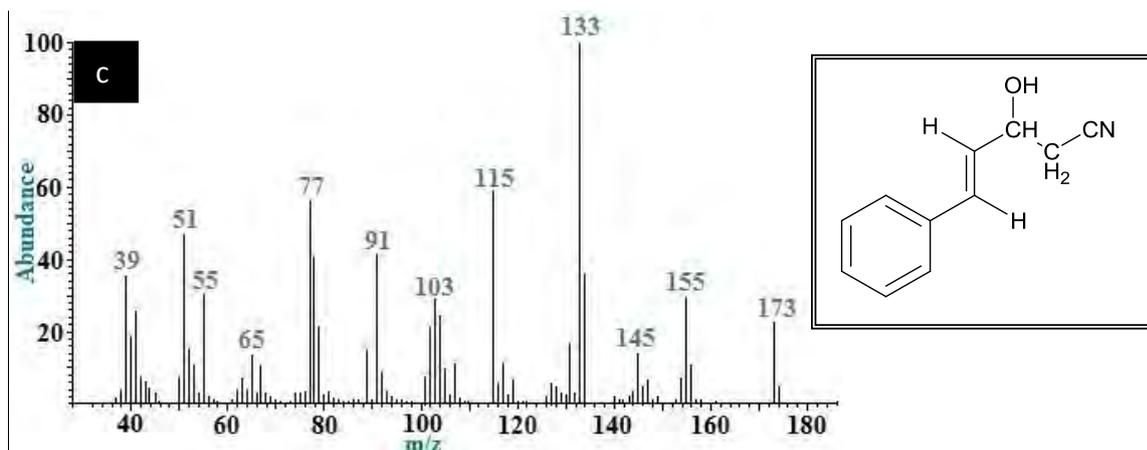


Figura 3.1.1.1.c. Espectros de masa de HM₃

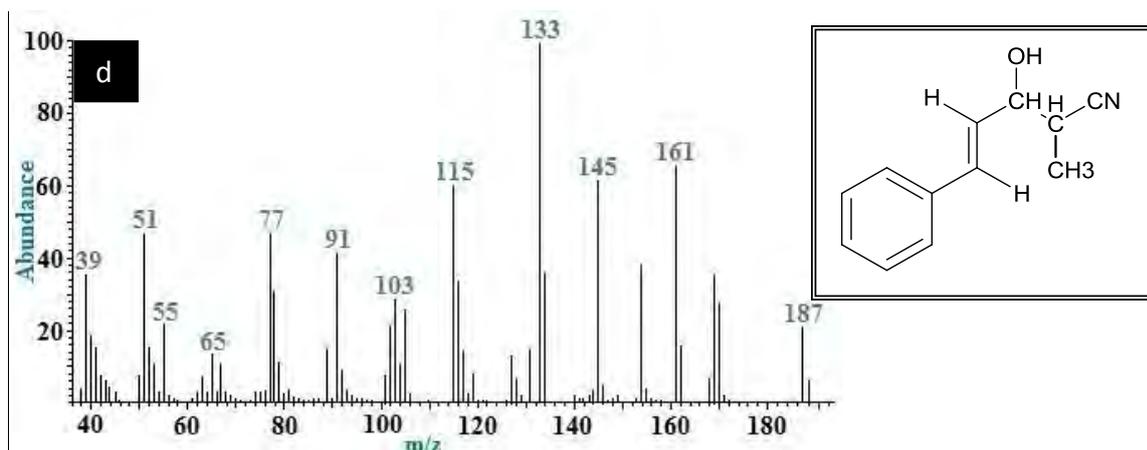


Figura 3.1.1.1.d. Espectros de masa de HM₄

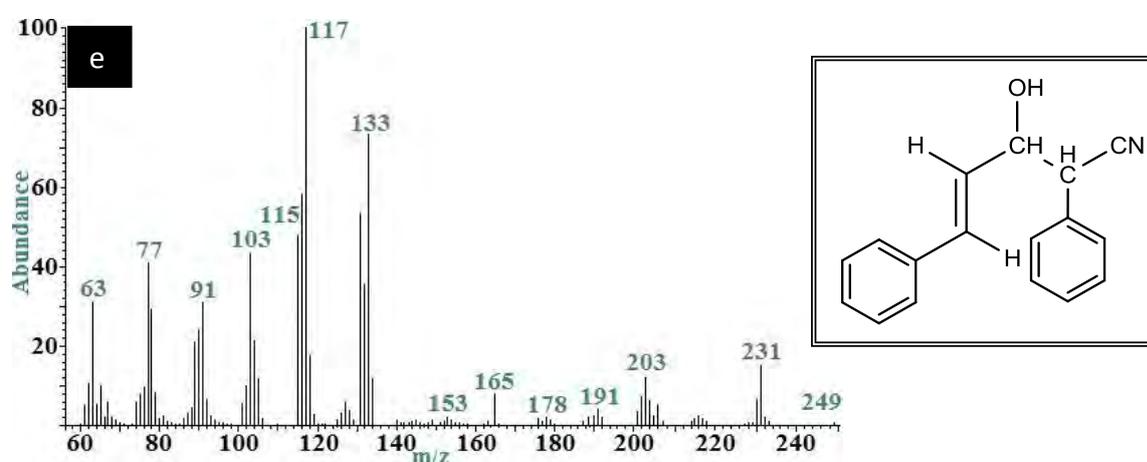


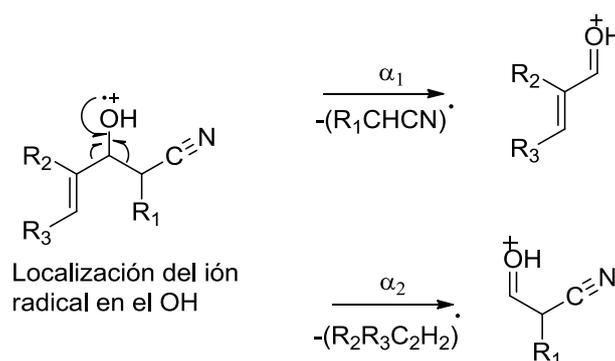
Figura 3.1.1.1.e. Espectros de masa de HM₅

Monómero	Tiempo de retención (min)
HM ₁	4.56
HM ₂	4.34
HM ₃	8.38
HM ₄	8.63
HM ₅	10.94

Tabla 3.1.1.1.a. Tiempos de retención en las corridas cromatográficas de los monómeros estudiados.

Un exhaustivo estudio de los espectros de masa permitió, no solo identificar los compuestos estudiados, sino también evaluar los posibles aportes tautoméricos por la presencia de picos provenientes exclusivamente de los tautómeros existentes en los compuestos en estudio.

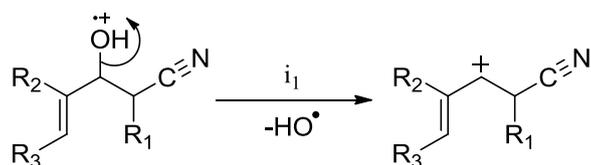
Los *esquemas* del 3.1.1.1.a al 3.1.1.1.k muestran de manera genérica las rupturas que permitieron justificar los picos más abundantes de los EM de los compuestos HM que son comunes en todos los casos y en las *tablas* 3.1.1.1.b a 3.1.1.2.j se indican los valores de m/z provenientes de las rupturas correspondientes.



Esquema 3.1.1.1.a. Rupturas α posibles cuando se localiza el ión radical en el grupo OH.

	HM ₁	HM ₂	HM ₃	HM ₄	HM ₅
α_1	71	85	133	133	133
α_2	70	70	70	84	146

Tabla 3.1.1.1.b. Valores de m/z provenientes de las rupturas del *esquema* 3.1.1.1.a

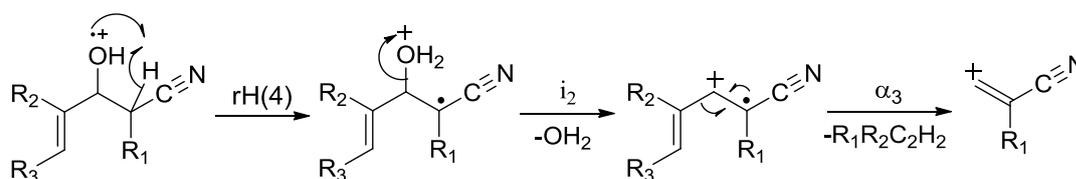


Localización del ión radical en el OH

Esquema 3.1.1.1.b. Ruptura directa inductiva cuando se localiza el ión radical en el grupo OH.

	HM ₁	HM ₂	HM ₃	HM ₄	HM ₅
<i>t</i> ₁	94	108	156	170	232

Tabla 3.1.1.1.c. Valores de m/z provenientes de las rupturas del *esquema 3.1.1.1.b*

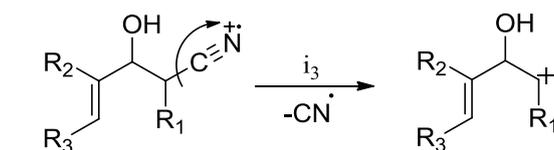


Localización del ión radical en el OH

Esquema 3.1.1.1.c. Reordenamiento de H en sitio radical y posteriores rupturas inductiva y alfa.

	HM ₁	HM ₂	HM ₃	HM ₄	HM ₅
<i>i</i> ₂	93	107	155	169	231
<i>α</i> ₃	52	52	52	66	128

Tabla 3.1.1.1.d. Valores de m/z provenientes de las rupturas del *esquema 3.1.1.1.c*

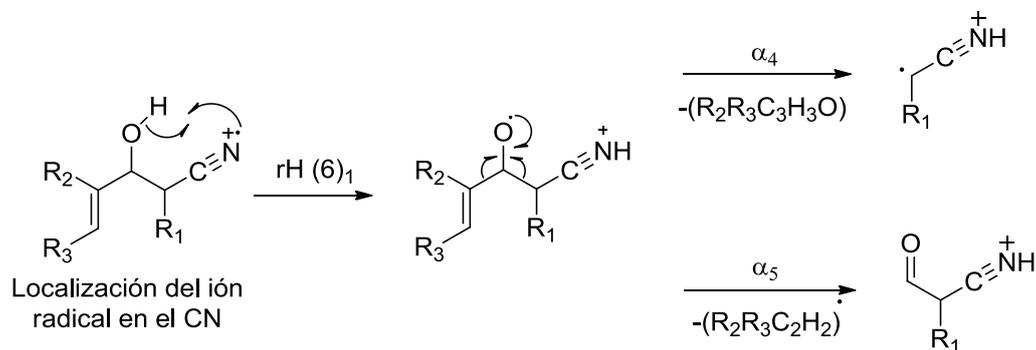


Localización del ión radical en el CN

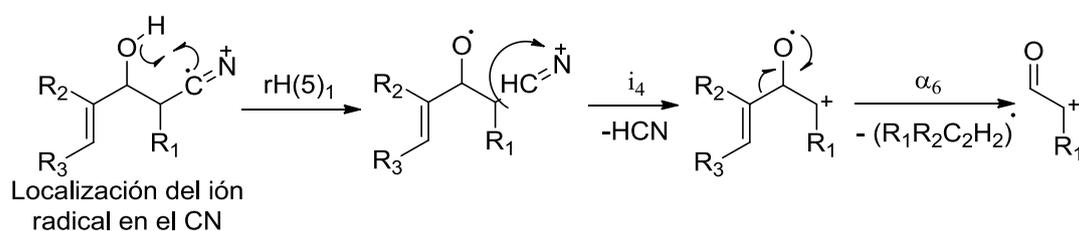
Esquema 3.1.1.1.d. Ruptura directa inductiva cuando se localiza el ión radical en el grupo CN.

	HM ₁	HM ₂	HM ₃	HM ₄	HM ₅
t ₃	85	99	147	161	223

Tabla 3.1.1.1.e. Valores de m/z provenientes de las rupturas del esquema 3.1.1.1.d



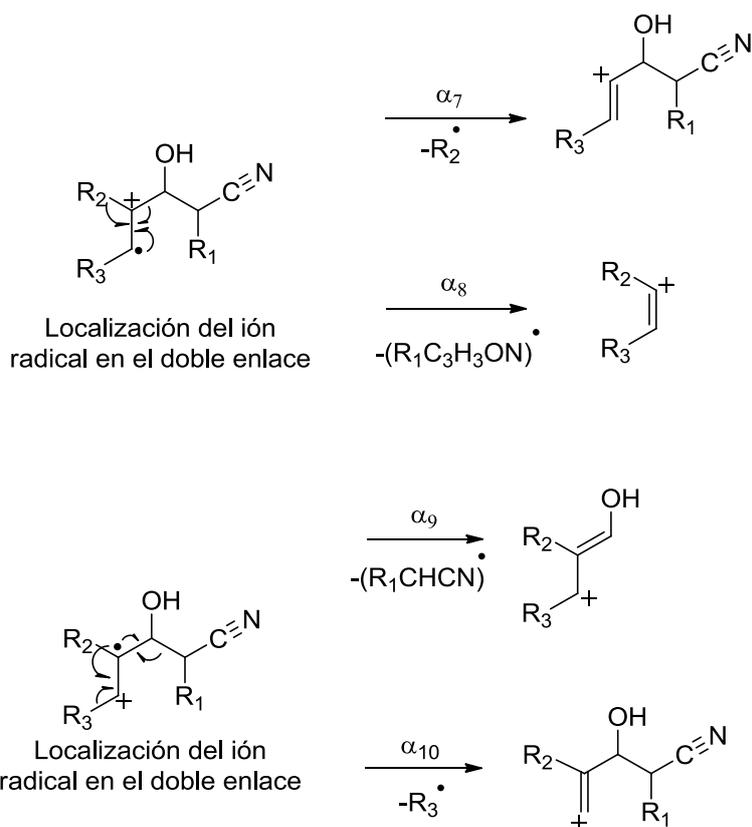
Esquema 3.1.1.1.e. Reordenamiento de hidrogeno de 6 miembros en sitio radical y posteriores rupturas α cuando se localiza el ión radical en el grupo CN.



Esquema 3.1.1.1.f. Reordenamiento de hidrogeno de 5 miembros en sitio radical y posteriores rupturas α_4 y α_5 cuando se localiza el ión radical en el grupo CN.

	HM ₁	HM ₂	HM ₃	HM ₄	HM ₅
α_4	41	41	41	55	117
α_5	69	69	69	83	146
t ₄	84	98	146	160	222
α_6	42	42	42	56	118

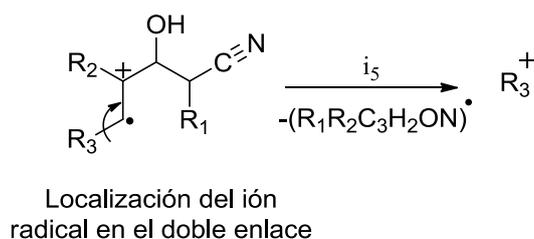
Tabla 3.1.1.1.f. Valores de m/z provenientes de las rupturas de los esquema 3.1.1.1.e y f



Esquema 3.1.1.1.g. Rupturas α cuando se localiza en ión radical en el doble enlace.

	HM ₁	HM ₂	HM ₃	HM ₄	HM ₅
α_7	96	96	172	186	248
α_8	41	55	103	103	103
α_9	71	85	133	133	133
α_{10}	110	124	96	110	172

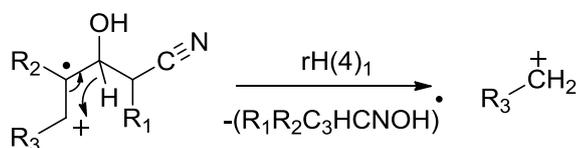
Tabla 3.1.1.1.g. Valores de m/z provenientes de las rupturas del *esquema 3.1.1.1.g*



Esquema 3.1.1.1.h. Ruptura directa inductiva cuando se localiza el ión radical en el doble enlace.

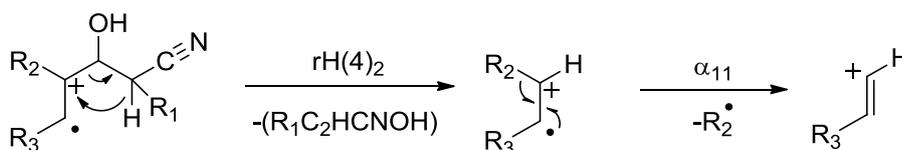
	HM ₁	HM ₂	HM ₃	HM ₄	HM ₅
t ₅	1	1	77	77	77

Tabla 3.1.1.1.h. Valores de m/z provenientes de las rupturas del esquema 3.1.1.1.h



Localización del ión radical en el doble enlace

Esquema 3.1.1.1.i. Reordenamiento de 4 miembros iniciado en sitio cargado cuando se localiza en ión radical en el doble enlace.

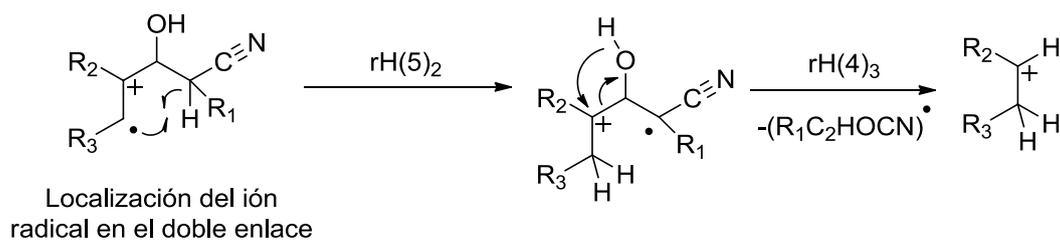


Localización del ión radical en el doble enlace

Esquema 3.1.1.1.j. Reordenamiento de 4 miembros iniciado en sitio cargado cuando se localiza en ión radical en el doble enlace mas ruptura α sucesiva.

	HM ₁	HM ₂	HM ₃	HM ₄	HM ₅
rH(4) ₁	15	15	91	91	91
rH(4) ₂	42	56	104	104	104
α ₁₁	27	27	103	103	103

Tabla 3.1.1.1.i. Valores de m/z provenientes de las rupturas de los esquema 3.1.1.1.i y j



Localización del ión radical en el doble enlace

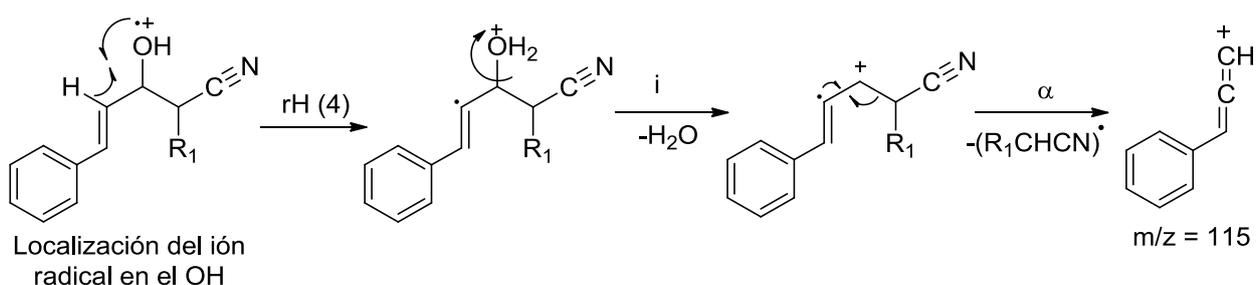
Esquema 3.1.1.1.k. Reordenamiento de 5 miembros iniciado en sitio radical cuando se localiza en ión radical en el doble enlace más un sucesivo reordenamiento en sitio cargado de 4 miembros.

	HM ₁	HM ₂	HM ₃	HM ₄	HM ₅
rH(4) ₃	43	57	105	105	105

Tabla 3.1.1.1.j. Valores de m/z provenientes de las rupturas del *esquema 3.1.1.1.k*

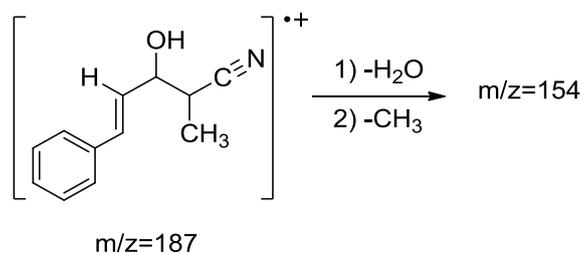
Seguidamente se explicarán las rupturas que son específicas para cada HM.

En el *esquema 3.1.1.1.l* se muestran las rupturas que originan el pico en m/z = 115 presente en los EM de los monómeros HM₃, HM₄ y HM₅.



Esquema 3.1.1.1.l. Camino de fragmentación que lleva a la señal m/z = 115 presente en los EM de HM₃, HM₄ y HM₅

En el *esquema 3.1.1.1.m* se muestran las pérdidas lógicas que originan el pico de m/z = 154 presente en el EM de HM₄. Se representa de esta manera ya que no se encontraron caminos de fragmentación apropiados para su justificación.



Esquema 3.1.1.1.m. Pérdidas lógicas que originan el pico en m/z = 154 en HM₄

3.1.1.2. Estudio estructural mediante CG-EM de los Monómeros CM

En la *figura 3.1.1.2* se muestran los espectros de masa de los cinco monómeros CM sintetizados, a) CM₁, b) CM₂, c) CM₃, d) CM₄ y e) CM₅ y en la *tabla 3.1.1.2.a* se muestran los tiempos de retención en las corridas cromatográficas.

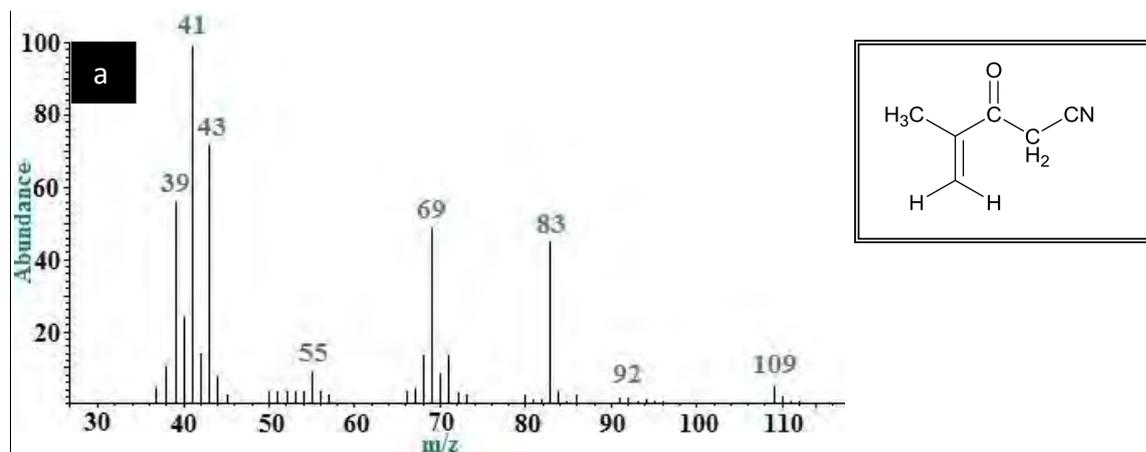


Figura 3.1.1.2.a. Espectros de masa de CM₁

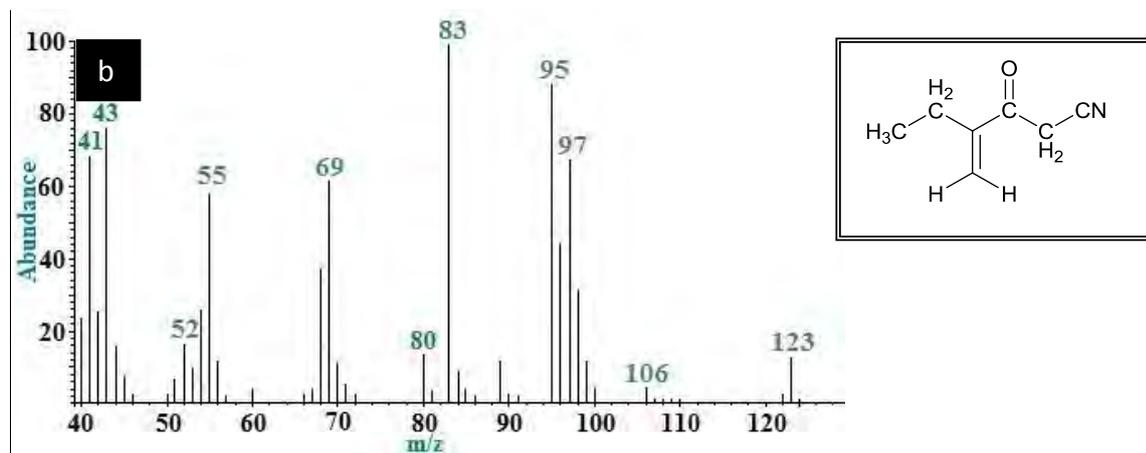


Figura 3.1.1.2.b. Espectros de masa de CM₂

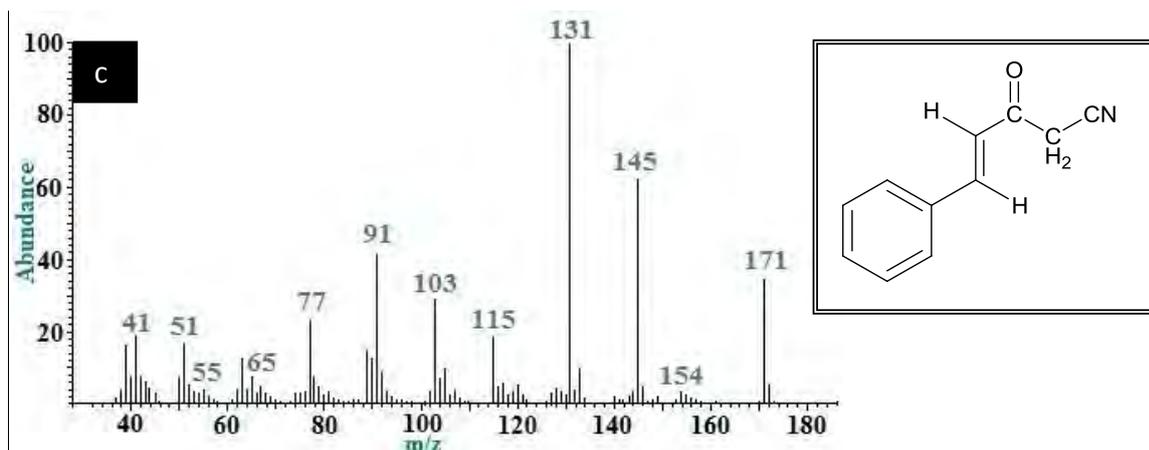


Figura 3.1.1.2.c. Espectros de masa de CM₃

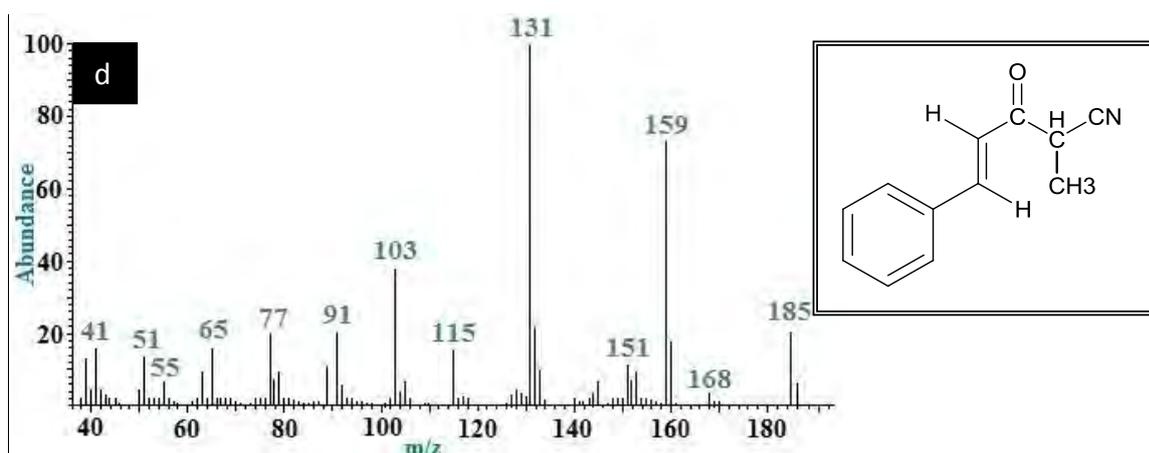


Figura 3.1.1.2.d. Espectros de masa de CM₄

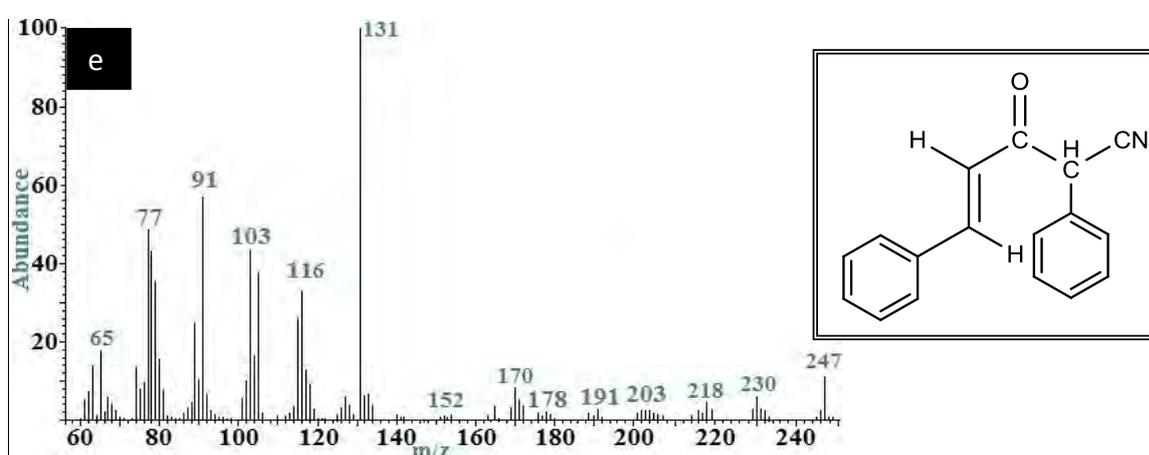


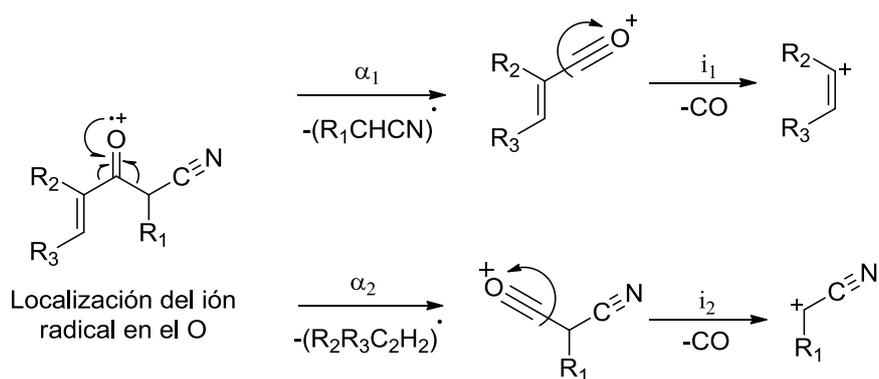
Figura 3.1.1.2.e. Espectros de masa de CM₅

Monómero	Tiempo de retención (min)
CM ₁	3.21
CM ₂	3.33
CM ₃	8.15
CM ₄	8.21
CM ₅	10.97

Tabla 3.1.1.2.a. Tiempos de retención en las corridas cromatográficas de los monómeros estudiados.

Un exhaustivo estudio de los espectros de masa, nuevamente permitió evaluar los posibles aportes tautoméricos por la presencia de picos provenientes exclusivamente de los tautómeros existentes en los compuestos en estudio.

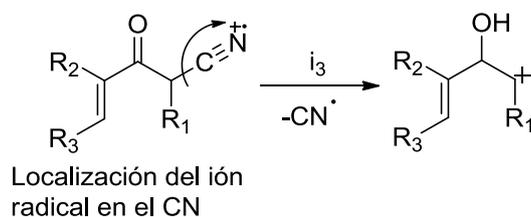
Los *esquemas* del 3.1.1.2.a al 3.1.1.2.e muestran de manera genérica las rupturas que permitieron justificar los picos más abundantes de los EM de los compuestos HM que son comunes en todos los casos y en las *tablas* 3.1.1.2.b a 3.1.1.2.f se indican los valores de m/z provenientes de las rupturas correspondientes.



Esquema 3.1.1.2.a. Rupturas α posibles cuando se localiza el ión radical en el O carbonílico más sucesivas pérdidas de CO inductivamente.

	CM ₁	CM ₂	CM ₃	CM ₄	CM ₅	CM ₆
α_1	69	83	131	131	131	131
l_1	41	55	103	103	103	103
α_2	68	68	68	82	144	93
l_2	40	40	40	54	116	65

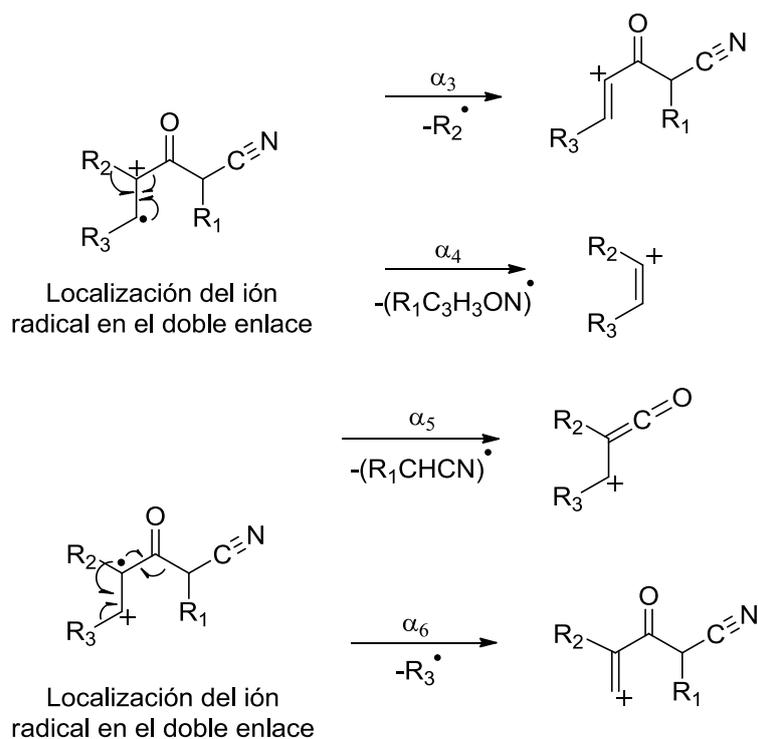
Tabla 3.1.1.2.b. Valores de m/z provenientes de las rupturas del *esquema 3.1.1.2.a*



Esquema 3.1.1.2.b. Ruptura directa inductiva cuando se localiza el ión radical en el grupo CN.

	CM ₁	CM ₂	CM ₃	CM ₄	CM ₅	CM ₆
l_3	83	97	145	159	221	170

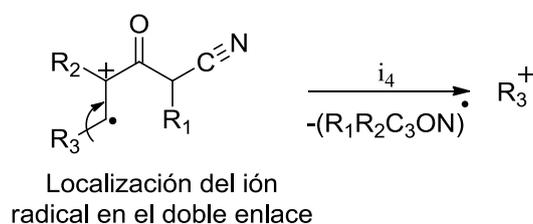
Tabla 3.1.1.2.c. Valores de m/z provenientes de las rupturas del *esquema 3.1.1.2.b*



Esquema 3.1.1.2.c. Rupturas α cuando se localiza en ión radical en el doble enlace.

	CM ₁	CM ₂	CM ₃	CM ₄	CM ₅	CM ₆
α_3	94	94	170	184	246	195
α_4	41	55	103	103	103	103
α_5	69	83	131	131	131	131
α_6	108	122	94	109	170	119

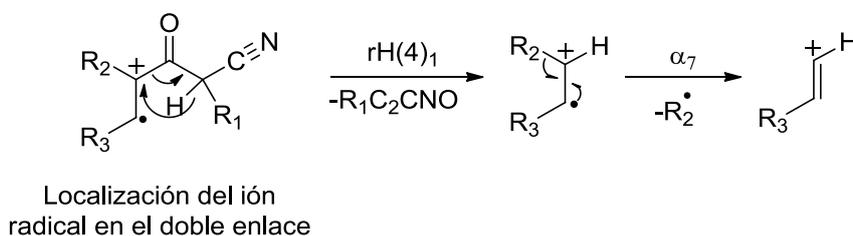
Tabla 3.1.1.2.d. Valores de m/z provenientes de las rupturas del *esquema 3.1.1.2.c*



Esquema 3.1.1.2.d. Ruptura directa inductiva cuando se localiza el ión radical en el doble enlace.

	CM ₁	CM ₂	CM ₃	CM ₄	CM ₅	CM ₆
u ₄	1	1	77	77	77	77

Tabla 3.1.1.1.e. Valores de m/z provenientes de las rupturas del *esquema 3.1.1.2.d*



Esquema 3.1.1.2.e. Reordenamiento de 4 miembros iniciado en sitio cargado cuando se localiza en ión radical en el doble enlace mas ruptura α sucesiva.

	CM ₁	CM ₂	CM ₃	CM ₄	CM ₅	CM ₆
rH(4) ₁	42	56	104	104	104	104
α_7	27	27	103	103	103	103

Tabla 3.1.1.2.f. Valores de m/z provenientes de las rupturas del *esquema 3.1.1.2.e*

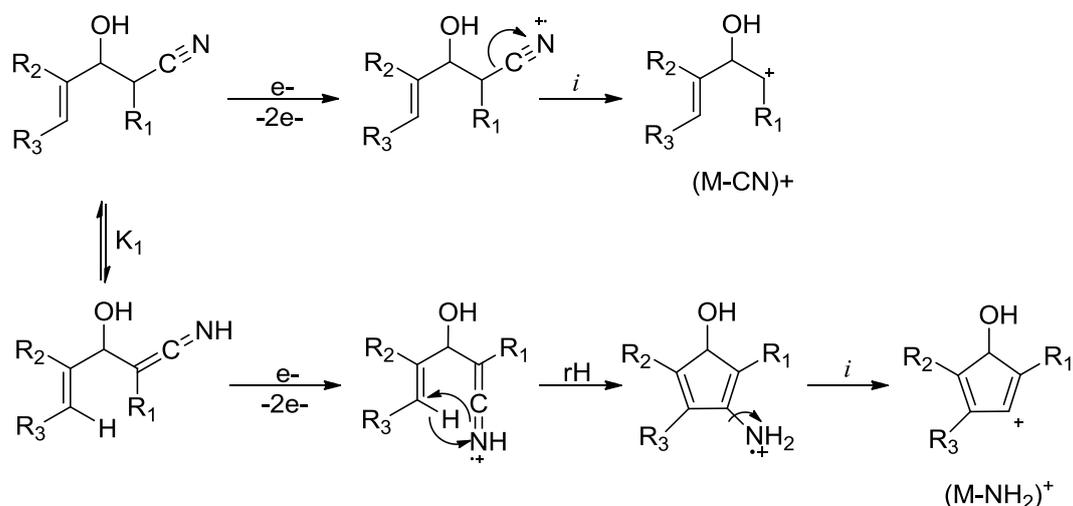
3.1.1.3. Estudio del tautomerismo mediante CG-EM

Mediante esta técnica se han podido justificar determinados fragmentos en los EM solo mediante caminos de fragmentación de las formas tautoméricas de los compuestos estudiados.

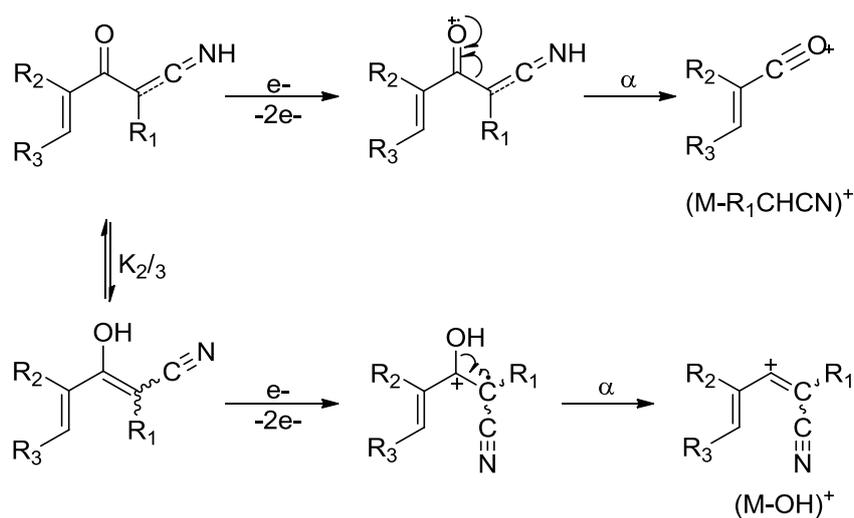
Lo que respecta al equilibrio nitrilo-cetenimo, presente en ambas familias de compuestos, HM y CM, se ha asignado, desde el ión molecular, la pérdida de 26 u.m.a (M-CN)⁺ a la forma nitrilo y la de 16 u.m.a (M-NH₂)⁺ a la forma cetenimina. El *esquema 3.1.1.3.a* y *esquema 3.1.1.3.b* muestran las pérdidas mencionadas para los monómeros HM y CM respectivamente.

Por otro lado, en el caso de los compuestos CM, también desde el ión molecular, se asignó, la pérdida de 17 u.m.a. (M-OH)⁺ a la forma enólica y la ruptura α al carbonilo (M-

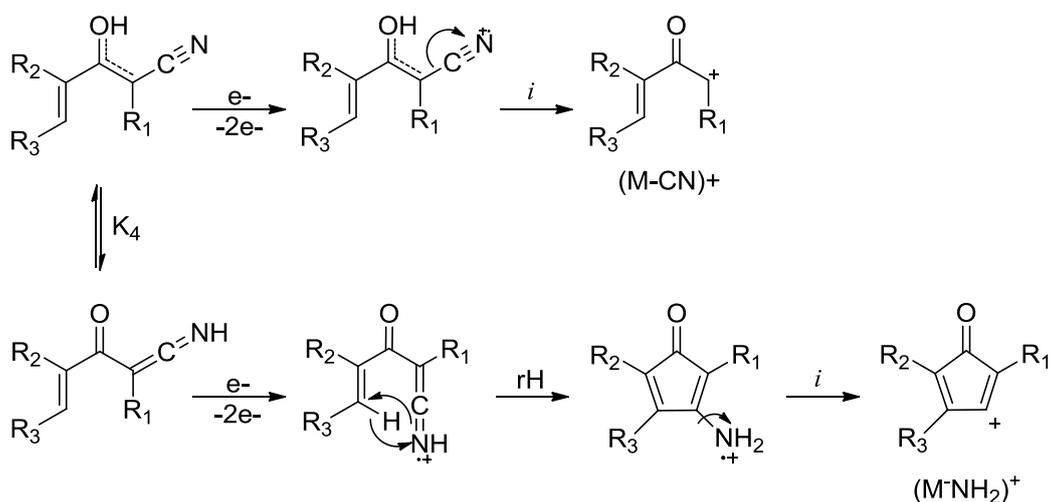
$R_3CHCN)^+$ a la forma ceto. En el *esquema 3.1.1.3.c* se presentan los caminos de fragmentación que originan esta pérdida.



Esquema 3.1.1.3.a. Caminos de fragmentación específicos de la forma nitrilo y cetenimina para los compuestos HM.



Esquema 3.1.1.3.b. Caminos de fragmentación específicos de la forma ceto y enol para los compuestos CM.



Esquema 3.1.1.3.c. Caminos de fragmentación específicos de la forma nitrilo y cetenimina para los compuestos CM.

Como se muestra en los esquemas anteriores 3.1.1.3.a y c, en el caso de los monómeros CM, no fue posible discriminar por esta metodología en simultaneo los equilibrios presentes. Es decir, en el estudio del equilibrio nitrilo-cetenimino, *esquema 3.1.1.3.c*, las formas posibles son tanto la ceto como la enólica. Y en el estudio del equilibrio ceto-enólico, *esquemas 3.1.1.3.b*, las formas posibles son tanto la nitrilo como la cetenimina.

A fin de corroborar los caminos de fragmentación expuestos, en el laboratorio LADECOR se han llevado a cabo numerosos experimentos de intercambio isotópico para variadas familias de compuestos, entre éstas, compuestos conteniendo la misma funcionalidad, ^{128,209-210} confirmando las pérdidas presentadas en los *esquemas 3.1.1.3.a*, *3.1.1.3.b* y *3.1.1.3.c*.

Para todos los compuestos estudiados, no se ha observado separación cromatográfica y sus espectros de masa son el resultado de la superposición de los espectros de masa de los tautómeros individuales. Esto podría atribuirse a la rápida velocidad de interconversión del equilibrio tautomérico.

Debido a la muy baja abundancia de los picos asociados a las formas tautoméricas (que en determinados casos no se ven en los espectros) y a fin de lograr una mejor correlación entre las abundancias de los picos de los EM de los diferentes compuestos y de manera de poder comparar entre los espectros de los diferentes monómeros, se

calcularon las abundancias relativas a todas las especies iónicas presentes en los EM de los picos mediante la ecuación 3.1.1.3.1:

$$[ion] = \frac{\text{Abundancia absoluta del ion considerado}}{\sum \text{abundancias absolutas iónicas totales}} \times 1000 \quad (3.1.1.3.1)$$

El valor $[ion]$ puede representar al ion que se desee del EM. Si bien en lo que sigue no se mencionan ni se representan, los valores de abundancia tienen asociado un error relativo de $\pm 10\%$ y absoluto de $\pm 0,2$.

A partir de los valores obtenidos de la ecuación anterior se obtuvieron los valores de las abundancias de los picos provenientes de las diferentes formas tautoméricas y con estas se estimaron las constantes de equilibrio operacionales, K , para cada equilibrio en estudio. Ecuaciones 3.1.1.3.2 y 3.1.1.3.3.

$$K_1 \text{ y } K_4 = \frac{[(M-NH_2)^+]}{[(M-CN)^+]} \quad (3.1.1.3.2)$$

$$K_{2/3} = \frac{[(M-OH)^+]}{[(M-R_3CHCN)^+]} \quad (3.1.1.3.3)$$

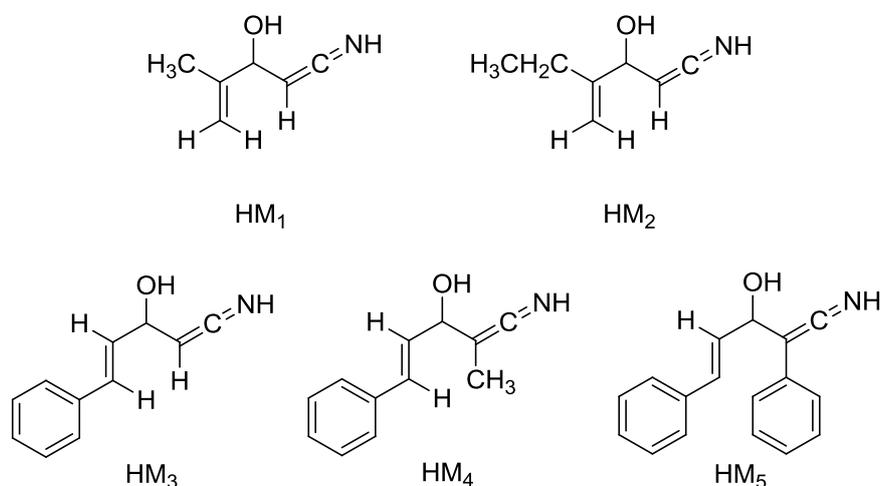
Donde K_1 representa la constante de equilibrio nitrilo-cetenimina para los monómeros HM, $K_{2/3}$ se asigna como la constante de equilibrio ceto-enólico presente en los compuestos CM y para estos mismo K_4 representa la constante de equilibrio nitrilo-cetenimina. Estas constantes permitieron poder comparar el tautomerismo de un compuesto a otro de manera de poder apreciar el efecto de los diferentes sustituyentes en el desplazamiento de los equilibrios tautoméricos. En algunos casos se varió la temperatura de inyección del cromatógrafo a modo de evaluar el efecto de la temperatura de inyección sobre el EM resultante, viendo una significativa variación en los valores de las K .

La *tabla 3.1.1.3.a* muestra los valores de las constantes de equilibrio para todos los compuestos estudiados a una temperatura de inyección de 200°C.

Monómero	$K_{2/3}$ (x1000)	K_1 o K_4 (x1000)
	Ceto-enol	Nitrilo-cetenimina
HM ₁	-	0,001
HM ₂	-	0,003
HM ₃	-	0,004
HM ₄	-	0,003
HM ₅	-	0,037
CM ₁	1,080	0,019
CM ₂	1,220	0,020
CM ₃	0,470	0,012
CM ₄	0,013	0,009
CM ₅	10,023	0,899

Tabla 3.1.1.3.a. Valores de las constantes (K) de los diferentes equilibrios para todos los compuestos estudiados a una temperatura de inyección de 200°C

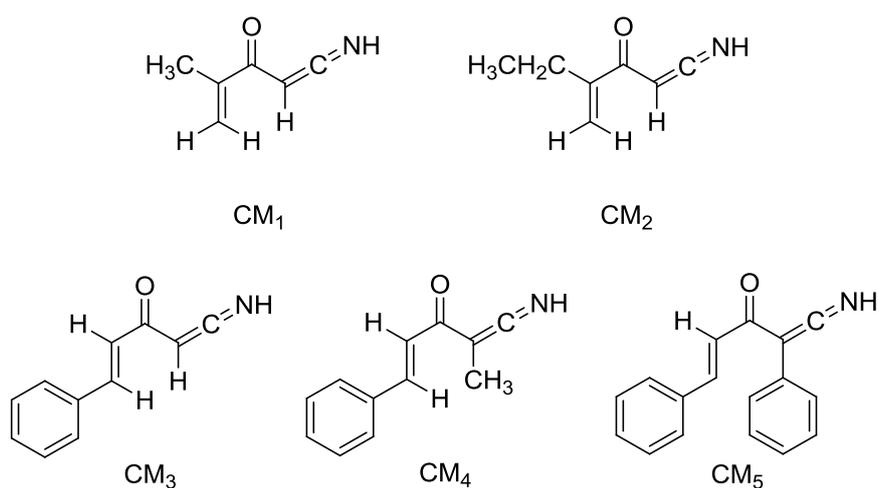
En la *tabla 3.1.1.3.a* se puede ver que, para los compuestos HM, en fase gaseosa el equilibrio nitrilo-cetenimina (K_1) no tiene demasiada variación respecto a los diferentes sustituyentes. El *esquema 3.1.1.3.d* muestra las formas cetenimina de los diferentes HM.



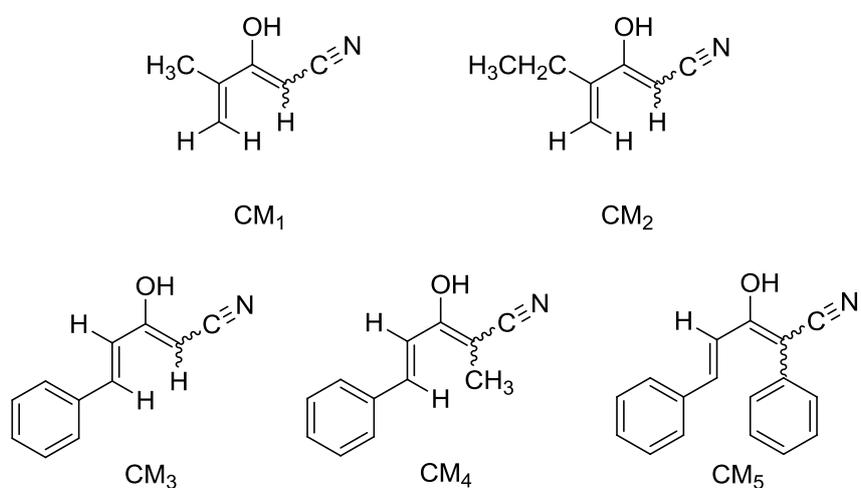
Esquema 3.1.1.3.d. Formas cetenimina de los compuestos HM

Excepto en el caso de HM₅ donde el valor de K₁ es un orden de magnitud mayor, para los demás las diferencias son muy pequeñas. El resultado observado para HM₅ puede explicarse en función de la estabilización por extensión de la conjugación, de la forma cetenimina. Fenómeno que ocurre solo en este caso.

En consideración ahora a los compuestos CM, que además del equilibrio nitrilo-cetenimina, exhiben equilibrio ceto-enólico la discusión se detalla a continuación. El *esquema 3.1.1.3.e* representa las moléculas CM con las estructuras ceteniminas correspondientes y el *esquema 3.1.1.3.f* las mismas con las estructuras enólicas respectivas.



Esquema 3.1.1.3.e. Formas cetenimina de los compuestos CM

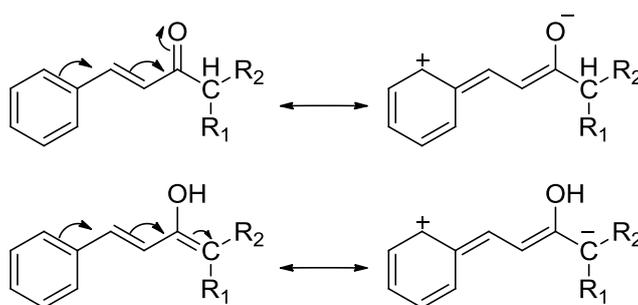


Esquema 3.1.1.3.f. Formas enólicas de los compuestos CM

Para el caso del equilibrio cetonitrilo-cetocetenimino, se ve en la *tabla 3.1.1.3.a* que éste se encuentra más favorecido en los compuestos CM respecto a los HM. Los valores de K_4 son aproximadamente un orden de magnitud mayor que K_1 para cada monómero HM y su análogo CM. La presencia del grupo carbonilo, conjugado con el doble enlace del tautómero cetocetenimino daría el efecto estabilizante que hace que se vea este resultado. Al igual que en el caso de los HM, la tendencia dentro del grupo es similar, CM₅ es el de mayor valor de K_4 , esperable desde el punto de vista de la estabilización por extensión de la conjugación de la forma cetenimina. Luego se encuentran los demás sin diferencias apreciables que superen el error experimental.

Para el otro equilibrio estudiado, cetonitrilo-enolnitrilo ($K_{2/3}$), se puede apreciar a CM₅ como el que tiene la mayor capacidad de enolizar y ésto es entendible ya que en forma enol, este compuesto está altamente estabilizado. Por un lado, el efecto electrónico debido a la extensión de la conjugación que aporta la forma enólica, que conecta los dos anillos aromáticos. Por otro lado, el grupo fenilo voluminoso favorece también la formación del enol por efectos estéricos. Luego, en orden de magnitud, le siguen CM₁ y CM₂, luego CM₃ y por último CM₄.

Los valores de $K_{2/3}$ vistos en CM₁ y CM₂ concluyen que el efecto que proporciona el cambio en la sustitución alquímica en posición 4 (-CH₃ en CM₁ y -CH₂CH₃ en CM₂) no tiene efecto alguno sobre el desplazamiento del equilibrio. Los valores de $K_{2/3}$ vistos en CM₃ y CM₄ se deben a efectos electrónicos del tipo resonante. En el *esquema 3.1.1.3.g* se muestran las formas contribuyentes haciendo resonar un par de electrónico del anillo aromático, en la forma ceto y en la forma enólica.



Esquema 3.1.1.3.g. Formas contribuyentes haciendo resonar un par de electrónico del anillo aromático.

En el *esquema 3.1.1.3.g* se puede ver que la presencia del anillo aromático en la posición 5 estabiliza la forma ceto en los casos de CM₃ y CM₄, ya que en la forma tautomérica mencionada la carga negativa se encuentra posicionada sobre un elemento electronegativo (oxígeno). En cambio en la forma enólica la carga negativa se posiciona sobre un carbono. Esta observación marca la diferencia de CM₁ y CM₂ respecto a CM₃ y CM₄. En el caso de CM₅ esta carga negativa sobre el carbono en la forma enólica, se encuentra conjugada con un anillo aromático con el cual puede resonar fácilmente. Esto explica la mayor estabilidad de la forma enólica en el monómero mencionado; en el caso de CM₄ la presencia de un grupo metilo, donador de electrones por efecto inductivo sobre el carbono que contiene la carga negativa desestabiliza fuertemente la contribución de esta estructura, desestabilizando la forma enólica; y en el caso de CM₃ si bien se encuentra desestabilizada respecto a CM₅ el efecto no es tan notorio respecto a CM₄.

Se estimaron las entalpías de tautomerización en fase gaseosa para algunos monómeros seleccionados, estos fueron HM₁, HM₃, HM₄, CM₁, CM₃ y CM₄. El cambio en la temperatura de inyección permitió observar cambios en los valores de todas las *K* evaluadas (*tabla 3.1.1.3.b*) y con posterior uso de la ecuación de Van't Hoff (ecuación 3.1.1.3.4) se pudieron estimar las funciones entálpicas para los equilibrio estudiados. Esta metodología ya fue propuesta por Allegretti y colaboradores.⁹⁰

Monómero	T (°C)	$K_{2/3}$ (x1000)	K_1 o K_4 (x1000)
		Ceto-enol	Nitrilo-cetenimina
HM ₁	200	-	0,001
	250	-	0,034
	275	-	0,062
	300	-	0,780
HM ₃	200	-	0,004
	250	-	0,417
	275	-	0,836
	300	-	3,530
HM ₄	200	-	0,003
	250	-	2,740
	275	-	3,740
	300	-	92,200
CM ₁	200	1,080	0,019
	250	3,450	0,373
	275	4,670	2,750
	300	6,150	4,530
CM ₃	200	0,470	0,012
	250	1,060	1,840
	275	1,210	1,660
	300	2,140	6,690
CM ₄	200	0,013	0,009
	250	0,025	0,712
	275	0,050	2,500
	300	0,073	11,900

Tabla 3.1.1.3.b. Cambios en las constantes de equilibrio con la temperatura de inyección en un rango desde 200 a 300°C para los casos de HM₁, HM₃ y HM₄ y CM₁, CM₃ y CM₄.

$$\log K = -\frac{\Delta H}{2.3RT} + C \quad (3.1.1.3.4)$$

El término $\log K$ puede contener las diferentes K consideradas (K_1 , K_4 y $K_{2/3}$) resultando el ΔH respectivo (ΔH_1 , ΔH_4 y $\Delta H_{2/3}$).

Las figuras 3.1.1.3,a, 3.1.1.3,b y 3.1.1.3,c muestran las regresiones obtenidas para los equilibrios estudiados en HM₁, HM₃, HM₄, CM₁, CM₃ y CM₄ y la tabla 3.1.1.3.c los valores experimentales de las entalpías de tautomerización obtenidas. Con el objetivo de poder realizar un análisis estadístico de los ΔH obtenido, las determinaciones se realizaron por triplicado.

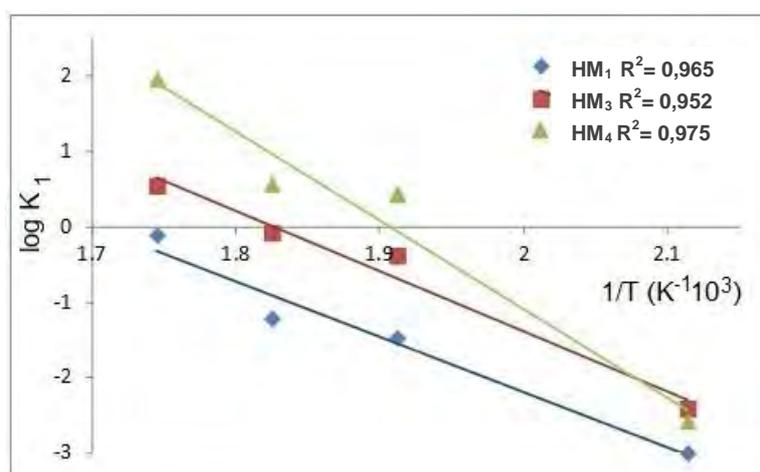


Figura 3.1.1.3,a. Regresiones para el equilibrio nitrilo-cetenimina en los monómeros HM (K_1)

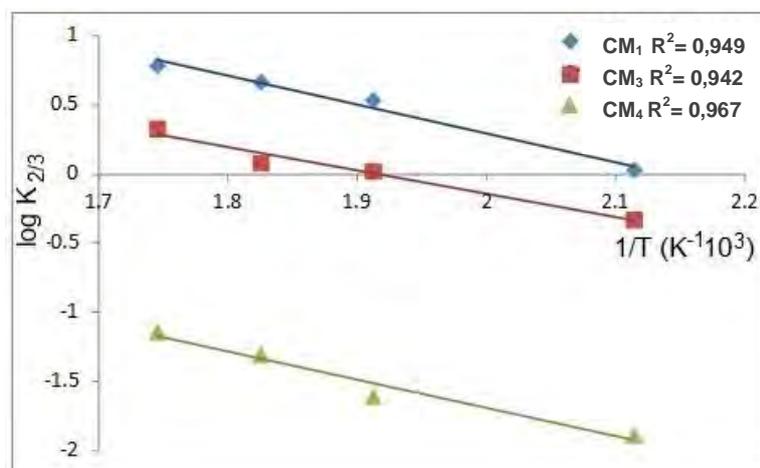


Figura 3.1.1.3,b. Regresiones para el equilibrio ceto-enólico en los monómeros CM ($K_{2/3}$)

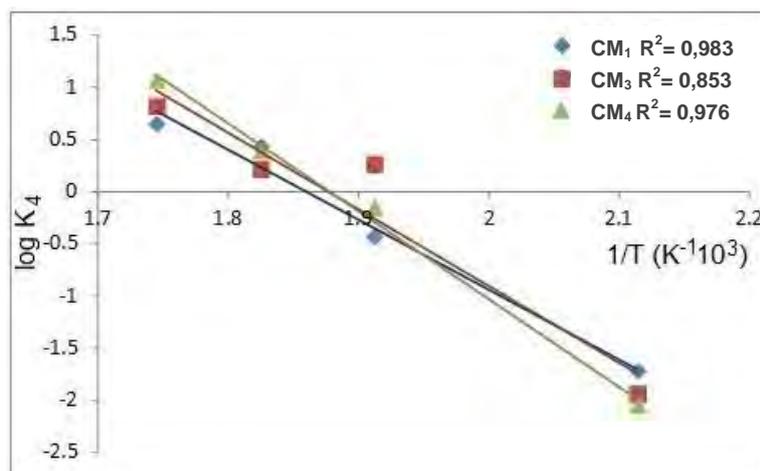


Figura 3.1.1.3.c. Regresiones para el equilibrio nitrilo-cetenimina en los monómeros CM (K_4)

Monómero	Equilibrio	ΔH Experimental (Kcal /mol)
HM ₁	nitrilo-cetenimina (K_1)	21 ± 1
CM ₁	ceto-enol ($K_{2/3}$)	4 ± 1
CM ₁	nitrilo-cetenimina (K_4)	25 ± 1
HM ₃	nitrilo-cetenimina (K_1)	18 ± 4
CM ₃	ceto-enol ($K_{2/3}$)	4 ± 1
CM ₃	nitrilo-cetenimina (K_4)	17 ± 4
HM ₄	nitrilo-cetenimina (K_1)	16 ± 3
CM ₄	ceto-enol ($K_{2/3}$)	3 ± 1
CM ₄	nitrilo-cetenimina (K_4)	15 ± 4

Tabla 3.1.1.3.c Valores experimentales de las entalpías de tautomerización obtenidas para 6 monómeros seleccionados

Para confirmar que la espectrometría de masa tiene poder predictivo sobre la estimación de entalpías de tautomerización, se han realizado determinaciones de las mismas a diferentes energías del haz ionizante, no viendo diferencias en los valores obtenidos, lo que apoya al poder predictivo de la espectrometría de Masa.^{90,210}

De los resultados de los valores de las entalpías de tautomerización, se puede ver que el equilibrio ceto-enólico está más favorecido que el nitrilo-cetenimina para los compuestos CM. Los valores de los calores de tautomerización no permitieron predecir el comportamiento dentro de cada familia debido a que sus diferencias se encuentran

dentro del error experimental de cada medida. Lo mismo ocurre, si se desea arribar a conjeturas al comparar el equilibrio nitrilo-cetenimo de los monómeros HM respecto al mismo equilibrio en los CM. Más adelante, en el apartado 3.1.1.5 se muestran correlaciones de estos valores calculados experimentalmente con los encontrados a partir de cálculos teóricos.

3.1.1.4. Estudio del tautomerismo mediante espectroscopia vibracional infrarroja.

Los espectros IR también aportaron evidencias del equilibrio ceto-enólico presente en los compuestos estudiados. Los compuestos estudiados por esta metodología fueron de los HM, HM₃, HM₄ y HM₅ y sus análogos CM, CM₃, CM₄ y CM₅ en las *figuras 3.1.1.4.a, b y c* se muestran los espectros IR de los CM. Los HM no se muestran porque no evidencian tautomerismo.

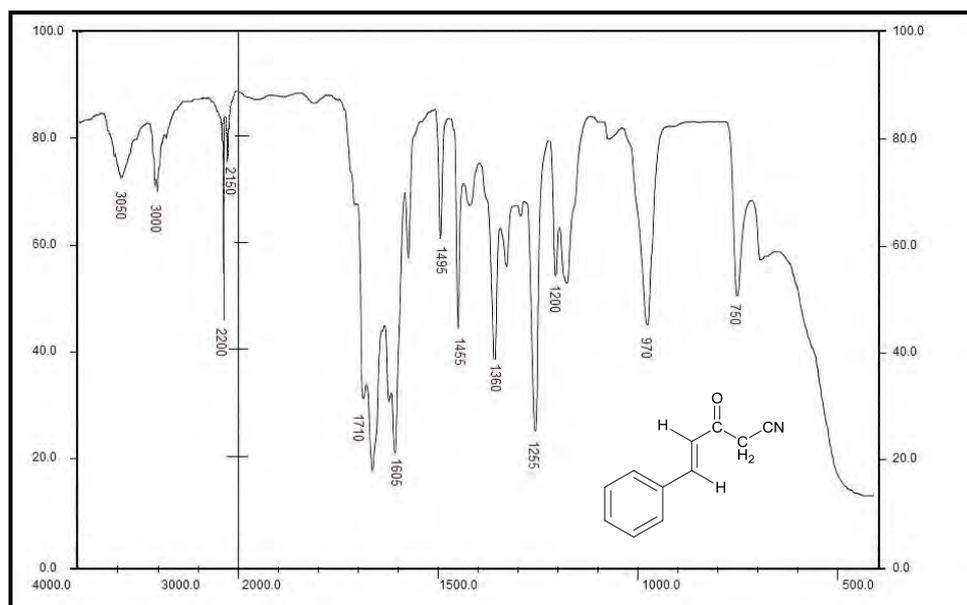


Figura 3.1.1.4.a. Espectro IR de CM₃. Asignaciones principales: 1710, Carbonilo α,β -insaturado; 3000, C-H aromático; 2900, C-H alifático; 2200 y 2150, -CN; 970, alqueno trans disustituído; 750 y 690, aromático monosustituído.

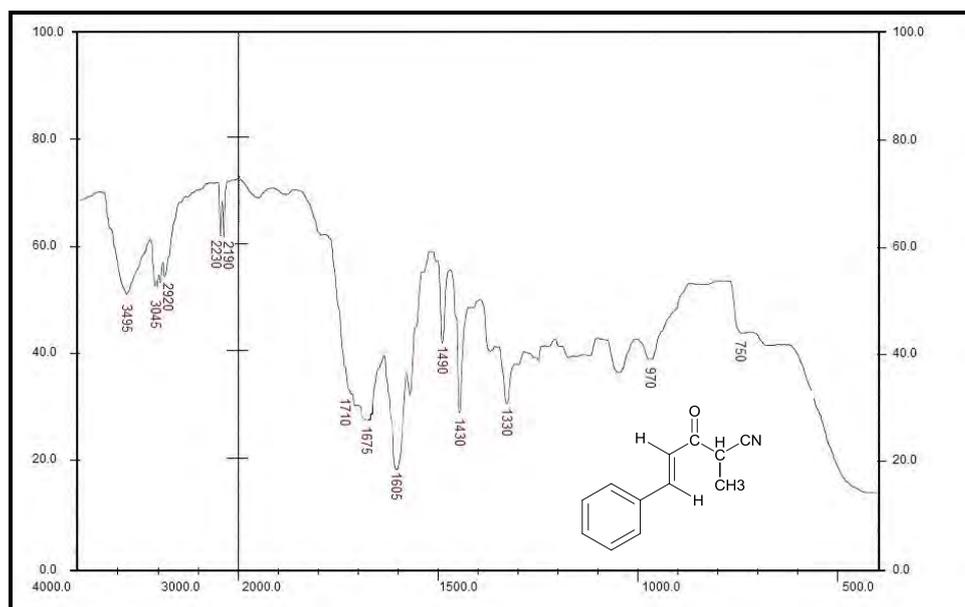


Figura 3.1.1.4.b. Espectro IR de CM₄. 1675, Carbonilo α,β -insaturado; 3045, C-H aromático; 2920, C-H alifático; 2230 y 2190, -CN; 970, alqueno trans disustituído; 750 y 680, aromático monosustituído

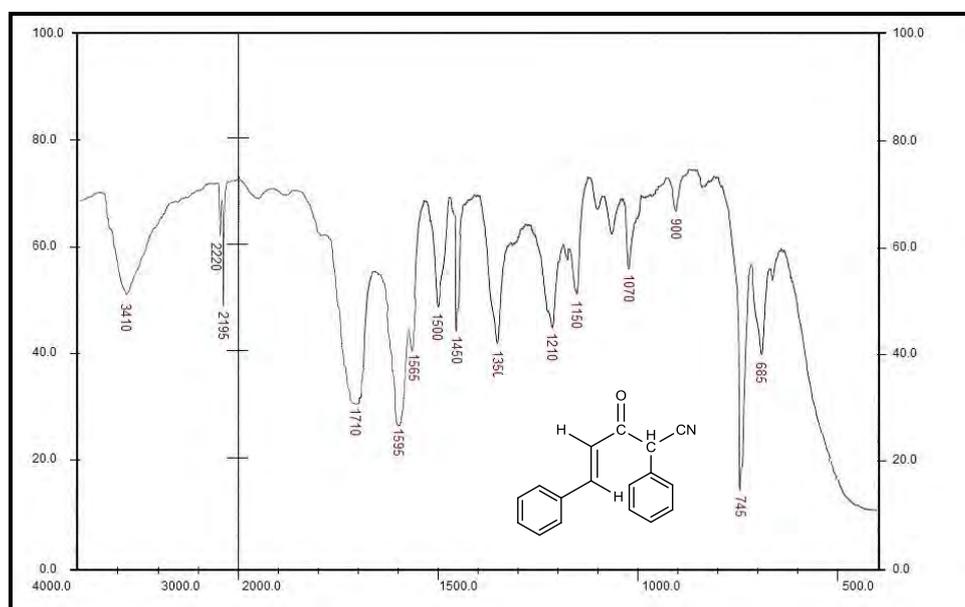


Figura 3.1.1.4.c. Espectro IR de CM₅. 1710, Carbonilo α,β -insaturado; 2195 y 2220, -CN; 1070, alqueno trans disustituído; 685 y 745, aromático monosustituído

Al examinar comparativamente los tres espectros, puede observarse la aparición de una señal a 3450 cm^{-1} (CM₃), 3495 cm^{-1} (CM₄) y 3410 cm^{-1} (CM₅), que es asignable al grupo –OH del enol (la morfología del pico y la zona de frecuencias en el espectro, coinciden con

los datos de literatura, OH enol: 3400 cm^{-1}), lo cual representa una clara evidencia de la existencia del tautomerismo ceto-enol para estos compuestos, en fase sólida.

La intensidad varía de un espectro a otro, siendo en orden creciente: CM₃, CM₄, CM₅.

Esto no resulta ilógico desde el punto de vista de estabilidad termodinámica, dado que el enol CM₅, es el más voluminoso (la constante de enolización aumenta a medida que el enol se vuelve más impedido) y la extensión de la conjugación a través de la doble ligadura enólica y el anillo aromático enlazado al carbono α al grupo ciano, le imprime una estabilización extra.

El enol CM₄, es más estable que el enol CM₃, dado que el grupo $-\text{CH}_3$ disminuye la energía potencial del primero con respecto al segundo, por efecto de hiperconjugación.

Otro hecho que reafirma la ocurrencia del equilibrio tautomérico anteriormente citado, es el desdoblamiento de la señal correspondiente al grupo $-\text{CN}$, que se observa para los tres compuestos estudiados:

CM₃: 2150 y 2200 cm^{-1}

CM₄: 2190 y 2230 cm^{-1}

CM₅: 2195 y 2220 cm^{-1}

La frecuencia más alta corresponde al estiramiento del enlace $-\text{CN}$ de la forma ceto, y la más baja a la del enlace $-\text{CN}$ conjugado con una doble ligadura carbono-carbono.

Como se ven en las *figura 3.1.1.4.a, b y c* la transmitancia del pico del $-\text{CN}$ a menor número de onda (asignado a la forma enólica), crece en concordancia con lo visto para la banda del OH. Esto es, la intensidad de la banda a 2150 , 2190 , 2195 cm^{-1} , en los espectros de las *figura 3.1.1.4.a, b y c* respectivamente, aumentan en el orden mencionado en concomitancia con el aumento del contenido enólico.

Para hacer cuantitativas estas observaciones se tomó un pico de referencia presente en los tres espectros a 1450 cm^{-1} (correspondiente al balanceo CH) y se calcularon las relaciones de abundancias de los picos asignados a la forma ceto y enol del estiramiento CN pasándolas al modo absorbancia. La *tabla 3.1.1.4* muestra los resultados obtenidos.

Monómero	Abs CN enol	Abs CN ceto	Abs CN enol
	Abs CH	Abs CH	Abs CN ceto
CM ₃	0,21	0,91	0,23
CM ₄	0,36	0,38	0,94
CM ₅	0,94	0,61	1,54

Tabla 3.1.1.4. Relaciones entre las abundancias de los picos asignados a las formas enol y ceto en los monómeros CM₃, CM₄ y CM₅.

Se puede ver la concordancia entre la estructura química y el desplazamiento del equilibrio tautomérico en los monómeros seleccionados. El efecto del sustituyente en posición α , tanto al grupo carbonilo, como al grupo ciano es crucial en la posición del equilibrio en fase sólida.

Con respecto a las formas tautoméricas que involucran el grupo cetenimino (ceto-cetenimina y enol cetenimina), no se han hallado evidencias, mediante espectroscopía IR, que revelen su existencia en estado sólido. Se hubiese esperado una señal a 2000-2050 cm^{-1} , asignable a la cetenimina, que no fue detectada en ninguno de los tres casos.

3.1.1.5. Estudio del tautomerismo mediante cálculos DFT en fase gaseosa.

Se realizaron cálculos de las estructuras de menor energía, tanto de la forma ceto como de los posibles tautómeros presentes, utilizando el nivel de teoría B₃LYP y una base 6-31G(d,p). Para este fin se utilizó el programa Gaussian 03.

Las estructuras estudiadas fueron separadas de acuerdo a los distintos tautómeros que se presentan en equilibrio. Las mismas se muestran en las *figuras 3.1.1.5.a a 3.1.1.5.f*

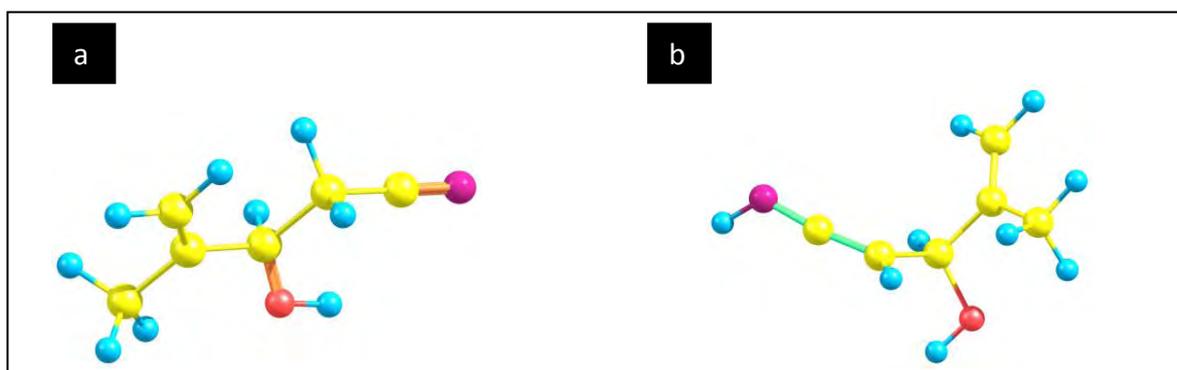


Figura 3.1.1.5.a. Estructura de HM₁ en la conformación de menor energía. a) forma nitrilo, b) forma cetenimina.

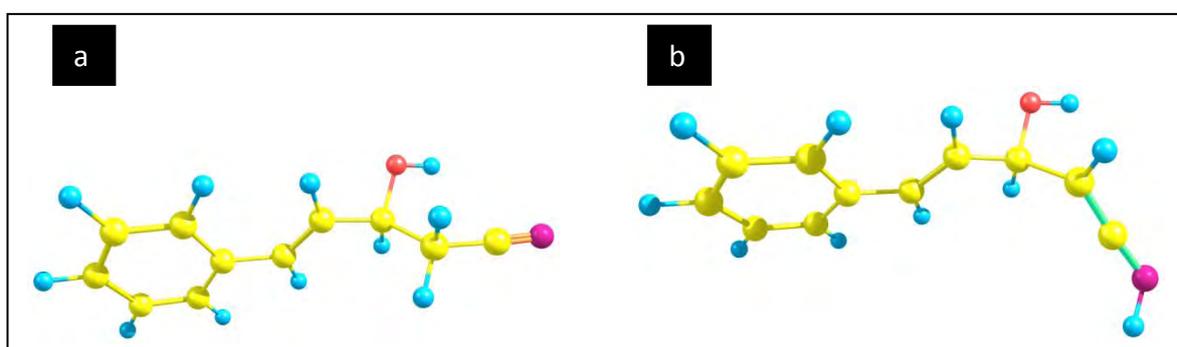


Figura 3.1.1.5.b. Estructura de HM₃ en la conformación de menor energía. a) forma nitrilo, b) forma cetenimina.

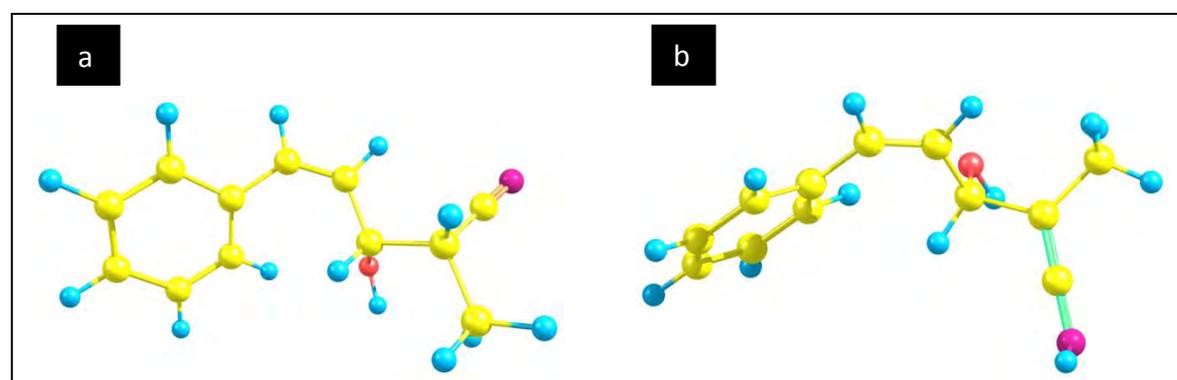


Figura 3.1.1.5.c. Estructura de HM₄ en la conformación de menor energía. a) forma nitrilo, b) forma cetenimina.

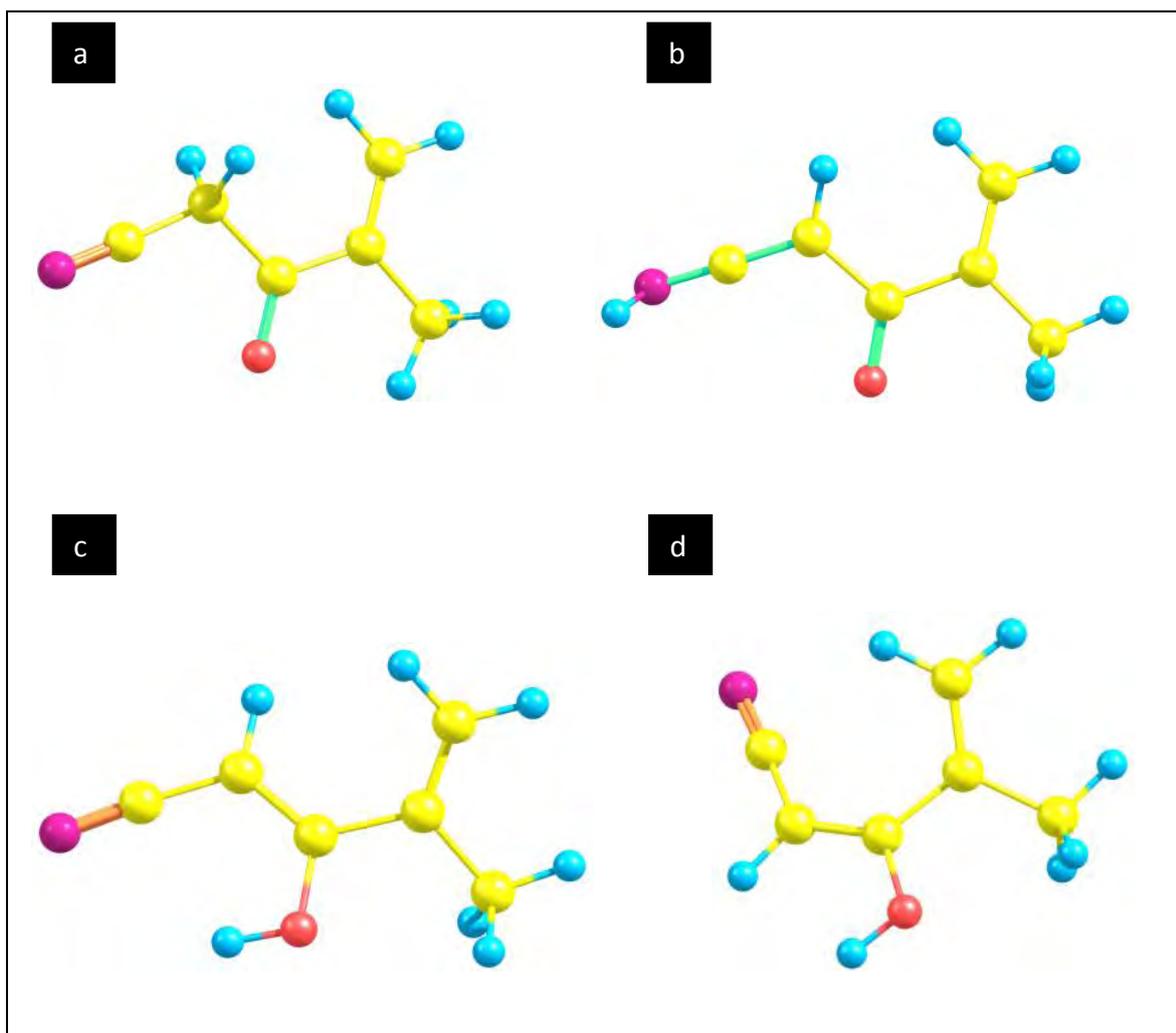


Figura 3.1.1.5.d. Estructura de CM₁ en la conformación de menor energía. a) forma ceto-nitrilo, b) forma ceto-cetenimina, c) forma enol (Z)-nitrilo, d) forma enol (E)-nitrilo.

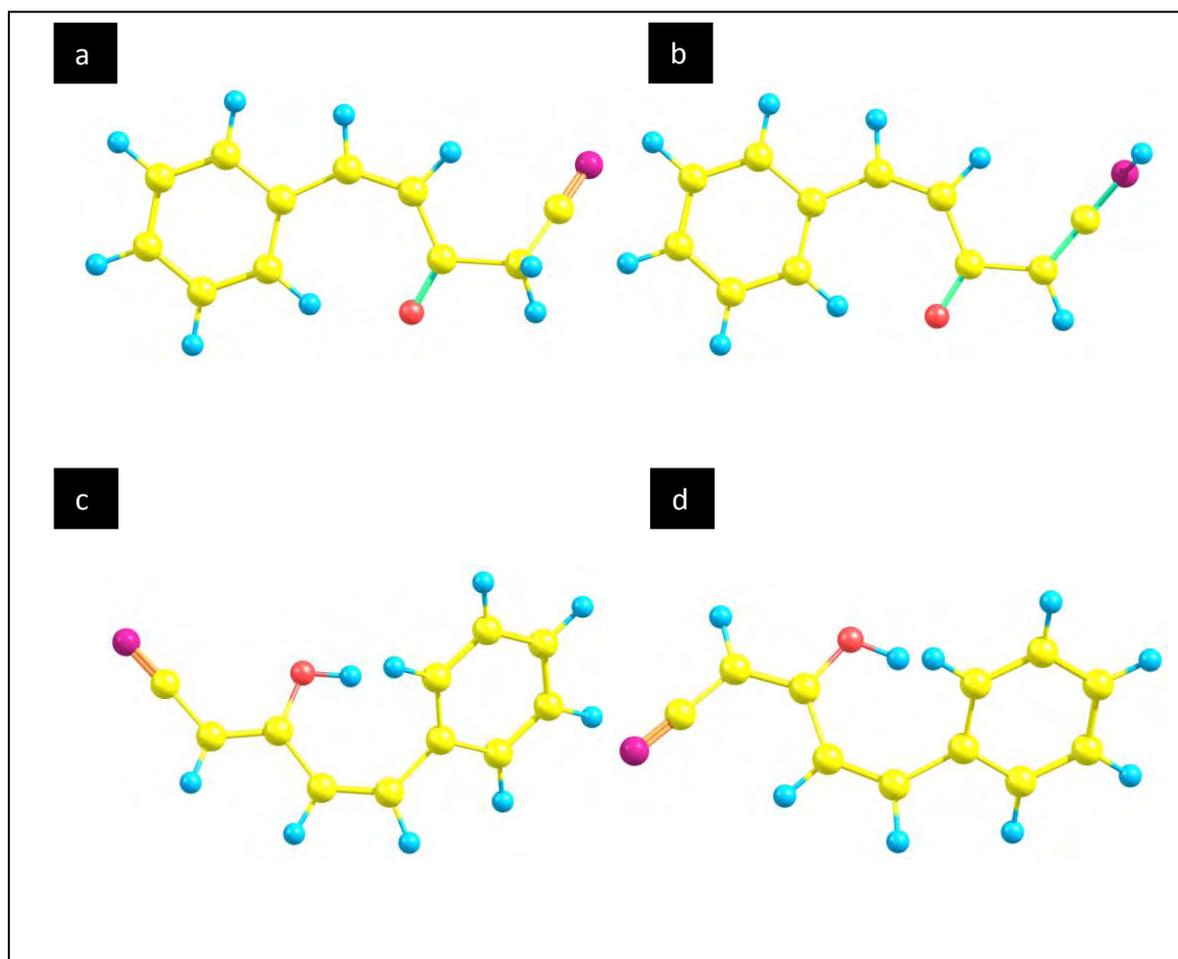


Figura 3.1.1.5.e. Estructura de CM₃ en la conformación de menor energía. a) forma ceto-nitrilo, b) forma ceto-cetenimina, c) forma enol (Z)-nitrilo, d) forma enol (E)-nitrilo.

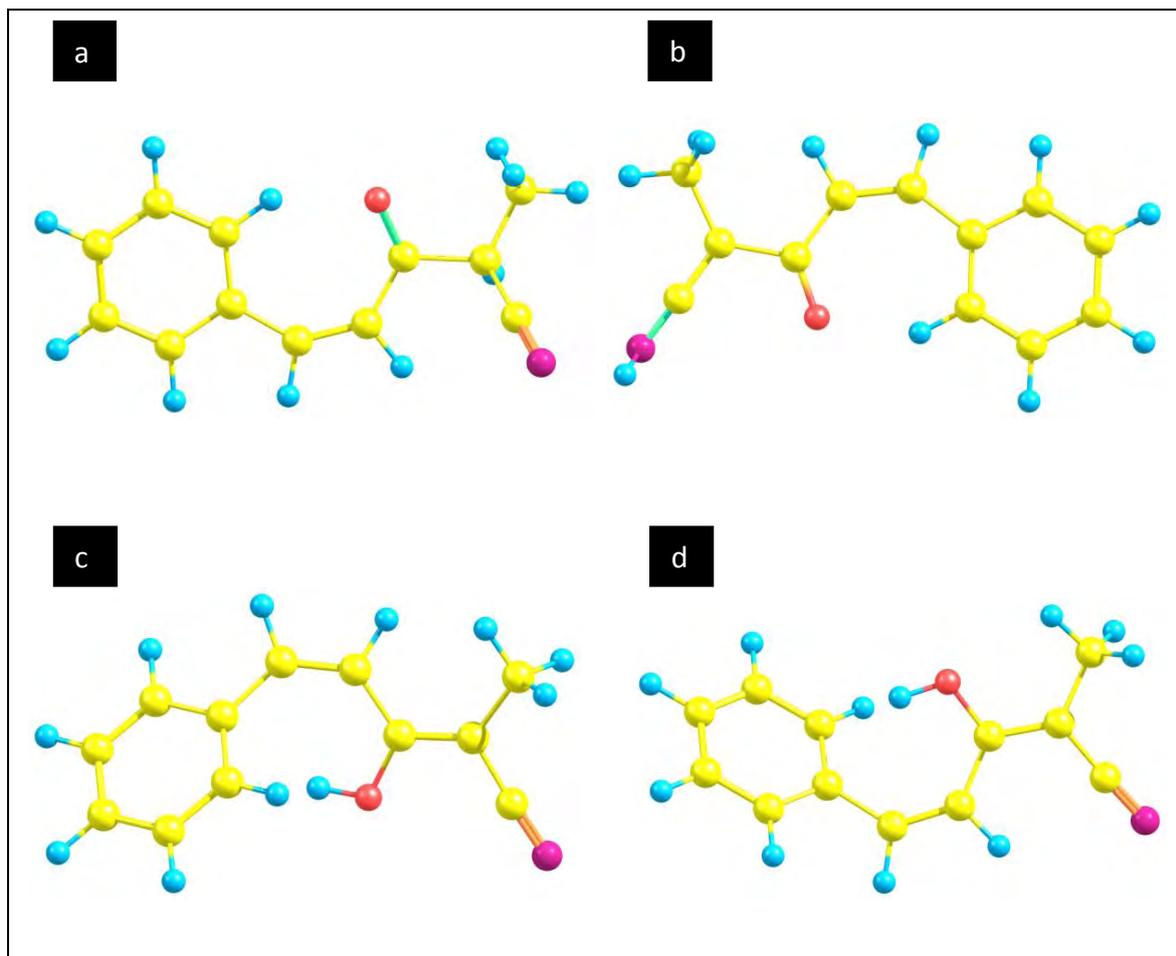


Figura 3.1.1.5.f. Estructura de CM₄ en la conformación de menor energía. a) forma ceto-nitrilo, b) forma ceto-cetenimina, c) forma enol (Z)-nitrilo, d) forma enol (E)-nitrilo.

En la *tabla 3.1.1.5.a* se muestran los valores de los cambios de entalpía y energía libre en Kcal/mol, calculadas de las moléculas seleccionadas. Los valores calculados son siempre relativos a los isómeros de menor energía, forma nitrilo (a) para los compuestos HM y forma ceto-nitrilo (a) para los compuestos CM.

Monómero	Función Termodinámica	Forma Tautomérica (Kcal/mol)			
		a	b	c	d
HM ₁	ΔH	0	20.73	-	-
	ΔG	0	20.35	-	-
HM ₃	ΔH	0	23.19	-	-
	ΔG	0	23.09	-	-
HM ₄	ΔH	0	20.09	-	-
	ΔG	0	19.80	-	-
CM ₁	ΔH	0	13.69	2.88	6.65
	ΔG	0	12.97	2.74	6.47
CM ₃	ΔH	0	15.16	5.63	4.97
	ΔG	0	15.69	6.49	5.92
CM ₄	ΔH	0	16.78	6.63	3.34
	ΔG	0	16.78	6.80	3.45

Tabla 3.1.1.5.a. Valores de los cambios de entalpía y energía libre en Kcal/mol, calculadas de las moléculas estudiadas.

Los resultados muestran que los tautómeros más estables en todos los casos son aquellos en que la molécula se encuentra en la forma nitrilo (HM) y cetonitrilo (CM). Luego le siguen en estabilidad los enoles y por último la forma cetenimina.

Todas las frecuencias vibracionales fueron positivas, lo que indica que nos hallamos ante la presencia de mínimos. En la *tabla 3.1.1.5.b* se muestran algunas frecuencias de vibración para los grupos funcionales de interés en las moléculas estudiadas.

Como es sabido, el método DFT tiende a sobreestimar la fuerza de los enlaces, lo que trae como consecuencia un aumento en las frecuencias vibracionales. Este problema se

puede subsanar si se escalan las frecuencias calculadas. En este caso, el factor de escala es 0.9248.

Grupo	Molécula	Forma tautomérica	Frecuencia (cm ⁻¹)	Frecuencia escalada(cm ⁻¹)	
C=O	CM ₁	A	1787	1652.6	
		B	1723	1593.4	
	CM ₃	A	1767	1634.1	
		B	1732	1601.7	
	CM ₄	A	1771	1637.8	
		B	1707	1578.6	
	C≡N	CM ₁	A	2384	2204.7
			C	2312	2138.1
D			2329	2153.9	
CM ₃		A	2365	2187.1	
		C	2329	2153.9	
		D	2324	2149.2	
CM ₄		A	2356	2178.8	
		C	2324	2149.2	
		D	2317	2142.8	
HM ₁		A	2367	2189.0	
HM ₃		A	2360	2182.5	
HM ₄		A	2363	2185.3	
N-H	CM ₁	B	3512	3248.0	
	CM ₃	B	3494	3231.2	
	CM ₄	B	3491	3228.5	
	HM ₁	B	3462	3201.7	
	HM ₃	B	3458	3197.9	
	HM ₄	B	3441	3182.2	
O-H	CM ₁	C	3729	3448.6	
	CM ₁	D	3801	3515.2	

CM ₃	C	3763	3480.0
CM ₃	D	3760	3477.2
CM ₄	C	3799	3513.3
CM ₄	D	3755	3472.6
HM ₁	A	3756	3473.5
HM ₁	B	3799	3513.3
HM ₃	A	3785	3500.4
HM ₃	B	3796	3510.5
HM ₄	A	3798	3512.4
HM ₄	B	3777	3493.0

Tabla 3.1.1.5.b. Frecuencias de estiramiento obtenidas mediante B3LYP y frecuencias escaladas en cm⁻¹ para distintos grupos.

Los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos han sido comparados con los resultados experimentales observados. Primeramente en el caso del estudio por CG-EM, los resultados son comparables debido a que el estudio por esta metodología experimental es en ultra alto vacío, lo que permite hacer comparaciones con resultados de cálculos para moléculas individuales.²¹¹ La *tabla 3.1.1.5.c* reúne los resultados obtenidos por CG-EM de las entalpías de tautomerización y los valores de ΔG y ΔH obtenido por cálculos DFT asociados a cada equilibrio tautomérico. Los valores de cambio de energía libre y entalpías asociados a las reacciones de tautomerización se calcularon mediante la siguiente expresión 3.1.1.5:

$$\Delta G (o \Delta H)_{\text{tautomerización}} = \Delta G(o \Delta H)_{\text{producto}} - \Delta G(o \Delta H)_{\text{reactivo}} \quad (3.1.1.5)$$

$\Delta G (o \Delta H)_{\text{reactivo}}$ siempre es cero, es la energía libre (entalpía) de formación del tautómero más estable y; $\Delta G(o \Delta H)_{\text{producto}}$ es el valor calculado de energía libre (entalpía) del tautómero considerado respecto al más estable (nitrilo para los HM y cetonitrilo para los CM). Para validar el uso de la teoría del funcional de la densidad, en la optimizaciones de geometría se llevaron a cabo cálculos Single Point con el nivel MP2 junto a un conjunto de bases 6-31G(d,p).

Monómero	Equilibrio	ΔH	ΔH	ΔH
		Experimental (Kcal /mol)	(Kcal /mol) B3LYP	(Kcal /mol) MP2
HM ₁	nitrilo-cetenimina (K_1)	21 ± 1	20.73	29.56
CM ₁	ceto-enol ($K_{2/3}$)	4 ± 1	2.88(Z) 6.65(E)	4.41 (Z) 7.82 (E)
CM ₁	nitrilo-cetenimina (K_4)	25 ± 1	23.69	23.91
HM ₃	nitrilo-cetenimina (K_1)	18 ± 4	23.19	34.04
CM ₃	ceto-enol ($K_{2/3}$)	4 ± 1	5.63(Z) 4.97(E)	5.45 (Z) 4.87 (E)
CM ₃	nitrilo-cetenimina (K_4)	17 ± 4	15.16	26.16
HM ₄	nitrilo-cetenimina (K_1)	16 ± 3	20.09	31.23
CM ₄	ceto-enol ($K_{2/3}$)	3 ± 1	6.63(Z) 3.34(E)	6.83 (Z) 5.78 (E)
CM ₄	nitrilo-cetenimina (K_4)	15 ± 4	16.78	27.97

Tabla 3.1.1.5.c. Comparación de los resultados experimentales por CG-EM y los cálculos DFT y MP2.

Se ve que los resultados de los cálculos teóricos para los compuestos seleccionados siguen la tendencia de los valores experimentales. Mediante los dos tipos de cálculos se ve esta observación, si bien los valores de entalpías de tautomerización obtenidos mediante la teoría del funcional de la densidad utilizando el nivel de teoría B₃LYP y una base 6-31G(d,p) da valores más cercanos a los obtenidos experimentalmente que los correspondientes al Single Point con el nivel MP2 junto a un conjunto de bases 6-31G(d,p). Nuevamente, el equilibrio menos favorecido en ambos compuestos es el nitrilo-cetenimina (K_1 y K_4).

En el caso del equilibrio cetonitrilo-enolnitrilo ($K_{2/3}$) presente solo en los monómeros CM los cálculos teóricos predicen una mayor estabilidad entálpica para el isómero E, ya que el valor de ΔH teórico para este isómero es más próximo al resultado experimental.

Respecto a las frecuencias vibracionales, si bien los valores teóricos no se conciben con los experimentales de manera estricta, es interesante el respaldo que dan los cálculos al desdoblamiento observado experimentalmente del nitrilo por presencia del equilibrio cetonitrilo-enolnitrilo en los compuestos CM. Como se indicó previamente el equilibrio nitrilo-cetenimina no se evidenció por esta metodología ya que se hubiese esperado una señal a 2000-2050 cm⁻¹, asignable a la cetenimina, que no fue detectada en ninguno de los seis casos de los compuestos que se estudiaron por esta metodología. HM₃, HM₄, HM₅ (espectros no mostrados) y CM₃, CM₄ y CM₅ (*figuras 3.1.1.4.a, b y c*).

3.1.1.6. Estudio del tautomerismo mediante ^1H -RMN en solución.

Los espectros ^1H -RMN también aportaron una evidencia al tautomerismo ceto-enólico existente en los compuestos CM en solución. Es por eso que solo se muestran los espectros ^1H -RMN de los compuestos oxidados. En las *tablas 2.2.1.1 a 2.2.1.3* de la parte experimental se presentaron de manera tabulada los valores de los desplazamientos químicos tanto para los espectros ^1H -RMN como ^{13}C -RMN para los compuestos HM. También en las *tablas 2.2.2.1 y 2.2.2.2* del mismo capítulo se exhibieron los espectros ^{13}C -RMN para los monómeros CM.

En la *figura 3.1.1.6.a* se muestra el espectro ^1H -RMN de CM_3 en CDCl_3 y en las *figuras b, c y d* se muestran los espectros ^1H -RMN para CM_4 en tres solventes seleccionados, a) CDCl_3 , b) ACN-d_3 y c) DMSO-d_6 .

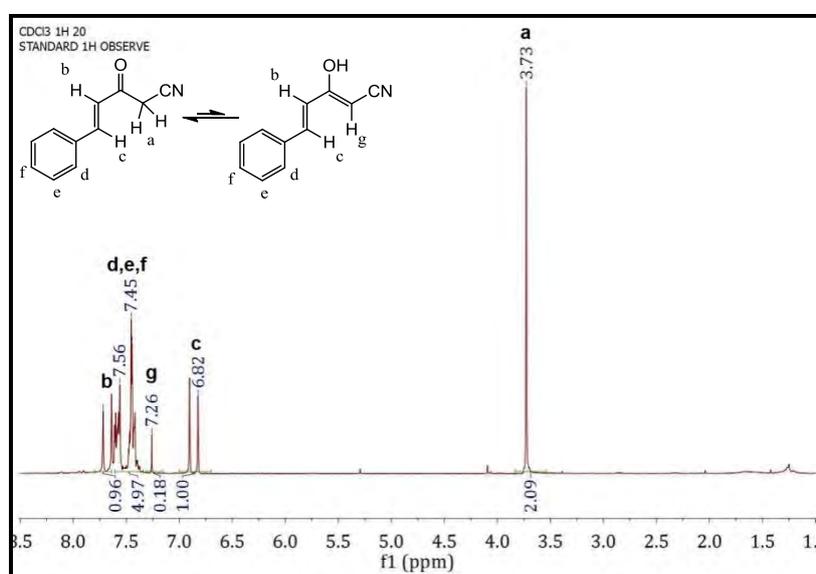


Figura 3.1.1.6.a. Espectro ^1H -RMN de CM_3 en CDCl_3

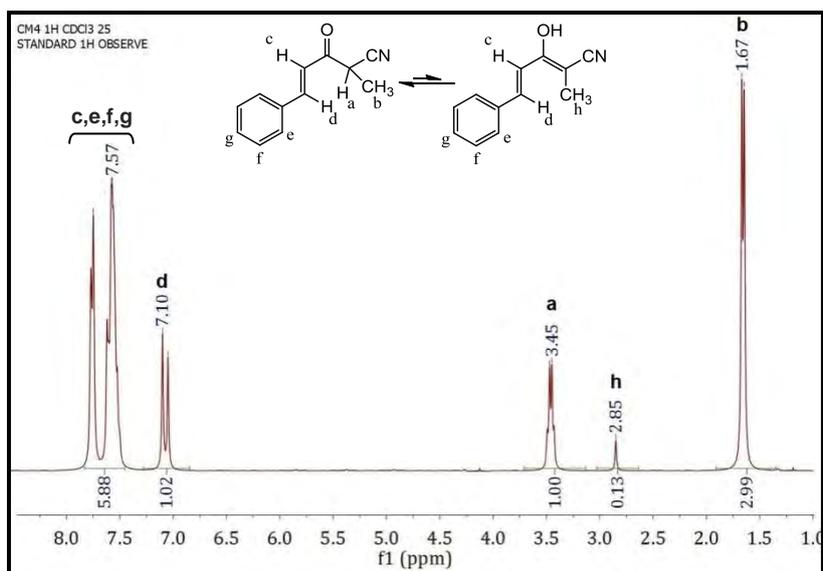


Figura 3.1.1.6.b. Espectro ^1H -RMN de CM_4 en CDCl_3

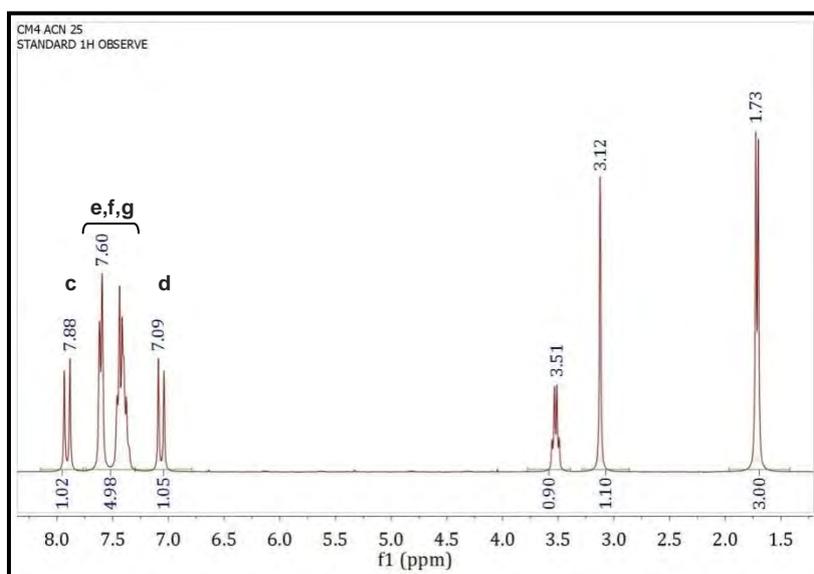


Figura 3.1.1.6.c. Espectro ^1H -RMN de CM_4 en ACN-d_3

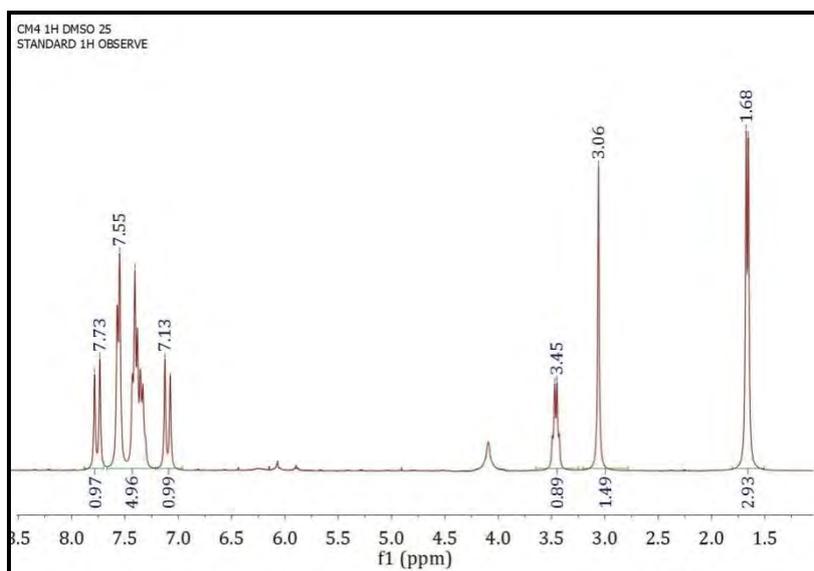


Figura 3.1.1.6.d. Espectro ^1H -RMN de CM_4 en DMSO-d_6

En el caso de utilizar como solvente CDCl_3 , podemos inferir, a través del espectro que se muestra en la figura 3.1.1.6.a y b, que tanto para CM_3 como CM_4 si bien existe presencia de forma enólica (señal $\delta=7,26$ ppm, integración=0,18 para CM_3 y señal a $\delta=2,85$ ppm, integración=0,13 para CM_4), estas son minoritarias y los compuestos se encuentran en forma cetónica predominantemente. En el caso de CM_4 se puede ver que cuando se cambia el solvente a ACN-d_3 el contenido enólico aumenta (señal $\delta=3,12$ ppm, integración=1,10) y cuando se cambia a DMSO-d_6 aumenta más aún (señal $\delta=3,12$ ppm, integración=1,49) en concordancia con el aumento de la polaridad del solvente.

Se calcularon la fracciones enólicas (x_{enol}) mediante la ecuación 3.1.1.6:

$$x_{enol} = \frac{I_{enol}/n^{\circ} H \text{ integrados}}{I_{enol}/n^{\circ} H \text{ integrados} + I_{ceto}/n^{\circ} H \text{ integrados}} \quad (3.1.1.6)$$

Donde I_{enol} representa la integración del/los protón/es que se asigna/n a la forma enólica y este valor se divide por el número de protones en cuestión. I_{ceto} representa la integración del/los protón/es que se asigna/n a la forma cetónica y este valor se divide por el número de protones en cuestión.

En la *tabla 3.1.1.6* se muestran los valores de x_{enol} , x_{ceto} y la relación entre éstas, definida como K_T , para los compuestos CM en solventes seleccionados. Para CM₅ no se pudo evaluar el tautomerismo por esta metodología ya que no fue posible asignar picos a formas tautoméricas. Para CM₁ y CM₂ se adjudicó un pico en la zona a $\delta \approx 7$ ppm de la misma manera que para CM₃ para la forma enólica.

Compuesto	Solvente	x_{enol}	x_{ceto}	$K_T = x_{\text{enol}}/x_{\text{ceto}}$
CM ₁	CHCl ₃	0.035	0.965	0.036
CM ₂	CHCl ₃	0.030	0.970	0.031
CM ₃	CHCl ₃	0.147	0.853	0.172
	CHCl ₃ :DMSO-d ₆ (95:5)	0.182	0.818	0.222
	DMSO-d ₆	0.478	0.522	0.916
CM ₄	Tolueno-d ₈	0	1	0
	CHCl ₃	0.041	0.959	0.005
	THF-d ₈	0,161	0,839	0,192
	ACN-d ₃	0.289	0.711	0.406
	DMSO-d ₆	0.358	0.642	0.558

Tabla 3.1.1.6. x_{enol} , x_{ceto} y K_T para los compuestos CM en los solventes seleccionados

El DMSO-d₆ es un solvente que tiende a formar muy fácilmente puentes de hidrógeno con la forma enólica de los respectivos compuestos, de allí que cuando se utiliza como solvente, se estabiliza el tautómero mencionado.

Se ha observado, en diversos trabajos, que siempre que exista la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, el contenido enólico aumenta, dicho aumento es más notable en solventes no hidroxífilos. Se sugirió entonces que la polaridad del enol se encuentre reducida por la asociación intramolecular.

En general, para aquellos tautómeros cuya forma enólica esté imposibilitada de formar puentes de hidrógeno intramoleculares (como lo es en este caso), parece ser que el equilibrio está casi completamente controlado por la acidez del hidrógeno del OH de la forma enólica enlazable al solvente. Para aquellos sistemas tautoméricos en que el enol

pueda formar dichos enlaces dominaría el efecto de polaridad-polarizabilidad, aunque también hay cierta estabilización por los puentes de hidrógeno.

Dado que el grupo nitrilo es lineal no existe la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno intramoleculares. Ya en la década del 50²¹² se demostró espectrofotométricamente que el 2,3-difenil-3-oxopropanonitrilo y otros compuestos relacionados enolizaban en mayor proporción en solventes polares que en no-polares. La baja enolización en solventes no polares fue atribuida a la baja solubilidad de la forma hidroxílica en dichos solventes de acuerdo con la ecuación de van't Hoff-Dimroth: $K = G \cdot (S_E/S_K)$ donde G es una constante independiente del solvente S_E y S_K son las solubilidades de la forma enólica y ceto respectivamente en el solvente considerado.

En la serie de β -cetonitrilos estudiados, podemos observar, como se desprende de la *tabla 3.1.1.6*, que en el solvente más polar (DMSO- d_6) CM_1 está prácticamente enolizado, luego viene CM_3 y por último CM_4 de acuerdo con el incremento de la parte no polar de la molécula, por lo que se infiere que el efecto de la solubilidad podría estar jugando un papel importante. En el caso del solvente menos polar ($CDCl_3$) la fracción enol es mayor en CM_3 , CM_1 , CM_2 y CM_4 están ubicados un orden de magnitud más abajo, esto podría pensarse en una estabilización electrónica por extensión de la conjugación sin un efecto de solvatación desestabilizante que aportaría el grupo metilo en CM_4 que lo debería llevar a última posición. En solventes de polaridad intermedia, como es el caso del ACN- d_3 y la mezcla $CDCl_3$ -DMSO- d_6 95:5, el comportamiento es variable, dependiendo de la sustitución. En líneas generales, se puede observar que en ACN- d_3 (mayor polaridad que el $CDCl_3$) el contenido enólico aumenta respecto a $CDCl_3$ en mayor medida de lo que lo hace la mezcla $CDCl_3$ -DMSO- d_6 95:5.

Para CM_4 , el compuesto que se ha estudiado en mas solventes, se puede ver que el contenido enólico aumento con el contenido de la polaridad del solvente de estudio.

Es notable el cambio en el corrimiento químico de las señales en el espectro (en el mismo compuesto con diferentes solventes), principalmente la del protón que se intercambia en el tautomerismo. Dicho cambio podría atribuirse a las diferentes interacciones del compuesto con el solvente. En la *tabla3.1.1.7* se muestran los valores de los desplazamientos químicos de las señales asignadas a los H tautoméricos (H_a y H_h) para el compuesto CM_4 en los solventes seleccionados.

Solvente	δ_{Ha}	δ_{Hh}
Tolueno	3,71	-
CDCl ₃	3,45	2,85
THF	3,73	2,42
ACN-d ₃	3,51	3,12
DMSO-d ₆	3,45	3,06

Tabla3.1.1.7. Valores de los desplazamientos químicos de las señales asignadas a los H tautoméricos (H_a y H_h) para el compuesto CM₄ en los solventes seleccionados.

CONCLUSIONES PARCIALES PARTE I

En fase Gaseosa mediante CG-EM:

✚ Los resultados obtenidos sugieren que, de los tautómeros posibles de plantear teóricamente, los evidenciados en fase gaseosa son nitrilo y cetenimina para los monómeros HM y ceto-nitrilo, ceto-cetenimina y enol-nitrilo para CM;

✚ Para los compuestos HM, en todos los casos el tautómero más estable es el nitrilo. Solamente en el caso de HM₅ se observa un marcado efecto del sustituyente; lo que puede atribuirse a la gran estabilización que otorga la presencia de un grupo aromático. Por otro lado, el equilibrio se encuentra afectado por el cambio de la temperatura, que permitió establecer funciones termodinámicas asociadas a dichos equilibrios. Las tendencias observadas indican una gran preferencia por la forma nitrilo;

✚ Para los compuestos CM:

✓ El equilibrio predominante es el cetonitrilo-enolnitrilo, el que se encuentra fuertemente influenciado por el sustituyente (efectos electrónicos y estéricos). Para este equilibrio también se calcularon funciones termodinámicas, observándose un desplazamiento importante hacia la forma ceto; exceptuándose CM₅, donde puede apreciarse un abrupto cambio de estabilidad de modo que el equilibrio está preferentemente desplazado a la forma enólica. Esto se podría adjudicar a la gran estabilización aportada por la introducción de un anillo aromático;

✓ Al considerar el equilibrio cetonitrilo-cetocetenimino en los compuestos CM, se observa que se encuentra más favorecido en el caso de los HM. El cambio de la función hidroxilo a la función carbonilo sería la responsable de este cambio. De la misma manera que en los compuestos HM, no se evidencian cambios por efectos del sustituyente, exceptuando CM₅. Por otro lado, al igual que en el caso HM el equilibrio es afectado por la temperatura, lo que permitió establecer las funciones termodinámicas correspondientes. Se puede inferir en base a dichas funciones un importante desplazamiento del equilibrio hacia la forma nitrilo;

Se observa una caeptable correlación entre los resultados de los parámetros entálpicos asociados al equilibrio tautomérico con cálculos DTF-B3LYP no así con cálculos Single Point-MP2; lo que significa un aporte adicional al estudio estructural.

En fase sólida mediante espectroscopia vibracional infrarroja fue posible evaluar el equilibrio cetonitrilo-enolnitrilo en los compuestos CM seleccionados. Se observó un orden de estabilidad estrechamente relacionado con el efecto del sustituyente.

En solución mediante ¹H-RMN:

✚ Solo el equilibrio ceto-enol, exhibido por los compuestos CM, es evidenciable mediante esta metodología;

✚ En todos los casos, se denota un marcado efecto de sustituyente, íntimamente relacionado con factores estéricos, electrónicos, de solvatación e interacciones con el solvente;

✚ Utilizando CDCl₃ como solvente de análisis, en todos los casos el equilibrio está ampliamente desplazado a la forma ceto, conforme a la baja polaridad del solvente. El cambio hacia el uso de solventes de mayor polaridad, se ve traducido en un desplazamiento hacia las formas enólicas, el que también se encuentra afectado por la sustitución y estructura de los diferentes monómeros.

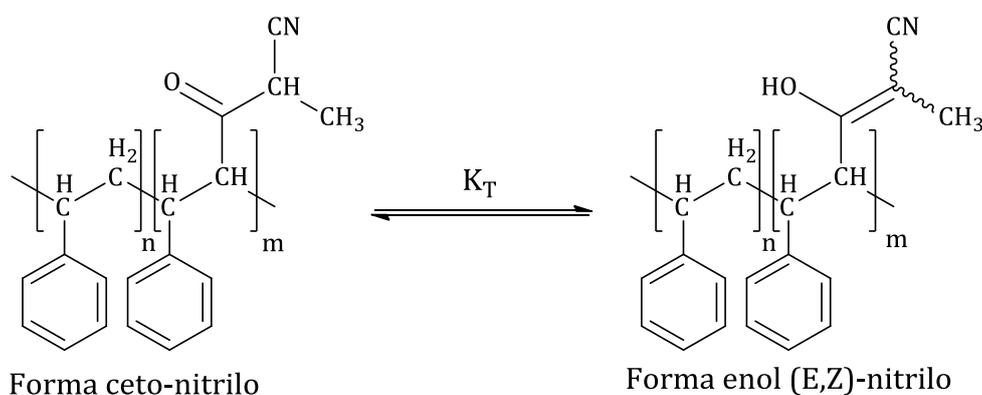
3.2. Caracterización y Propiedades de los copolímeros obtenidos.

En el siguiente apartado se describen los resultados de las síntesis, caracterización y propiedades evaluadas de los copolímeros obtenidos. De ahora en más, los copolímeros serán llamados con el acrónimo CoStMOP, Co (copolímero), St (estireno), MOP (metil-oxo-pentenitrilo, CM₄).

3.2.1. Resultados de las síntesis.

La copolimerización radical, empleando condiciones térmicas convencionales y empleando energía de microondas de MOP con estireno, resultó en nuevos materiales poliméricos.

El *esquema 3.2.1.1* representa el nuevo copolímero, así como también el equilibrio tautomérico existente en él.



Esquema 3.2.1.1. Nuevo copolímero sintetizado y el equilibrio tautomérico existente en el

En la *tabla 3.2.1.1* se muestran los resultados de las síntesis de los copolímeros objetivo. Se presentan los diferentes CoStMOP de acuerdo a las fracciones molares de MOP en la mezcla inicial y en los copolímeros (f_{MOP} y F_{MOP} respectivamente). F_{MOP} se determinó por ¹H-RMN y se explicará en detalle en el apartado correspondiente. También se presentan los datos de conversiones, los pesos moleculares promedio en peso (M_w) y los índices de polidispersidad ($PDI = M_w/M_n$) determinados por SEC. La *tabla 3.2.1.1.a* presenta los resultados correspondientes a la polimerización en condiciones de calentamiento térmico convencional y la *tabla 3.2.1.1.b* a la polimerización empleando energía de

microondas, para diferenciar los diferentes copolímeros se usó un asterisco para los obtenidos por condiciones de microondas. En el caso de calentamiento térmico convencional, también se realizaron reacciones en solución, *tabla 3.2.1.1.a*.

CoStMOP	Solvente	f_{MOP}^a	F_{MOP}^a	Conversión (%)	M_w^b (g/mol)	PDI^b
1	-	0,20	0,17	34,3	82.400	1,99
2	-	0,50	0,38	22,1	52.500	1,88
3	-	0,67	0,52	16,5	32.600	1,80
4	-	0,75	0,62	14,5	33.200	2,07
5	-	0,90	0,77	18,7	23.300	1,70
6	Tolueno	0,90	0,85	5,7	9.100	1,54
7	CHCl ₃	0,90	0,75	5,8	9.050	1,59
8	THF	0,90	0,87	11,9	19.300	1,65
9	ACN	0,90	0,65	2,71	8.700	1,48
10	-	1,00	1,0	1,05	1.900	1,30

Tabla 3.2.1.1.a. Resultados de las polimerizaciones en condiciones de calentamiento térmico convencional.

Condiciones de reacción: [AIBN] = 0.25 % p/p, 60 °C, 24 horas.

^a f_{MOP} y F_{MOP} son las fracciones molares de MOP en la mezcla inicial y en el copolímeros respectivamente.

^b Peso molecular promedio en peso (M_w) y índice de polidispersidad (PDI) determinados por SEC. PDI corresponde a la relación M_w/M_n .

CoStMOP	f_{MOP}^a	F_{MOP}^a	T final (°C) ^c	Conversión (%)	M_w^b (g/mol)	PDI^b
1*	0,25	0,21	75	29,8	49.550	2,20
2*	0,35	0,25	80	9,6	30.200	1,78
3*	0,50	0,35	65	8,8	28.700	1,79
4*	0,70	0,42	72	5,3	9.750	1,58

Tabla 3.2.1.1.b. Resultados de las polimerizaciones en condiciones de microondas

Condiciones de reacción: [AIBN] = 0.25 % p/p, 140 watt, 15 minutos.

^{a, b} Idem *tabla 3.2.1.1.a*

^c T final equivale a la temperatura de la mezcla de reacción al salir del microondas medida por contacto

En ambas tablas, se puede ver que la conversión de reacción y el M_w son función del contenido de MOP. El aumento en el contenido de este comonomero produce una disminución en la conversión y el M_w , lo que sugiere una menor reactividad de MOP respecto a St. Un comportamiento similar se observó para la copolimerización de sistemas 1,2-disustituídos.²¹³⁻²¹⁴

El homopolímero de MOP (PMOP), se ha obtenido en muy baja conversión mediante condiciones de calentamiento térmico convencional (CoStMOP₁₀). Mediante polimerización empleando energía de microondas directamente no se obtuvo producto, la mezcla de reacción al retirarla del microondas estaba oscura. Por lo que se piensa que bajo estas condiciones el monómero poco reactivo a la homopolimerización sufrió descomposición. En la *tabla 3.2.1.2* se presentan las relaciones entre la conversión y el tiempo de reacción para las reacciones realizadas mediante los dos métodos de calentamiento.

CoStMOP	f_{MOP}^a	F_{MOP}^a	Conv. (%) / t (min)	Relación microondas/masa
1	0,20	0,17	0,024	82,8
1*	0,25	0,21	1,987	
2	0,50	0,38	0,015	39,13
3*	0,50	0,35	0,587	
3	0,67	0,52	0,011	32,09
4*	0,70	0,42	0,353	

Tabla 3.2.1.2. Comparación entre las relaciones de conversión/tiempo de las polimerizaciones en condiciones de calentamiento térmico convencional y empleando energía de microondas.

Comparativamente, para los casos de usar composiciones comonoméricas semejantes, las reacciones realizadas empleando energía de microondas son más eficientes, por tener en todos los casos mayor relación entre la conversión y el tiempo de reacción como se observa en la *tabla 3.2.1.2*. La última columna vuelve a evidenciar la menor reactividad de MOP respecto a St debido a la disminución en la relación microondas/masa conforme aumenta el contenido de MOP en la mezcla de reacción.

Como puede observarse en la *tabla 3.2.1.1.a*. En los casos de las reacciones llevadas a cabo en masa (CoStMOP₁ a CoStMOP₅) el valor de PDI es cercano a 2, lo que sugiere que

la desproporción es el mecanismo que predomina en la etapa de destrucción del crecimiento radical, esta predicción fue corroborada a través de los espectros de RMN bidimensional (apartado 3.2.2.2). En los casos de las reacciones llevadas a cabo en solución (CoStMOP₆ a CoStMOP₉) los valores de PDI son cercanos a 1,5, lo que sugiere en este caso que la combinación es el mecanismo de terminación de la polimerización.

3.2.2. Caracterización e identificación espectrométrica de los copolímeros.

3.2.2.1. Espectroscopia vibracional IR y Raman

La figura 3.2.2.1.1 muestra el espectro IR de un copolímero seleccionado, CoStMOP₅.

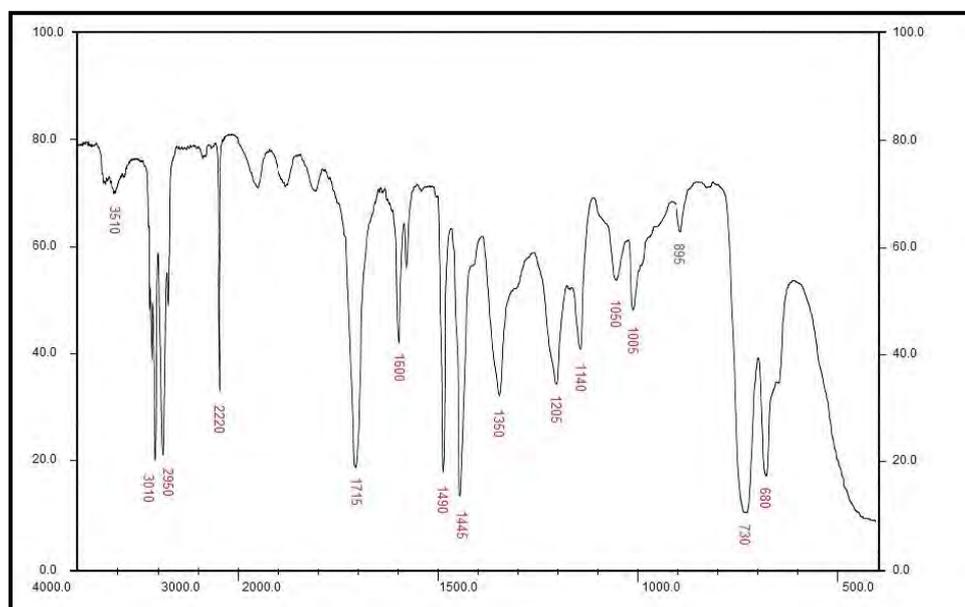


Figura 3.2.2.1. Espectro IR de CoStMOP₅

Las principales bandas y asignaciones encontradas en los espectros son (cm⁻¹): 3080 y 3010 (ν_{C-H} aromáticos); 2984 y 2950 (ν_{C-H} alifáticos); 2220 (ν_{CN} nitrilo) 1715 ($\nu_{C=O}$ carbonilo); 1600 y 1490 ($\nu_{C=C}$ aromáticos); 1445 (δ_{CH_2} alifáticos) 1350 (δ_{CH_3} alifáticos); 730 y 680 (δ_{CH} aromático monosustituido). No se observa la banda característica de los dobles enlaces pertenecientes a los monómeros ($\nu_{C=C} = 1620-1640$). Para el resto de los

copolímeros, tanto los obtenidos en condiciones de calentamiento térmico (CoStMOP) como los obtenidos mediante energía de microondas (CoStMOP*), los espectros IR muestran las mismas bandas características.

En la *figura 3.2.2.1.2* se exponen los espectros Raman de tres copolímeros seleccionados (CoStMOP₁, CoStMOP₂ y CoStMOP₄) y del PS.

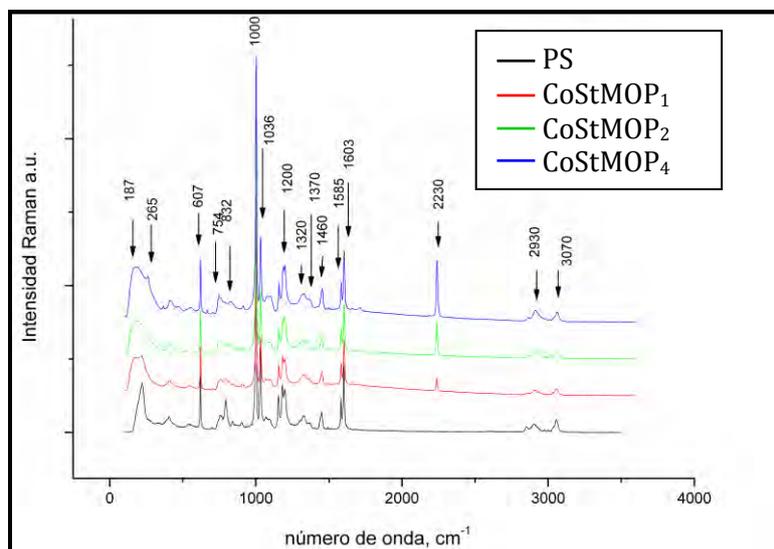


Figura 3.2.2.2. Espectros Raman de CoStMOP₁, CoStMOP₂, CoStMOP₄ y del PS

Las principales bandas y asignaciones encontradas en los espectros son (cm⁻¹): 2960, 2930, 2890 (ν_{C-H} alifáticos); 2220 (ν_{CN} nitrilo); 1715 ($\nu_{C=O}$ carbonilo); 1603 y 1585 ($\nu_{C=C}$ aromáticos); 1460 (δ_{CH_2} alifáticos); 1370 (δ_{CH} α al carbonilo) 1320 (δ_{CH_3} alifáticos); 1036 (δ_{CH} alifáticos en el plano); 1000 (δ_{CH} alifáticos fuera del plano) 754 y 607 (δ_{CH} aromático monosustituido). No se observa la banda característica de los dobles enlaces pertenecientes a los monómeros ($\nu_{C=C} = 1620-1640$).

Se pueden observar las diferencias entre las bandas de absorción entre una y otra técnica. La espectroscopia IR estima las señales de los grupos funcionales mientras que la microscopia Raman las desestima para estimar mayormente las señales que corresponden a las cadenas carbonadas. Es así, que esta técnica da mucha información sobre las cadenas de polímeros. La señal del carbonilo a 1715 vista en IR prácticamente no se ve en Raman, solo una pequeña señal en CoStMOP₄.

Estudio del tautomerismo mediante IR en solución

A diferencia del monómeros, en los CoStMOP en fase sólida no se vio evidencia de tautomerismo mediante IR. Por este motivo, se realizaron medidas de IR en solución en solventes de polaridad diferenciada. Se realizaron las medidas sobre CoStMOP₂ ($F_{MOP} = 0,38$) en ACN y CHCl₃, la *figura 3.2.2.3* muestra los espectros IR entre 4000 - 500 cm⁻¹ con selección de las zonas de interés en donde el solvente no interfiere.

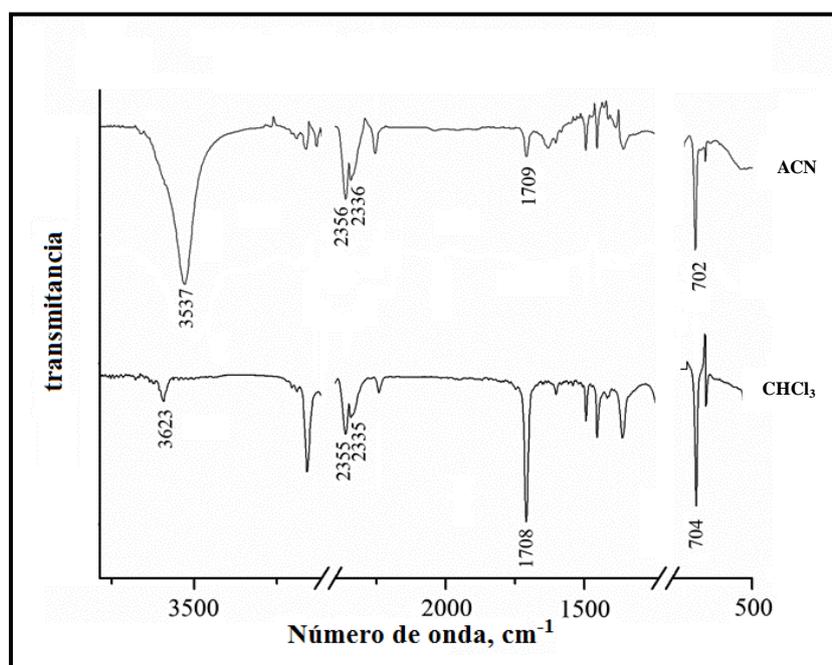


Figura 3.2.2.3. Espectros IR de CoStMOP₂ en ACN y CHCl₃

Ambos espectros muestran una banda asignada al estiramiento O-H en 3623 y 3537 cm⁻¹ en CHCl₃ y ACN respectivamente. Se puede ver la mayor intensidad de la banda mencionada en el último solvente sumado al desplazamiento a menor número de onda, indicando la presencia de enlaces de hidrógeno. Por otro lado, las bandas a 2355 y 2335 cm⁻¹ se asignaron a los grupos nitrilos presentes en la forma saturada (forma ceto) y la forma α,β - no saturada (forma enólica) respectivamente, como se observó en el caso de los monómeros, *figura 3.1.1.4.b*, **sección 3.1.1.4**. La frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo fue evidenciada a 1708 y 1709 cm⁻¹ en CHCl₃ and ACN respectivamente, mostrando un decaimiento de la intensidad en el último solvente a expensas de la menor proporción de la forma ceto en este último solvente. En el modo absorbancia, se han calculado las relaciones de las integraciones de las señales correspondientes a las

bandas del grupo carbonilo (C=O) y el grupo hidroxilo (O-H) respecto a las bandas a 704 and 702 cm^{-1} correspondientes a la deformación fuera del plano C-H aromático presentes en la estructura del polímero tomada como referencia. La *tabla 3.2.2.1* muestra los valores de las relaciones mencionadas, en la que se evidencian las diferencias entre ambos solventes de análisis.

Solvente	Abs CO	Abs OH	enol
	Abs CH	Abs CH	ceto
CHCl ₃	1,47	0,37	0,25
ACN	0,40	17,88	44,60

Tabla 3.2.2.1. Valores de las relaciones de abundancia de los picos asignados a la forma ceto y enol en CoStMOP₂.

Se puede observar la mayor proporción de la forma enólica en ACN respecto a CHCl₃. También mediante esta técnica se puede evidenciar la formación de puentes de hidrógeno debido al corrimiento de la banda del OH a menor número de onda. Mediante estudios de RMN se seguirá evidenciando el tautomerismo en solución de estos nuevos materiales poliméricos como se detalla a continuación.

3.2.2.2. Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.

Los copolímeros sintetizados fueron sometidos a varios estudios por Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear. Se registraron los espectros ¹H-RMN, ¹³C-RMN, HSQC y HMBC.

La *figura 3.2.2.1.1* muestra el espectro ¹H-RMN en ACN-d₃ de CoStMOP₃ ($F_{MOP} = 0,52$) con las asignaciones correspondientes.

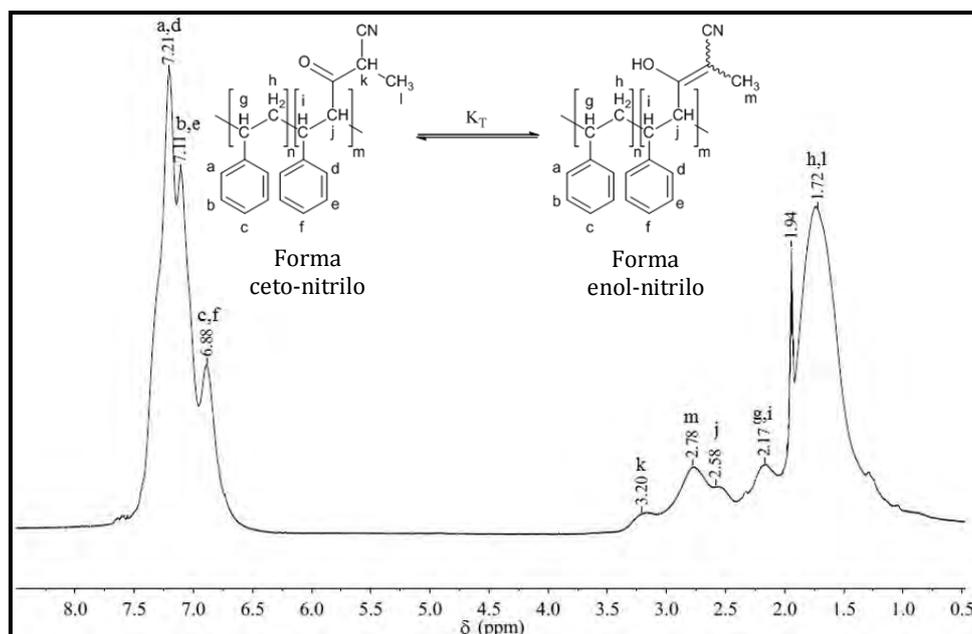


Figura 3.2.2.1.1. Espectro ^1H -RMN en ACN-d_3 de CoStMOP_3 ($F_{\text{MOP}} = 0,52$)

Para realizar las asignaciones se utilizaron los espectros de correlación heteronuclear inversa *HSQC-DEPT* y *HMBC-DEPT*, la primer técnica permitió establecer que H está unido a que C y mediante la segunda metodología, se definieron proximidades de protones al grupo carbonilo.

Los espectros *HSQC-DEPT* y *HMBC-DEPT* en ACN-d_3 de CoStMOP_3 ($F_{\text{MOP}} = 0,52$) se muestran en las figuras 3.2.2.1.2 y 3.2.2.1.3 con las asignaciones correspondientes.

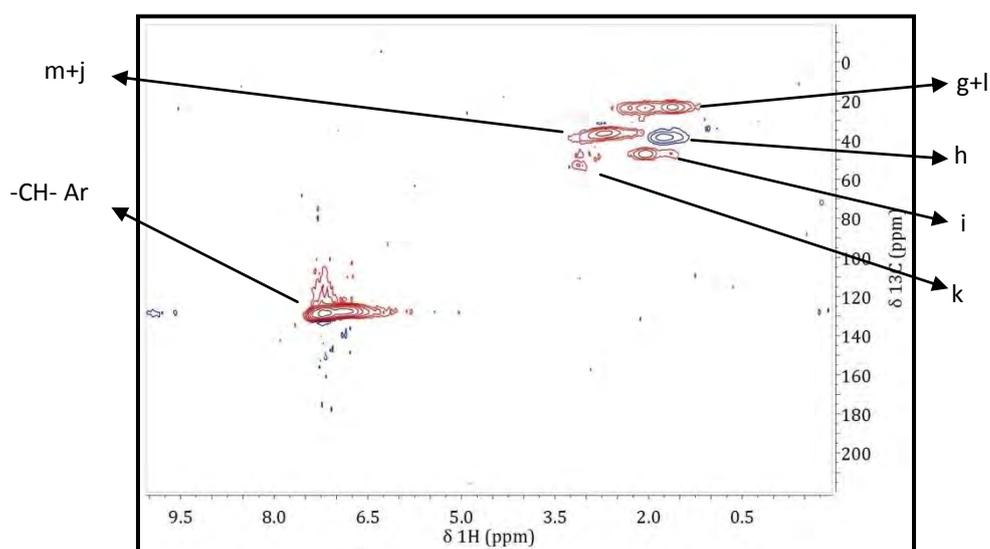


Figura 3.2.2.1.2. Espectro HSQC-DEPT en ACN-d_3 de CoStMOP_3 ($F_{\text{MOP}} = 0,52$)

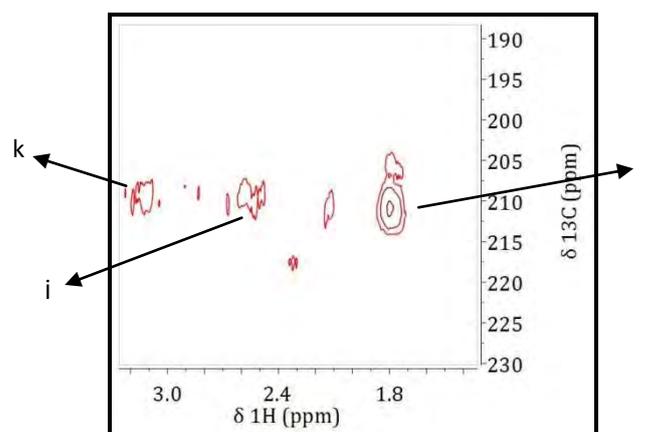


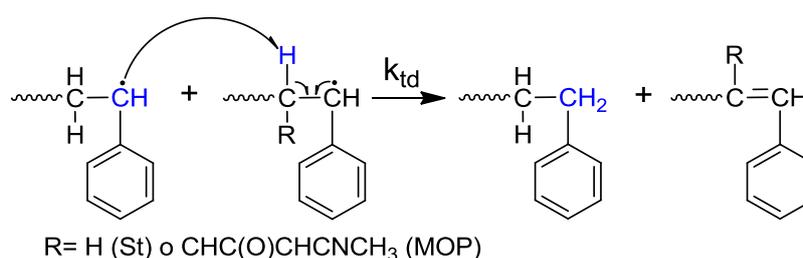
Figura 3.2.2.1.3. Espectro HMBC-DEPT en ACN-d₃ de CoStMOP₃ ($F_{MOP} = 0,52$)

La técnica *DEPT* (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) permitió diferenciar entre señales positivas y negativas en coherencia magnética. Es así, que las señales en rojo corresponden a la polarización positiva generada por los metilos o metinos (-CH₃ y -CH- respectivamente) y las señales en azul son originadas por la polarización negativa de los metilenos (-CH₂-). En el espectro *HSQC* se pudieron hacer asignaciones de los diferentes acoplamientos a J^1 (a través de un enlace carbono-hidrogeno) y a continuación se discuten las diferentes correlaciones. Primeramente, las señales de los -CH- aromáticos (CH_a-CH_f) se ven en la zona a $\delta_H=6,5-7,5$ ppm para hidrogeno (eje X) y en la zona a $\delta_C=120-130$ ppm para carbono (eje Y). Luego la señal a $\delta_H=1,00-2,50$ ppm y $\delta_C=20-30$ ppm se asignó al metino del estireno (CH_g) superpuesta al metilo de MOP en la forma ceto (CH_{3,l}). La señal del metino α al carbonilo en la forma ceto y α al enol en la forma enólica de MOP (CH_j) aparece superpuesta a la señal del metilo α,β -no saturado de MOP en la forma enólica (CH_{3,m}) en la zona $\delta_H=2,00-3,25$ ppm y $\delta_C=30-40$ ppm. El otro metino presente en MOP, α al anillo aromático (CH_i), se asignó a la señal en $\delta_H=1,75-2,25$ ppm y $\delta_C=45-50$ ppm. La señal negativa de los metilenos del estireno (CH_{2,h}) se encuentran en la zona $\delta_H=1,50-2,00$ ppm y $\delta_C=35-45$ ppm y por último, la señal del metino de MOP de la forma ceto α al grupo ciano (CH_k) se asignó a la señal en $\delta_H=3,20-3,50$ ppm y $\delta_C=50-55$ ppm.

Los espectros *HMBC-DEPT* permitieron confirmar la posición de las señales próximas al grupo carbonilo. Es así que este experimento multipulsos a J^2 y J^3 dio información sobre los H correlacionados al C carbonílico a dos o tres enlaces de distancia. La señal del metino α al carbonilo en la forma ceto (CH_j) aparece en la zona $\delta_H=2,60$ ppm y $\delta_C=210$

ppm. La señal del otro metino de MOP de la forma ceto α al grupo ciano (CH_k) se asignó a la señal en $\delta_{\text{H}}=3,20$ ppm y $\delta_{\text{C}}=210$ ppm. Y el otro metino presente en MOP, α al anillo aromático (CH_i), se asignó a la señal en $\delta_{\text{H}}=1,75$ ppm y $\delta_{\text{C}}=210$ ppm.

El espectro *HSQC* editado en *DEPT* permitió también, reforzar la sugerencia realizada en el **apartado 3.2.1** (resultados de las síntesis), sobre el mecanismo de terminación de las reacciones de polimerización realizadas en masa. Como se expone en el capítulo 1, **sección 1.3.1** (Homopolimerización y Copolimerización), el mecanismo de terminación por desproporción origina la formación de un grupo bencilo terminal (*esquema 3.2.2.2*) cuyo metileno puede ser identificado mediante RMN.



Esquema 3.2.2.2. Mecanismo de terminación de la polimerización por desproporción. En azul se marca el metileno originado por este mecanismo de terminación. k_{td} representa la constante de velocidad asociada a este mecanismo.

La *figura 3.2.2.1.4* muestra la región de interés del espectro *HSQC* de la *figura 3.2.2.1.2*.

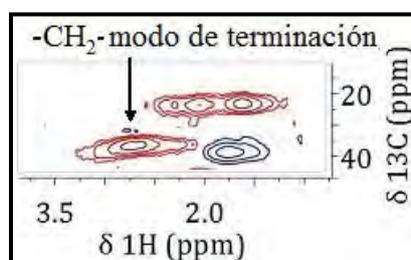


Figura 3.2.2.1.4. Región de interés del espectro *HSQC* de la *figura 3.2.2.1.2* utilizada para discutir el mecanismo de destrucción del macroradical en crecimiento.

La señal de muy baja intensidad, debido a la baja abundancia de los $-\text{CH}_2-$ respecto a las demás especies, que se asignó al metileno originado por el mecanismo de terminación antes mencionado está ubicada en la zona $\delta_{\text{H}}=2,75$ ppm y $\delta_{\text{C}}=35$ ppm. Esta señal se

ajusta mejor a los valores de tabla en el caso que la última unidad monomérica que contiene al metileno sea una unidad de St, debido a la zona de δ_c . En caso de que el metileno se encuentre en una unidad de MOP la señal δ_c se esperaría alrededor de 45 ppm. Esta señal un fue observada en el caso de las reacciones llevadas a cabo en solución, por lo que apoyarían a la postura de un mecanismo de terminación por combinación en estos casos (**Sección 3.2.1**).

Determinación de los parámetros de reactividad mediante $^1\text{H-RMN}$.

La composición de los copolímeros se estimó mediante la relación de las integraciones entre los picos alifáticos, $I(\text{Al})$ y aromáticos, $I(\text{Ar})$ en los espectros $^1\text{H-RMN}$, estando la señal aromática comprendida entre $\delta= 6,5$ y $\delta= 7,75$ ppm y la señal alifática entre $\delta= 1,0$ y $\delta= 3,5$ ppm. La ecuación 3.2.2.2.1 arrojó los diferentes valores de F mostrados en las *Tablas 3.2.1.1.a y b*.

$$F_{MOP} = \frac{5I(\text{Al})/I(\text{Ar}) - 3}{3} \quad (3.2.2.2.1)$$

Donde F_{MOP} representa la composición molar del monómero MOP en el copolímero.

La determinación de los parámetros de reactividad del par de monómeros estudiados permitió entender el comportamiento de copolimerización del sistema. Las curvas de composición comonomero-copolímero, correspondiente a los dos métodos de síntesis utilizados (térmico convencional y energía de microondas), se muestran en la *figura 3.2.2.1.4*, en la cual se representan F_{MOP} versus f_{MOP} .

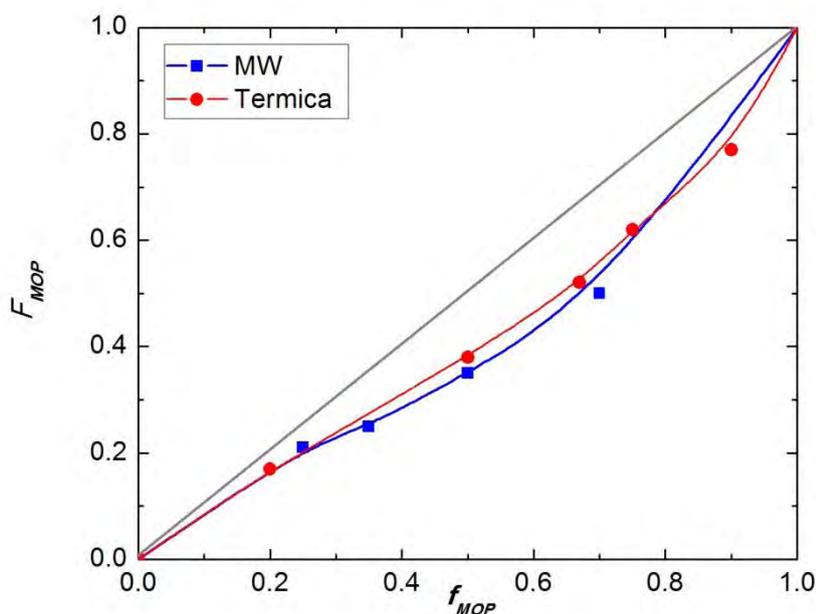


Figura 3.2.2.1.4. Curvas de composición del sistema copolimérico estudiado. A) Copolímeros obtenidos por calentamiento térmico convencional, B) Copolímeros obtenidos mediante energía de microondas.

La Figura muestra que la composición de MOP en el copolímero siempre es menor que en la mezcla de reacción, debido a que para cada fracción molar de MOP de la mezcla monomérica inicial (f_{MOP}) se obtienen copolímeros con menor fracción molar de MOP (F_{MOP}). Esto ya sea empleando calentamiento térmico convencional como irradiación por microondas.

El comportamiento de copolimerización se determinó a partir de la ecuación de Fineman-Ross²¹⁵. Una manera de cuantificar la reactividad del par de monómeros empleados, a bajas conversiones de reacción, ecuación 3.2.2.2.2.

$$\frac{f-1}{F} = -r_1 \times \frac{f}{F^2} + r_2 \quad (3.2.2.2.2)$$

Donde $f = f_2/f_1$ y $F = F_2/F_1$

De las regresiones obtenidas para cada método de calentamiento empleado se obtuvieron las relaciones de reactividad r_1 y r_2 (MOP y St, respectivamente), r_1 de la pendiente y r_2 de la ordenada al origen sobre cada curva de composición comonomero-copolímero y los resultados se presentan en la *tabla 3.2.2.2.1*:

Condición	r₁	r₂	r₁xr₂
Térmica	0,303 ± 0,015	0,943 ± 0,160	0,286
Microondas	0,206 ± 0,036	1,157 ± 0,105	0,238

Los valores obtenidos, con $r_1 < r_2$, muestran que el monomero MOP presenta una menor reactividad que el estireno, con preferencia a la copolimerización, respecto a la homopolimerización. El valor de r_1 disminuye bajo condiciones de microondas lo que sugiere un aumento en la reactividad del macroradical MOP hacia el monómero St en estas condiciones. Un comportamiento similar se ha observado en la copolimerización de fumarato de diisopropilo (otro monómero etilénico 1,2-disustituido) con acrilato de p-nitrobencilo.²¹⁶

El producto $r_1 r_2$, similar en ambas condiciones de polimerización, indica que el copolímero presenta una distribución al azar de unidades monoméricas con escasa tendencia a la alternación, contrariamente a lo que se ha observado en otros monómeros 1,2-disustituídos.^{213,217}

Estudio del tautomerismo en solución mediante ¹H-RMN.

Esta técnica ha permitido poner en evidencia el tautomerismo ceto-enólico en solución de los copolímeros obtenidos. Como se puede ver en la *figura 3.2.2.1.1* existe un pico en el espectro ¹H-RMN en ACN-d₃ de CoStMOP₃ ($F_{MOP} = 0,52$) que fue asignado a la forma enólica. Esta señal a $\delta = 2,78$ ppm, asignada al grupo metilo desprotegido (H_m), junto con la señal a $\delta = 3,20$ asignada al grupo metino alfa al carbonilo de la forma ceto (H_k), permitieron, mediante un análisis desconvolucional, estimar el valor de K_T de acuerdo a la ecuación 3.2.2.2.

$$K_T = \frac{I_{enol}/3}{I_{ceto}} \quad (3.2.2.2)$$

En esta ecuación, al igual que en el caso de los monómeros se divide el valor de la integración, por el número de H a los que integra. Por eso es que I_{enol} está dividido por 3, grupo metilo (H_m), e I_{ceto} está dividido por 1, grupo metino (H_k).

Se seleccionaron 3 copolímeros para realizar las determinaciones en dos solventes de marcadamente distinta polaridad, estos fueron CDCl_3 y ACN-d_3 . La posición de las señales de los H asociados al equilibrio tautomérico depende de la composición del copolímero así como del solvente utilizado. Este último fenómeno también observado en el caso de los monómeros. En la *tabla 3.2.2.2.2* se listan los valores de los diferentes δ , para los solventes seleccionados para tres polímeros, CoStMOP_2 ($F_{\text{MOP}}= 0,38$), CoStMOP_5 ($F_{\text{MOP}}= 0,77$), CoStMOP_{10} ($F_{\text{MOP}}= 1$); y para el monómero.

Compuesto	CDCl_3		ACN-d_3	
	$\delta_{\text{C-H}}$ (k) (ceto-nitrilo)	δ_{CH_3} (m) (enol-nitrilo)	$\delta_{\text{C-H}}$ (k) (ceto-nitrilo)	δ_{CH_3} (m) (enol-nitrilo)
MOP	3,45	2,85	3,52	3,12
2	3,30	2,86	3,33	2,95
5	3,12	2,78	3,20	2,85
10	2,99	2,63	3,17	2,81

Tabla 3.2.2.2.2. Desplazamientos químicos de las señales asignadas a las formas tautoméricas en los solventes seleccionados.

El cambio de CDCl_3 a ACN-d_3 desplaza las señales a mayores valores de δ como es dable esperar por el aumento en la desprotección de los protones involucrados. Esto es debido al aumento de la polaridad del solvente. Por otro lado, las señales se corren a campos más altos (menos valor de δ) a medida que aumenta el valor de F. Indicando una contribución de la proporción de unidades MOP en el valor de la frecuencia de resonancia de los protones seleccionados.

La *tabla 3.2.2.2.3* muestra los valores de las constantes (K_T) estimadas en los dos solventes utilizados para los compuestos seleccionados con anterioridad. También se listan los valores calculados de las fracciones enólicas en cada caso y las relaciones de las K_T en CDCl_3 y ACN-d_3 .

Compuesto	F_{MOP}	K_T (CDCl ₃)	x_{enol}^*	K_T (ACN)	x_{enol}^*	$\frac{K_T (ACN)}{K_T (CDCl_3)}$
MOP	-	0,08	0,074	1,00	0,500	12,500
2	0,38	0,44	0,305	4,00	0,800	9,091
5	0,77	0,71	0,415	3,66	0,785	2,950
10	1,00	0,88	0,468	2,16	0,683	0,776

Tabla 3.2.2.2.3. Constantes de equilibrio y fracciones enólicas de los compuestos seleccionados en los dos solventes de estudio.

*Fracción molar enólica

Se ve, que para cada compuesto, tanto la constante de equilibrio, como la fracción enólica, aumentan desde CDCl₃ a ACN-d₃. Esto indica, que el equilibrio, tanto para el monómero como para los polímeros, se desplaza hacia la forma enólica en el solvente más polar.

Como se observa en la tercera columna, en el caso de los polímeros, el valor de K_T en CDCl₃ aumenta conforme aumenta el valor de F. Mientras que en ACN (columna 5) el comportamiento es inverso. Por lo que la relación K_T (ACN)/ K_T (CDCl₃) permitió analizar el efecto de la estructura macromolecular en el equilibrio tautomérico. Esta relación, no es constante, y cuando F_{MOP} aumenta el valor de dicha relación disminuye. El efecto de la composición del copolímero (F) sobre el tautomerismo se puede adjudicar a las interacciones existentes entre unidades de MOP vecinas en comparación con interacciones del tipo polímero-solvente. Esta propuesta ha sido corroborada mediante estudios por viscosimetría en la **sección 3.2.4**. Un resultado similar fue encontrado por otros investigadores.²¹⁸

3.2.3. Estudio de la copolimerización en solución.

En relación a las reacciones llevadas a cabo en solución en condiciones de calentamiento térmico, se puede ver en *tabla 3.2.1.1.a.* (copolímeros 6 al 9) un interesante efecto del solvente tanto en las conversiones de reacción como en los valores de F_{MOP} . La mayor conversión se obtuvo en THF, mientras que la menor se observó en ACN, el solvente más polar. En forma similar, la fracción molar de MOP en el copolímero fue mayor en THF y tolueno que en ACN. Estos resultados sugieren que las diferentes estructuras de MOP y/o las diferentes interacciones monómero-solventes pueden influir en el comportamiento de copolimerización. Para explicar el efecto del solvente en el

comportamiento de la copolimerización, se utilizó una forma simplificada de la ecuación de Kamlet-Taft,²¹⁹ ecuación 3.2.3.1:

$$XYZ = XYZ_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (3.2.3.1)$$

Donde XYZ , es la propiedad a evaluar, XYZ_0 es la propiedad relacionada a un proceso estándar, π^* es el término de polaridad/polarizabilidad del solvente, α es la capacidad de donar hidrógeno para la formación de puentes de hidrógeno (HBD) y β es la capacidad de aceptar hidrógenos para formar puentes de hidrógeno (HBA). Los coeficientes para las interacciones individuales pueden ser determinados usando un análisis por correlación lineal múltiple. Los parámetros solvatocrómicos de los diferentes solventes, π^* , α y β , fueron tomados de la referencia 219.

En esta ecuación aplicada a las copolimerizaciones en solución, F_{MOP} fue la propiedad correlacionada en los solventes estudiados, Tol, CHCl_3 , THF y ACN. Debido a que dentro de los anteriores solventes ninguno posee capacidad donadora de H, el término que contiene a α no fue considerado. En la *figura 3.2.3* se muestra la regresión obtenida a partir de los valores de F_{MOP} experimentales (en forma de $\ln F_{MOP}$) y los parámetros solvatocrómicos de los solventes, obteniendo una buena correlación de acuerdo a la ecuación 3.2.3.2:

$$\ln F_{MOP} = 0.386 - 1.139\pi^* + 0.255\beta \quad (3.2.3.2)$$

$$n = 4 \quad r = 0.994 \quad SD = 0.007$$

Donde n es el número de solventes, r el coeficiente de correlación y SD la desviación estándar.

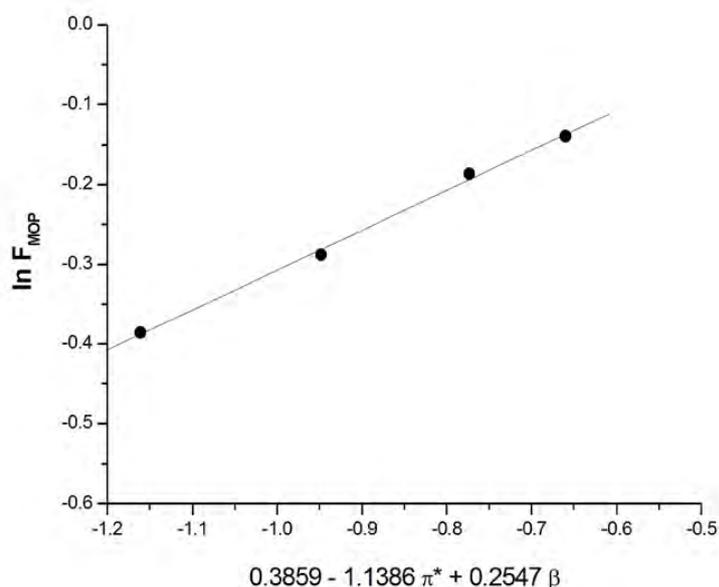


Figura 3.2.3. Dependencia del $\ln F_{MOP}$ con parámetros solvatocrómicos

La influencia del término que contiene π^* es más importante que el término que contiene β en F_{MOP} , lo que indica que las interacciones que prevalecen son las dipolo-dipolo entre el soluto y el solvente. El mayor valor de F_{MOP} en THF podría ser explicado considerando la mayor capacidad de aceptar hidrógenos para formar puentes de hidrógeno (HBA) y este resultado puede relacionarse directamente con el contenido de la forma enólica presente en el monómero en éste solvente.

En relación a la fracción de forma enólica (x_{enol}) y los valores de K_T para MOP en los cuatro solventes analizados (**sección 3.1.1.6**) se observa que ambos parámetros aumentan con el aumento de la polaridad del solvente, lo que indica una mayor estabilización del tautómero enólico en solventes más polares. También se observa una relación con los valores de F_{MOP} . Cuando x_{enol} aumenta, F_{MOP} disminuye, lo que sugiere que la forma tautomérica enólica exhibe menor reactividad que la forma ceto. Un valor excepcionalmente alto de F_{MOP} fue observado en THF, el cual fue atribuido a la más alta capacidad de este solvente para estabilizar la forma tautomérica enólica a través de interacciones por puente de hidrógeno.

3.2.4. Propiedades viscosimétricas de los nuevos materiales. Influencia del equilibrio tautomérico.

Con el objetivo de estudiar conformacionalmente al sistema polimérico en estudio se realizaron medidas viscosimétricas, como se explica a posteriori.

Las medidas de la viscosidad intrínseca permitieron evaluar una propiedad directa de los nuevos materiales obtenidos y ver el efecto de esta propiedad en diferentes solventes. Se seleccionó el copolímero CoStMOP₂ ($F_{MOP}=0,38$) para realizar estos estudios. Los solventes de medida fueron CHCl₃ y ACN y la *figura 3.2.4* presenta la variación de los valores de η_{sp}/c y $\ln(\eta_r)/c$ en función de la concentración en los dos solventes estudiados.

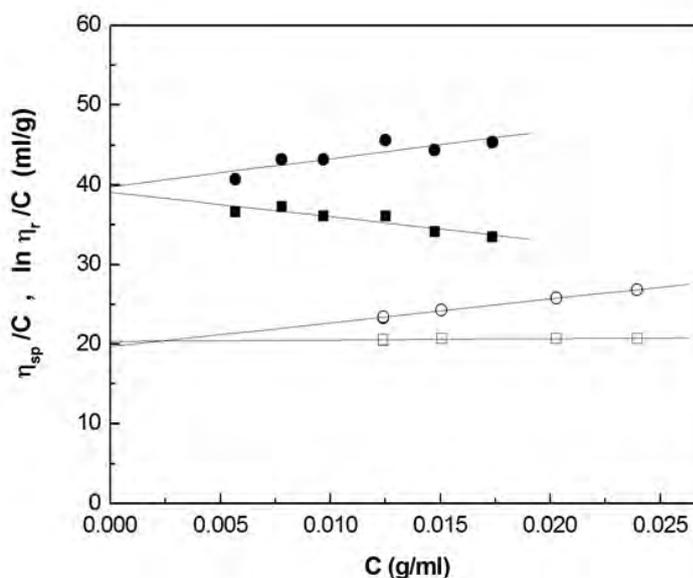


Figura 3.2.4. Viscosidad de CoStMOP₂, $F_{MOP}=0,38$, como función de la concentración a 25°C
Cloroformo: (●) η_{sp}/c , (■) $\ln(\eta_r)/c$; acetonitrilo: (○) η_{sp}/c , (□) $\ln(\eta_r)/c$.

Se puede observar que para el rango de concentraciones utilizado, $5 < C < 25$ mg/ml, el comportamiento es lineal. Con el gráfico anterior es posible determinar la viscosidad intrínseca, $[\eta]$ mediante el método de la doble extrapolación, introducido por Huggins and Kramer, a partir de las ecuaciones 3.2.4.1 y 3.2.4.2:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (3.2.4.1)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + k_K [\eta]^2 C \quad (3.2.4.2)$$

En estas ecuaciones η_{sp} es la viscosidad específica, η_r es la viscosidad relativa, k_H y k_K son los coeficientes de Huggins y Kramer, respectivamente. $[\eta]$ se estimó como el promedio de las dos extrapolaciones a concentración 0 en cada solvente y los resultados se muestran en la *tabla 3.2.4*.

Solvente	$[\eta]$, ml/g	R_h , nm	k_H	k_K	$k_H - k_K$
CHCl ₃	39,4 ± 0.5	6,9	0,22	-0,20	0,42
ACN	20,0 ± 0.5	5,5	0,77	0,04	0,73

Tabla 3.2.4. Viscosidad intrínseca, radio hidrodinámico, constantes de Huggins and Kramer para CoStMOP₂ ($F_{MOP}=0,38$).

Se puede apreciar que $[\eta]$ es casi el doble en CHCl₃ que en ACN, lo que indica que las cadenas de polímero adquieren una conformación mas expandida en el primer solvente. A partir del valor de $[\eta]$ es posible calcular el radio hidrodinámico, R_h , asumiendo que el ovillo de polímero se comporta como una esfera rígida con un radio equivalente estimado a partir de la siguiente expresión (ecuación 3.2.4.3):²²⁰

$$R_h = \left(\frac{3}{10\pi N_A} \right)^{1/3} ([\eta] M_w)^{1/3} \quad (3.2.4.3)$$

Los valores de R_h (*tabla 3.2.4*) confirman que las cadenas del ovillo polimérico se encuentran más expandidas en el solvente menos polar, CHCl₃. Por otro lado, el valor 0.22 para el coeficiente de Huggins (k_H) en CHCl₃ sugiere que éste es un buen solvente para el copolímero en estudio, en el cual las interacciones polímero-solvente son las que prevalecen. Por otro lado, el valor de $k_H= 0,77$ obtenido para ACN sugiere la posibilidad de interacciones intracatenarias, como se vio en otros sistemas.²²¹⁻²²² Debido a que las medidas de viscosidad se realizaron en el régimen diluido, $0,3 < \eta_{sp} < 0,7$ y C está por debajo de la concentración crítica de solapamiento de cadenas ($C^* = 60$ mg/ml in ACN), las interacciones intracatenarias son más probables. El menor valor de R_h en ACN podría

deberse a enlaces de hidrógeno entre grupos OH de la forma tautomérica enol de MOP con una unidad C=O de la forma tautomérica ceto de otra unidad de MOP en la misma cadena.

3.2.5. Caracterización térmica de los copolímeros obtenidos.

Las propiedades térmicas de un material son muy importantes cuando se piensa en éste para posibles aplicaciones. Las dos propiedades térmicas más estudiadas en los materiales poliméricos son la temperatura de transición vítrea (T_g) y los perfiles de descomposición termogravimétricos. La primera propiedad se obtuvo por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en atmósfera inerte y los perfiles de descomposición se obtuvieron por análisis tergravimétrico (TGA) en atmósfera inerte y oxidante (en presencia de oxígeno). A continuación se detallan los resultados obtenidos mediante los estudios mencionados.

3.2.5.1. Calorimetría diferencial de barrido

La *figura 3.2.5.1* muestra los comportamientos observados para tres copolímeros seleccionados, CoStMOP₁ ($F_{MOP} = 0,17$), CoStMOP₂ ($F_{MOP} = 0,38$) y CoStMOP₄ ($F_{MOP} = 0,62$). Las curvas registradas son en modo calentamiento.

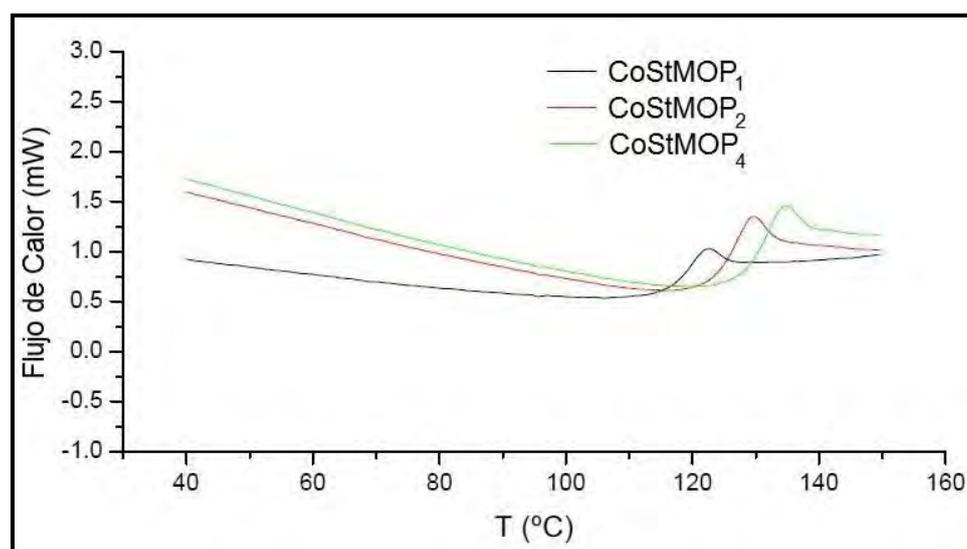


Figura 3.2.5.1. Curvas observadas en experimento de Calorimetría diferencial de barrido para tres copolímeros seleccionados, CoStMOP₁ ($F_{MOP} = 0,17$), CoStMOP₂ ($F_{MOP} = 0,38$) y CoStMOP₄ ($F_{MOP} = 0,62$)

Las curvas muestran un comportamiento similar en los tres copolímeros estudiado. Es así que a temperaturas bajas, los copolímeros se encuentran en su estado vítreo, en el que los movimientos moleculares (saltos conformacionales) están “congelados”. La variación de flujo de calor con la temperatura tiene una respuesta lineal hasta llegar a la transición vítrea, donde comienzan ya a tener lugar movimientos de la cadena del polímero, aumenta el volumen libre, haciéndose el material más blando. La capacidad calorífica de éste estado es diferente del correspondiente al estado vítreo, teniendo lugar un salto en C_p a la temperatura de transición vítrea, T_g . Desde un punto de vista termodinámico, la transición vítrea, se considera una transición de segundo orden, por tanto, no lleva asociado ningún cambio de fase (transición isofásica).

La *tabla 3.2.5.1* muestra los valores de T_g para los copolímeros estudiados. El comportamiento observado evidencia una distribución aleatoria de las unidades monoméricas en las cadenas de los copolímeros, tal como se vio por $^1\text{H-RMN}$. Esto es así ya que se ve un solo cambio de pendiente en las curvas de DSC. En el presente estudio, no se determinó el valor de T_g del homopolímero de MOP, pero se estimó mediante la ecuación semiempírica de Fox. Ecuación 3.2.5.1:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{St}}{T_{gPS}} + \frac{w_{MOP}}{T_{gPMOP}} \quad (3.2.5.1)$$

T_g es el valor de la temperatura de transición vítrea obtenido experimentalmente para cada copolímero (CoStMOP_1 , CoStMOP_2 y CoStMOP_4). T_{gPS} y T_{gPMOP} corresponden a los valores para cada homopolímero y w_{St} y w_{MOP} son las fracciones en peso de cada monómero en el copolímeros. En la *tabla 3.2.5.1* también se muestran los valores calculados para T_{gMOP} en los tres casos. El valor obtenido para T_{gPS} en las mismas condiciones experimentales fue 109°C . Las determinaciones de las T_g se realizaron por triplicado con el programa del equipo a modo de promediar los valores y estimar un error en la determinación.

$T_{gPS} (^{\circ}C)$	$T_{gCoStMOP} (^{\circ}C)$	T_{gPMOP} calculado ($^{\circ}C$)	T_{gPMOP} teórica ($^{\circ}C$) promedio
	116±1 (1)*	143(1)*	
109±2	123±2 (2)*	140(2)*	140±3
	128±1 (4)*	136(4)*	

Tabla 3.2.5.1. Valores experimentales de las Tg de los copolímeros estudiados y valor calculado para el PMOP. *Entre paréntesis se indica el copolímero al que corresponde el valor reportado

El valor empírico calculado de T_{gPMOP} es concordante con su estructura química. Las interacciones estéricas entre los grupos funcionales de las unidades de MOP, podrían aumentar la rigidez de la cadena, respecto al PS. El valor de Tg aumenta desde el valor del PS hasta PMOP conforme aumenta el contenido de MOP en el material.

No se observaron picos de fusión, ni de cristalización en las curvas de DSC, lo cual sugiere que estos copolímeros no presentan zonas cristalinas.

3.2.5.2. Análisis termogravimétrico

Los perfiles de descomposición de tres copolímeros seleccionados, CoStMOP₁ ($F_{MOP} = 0,17$), CoStMOP₂ ($F_{MOP} = 0,38$) y CoStMOP₄ ($F_{MOP} = 0,62$), se muestran en la *figura 3.2.5.2.1* en atmósfera inerte, en presencia de N₂ y en la *figura 3.2.5.2.2* en atmósfera oxidante, en presencia de aire. Luego la *tabla 3.2.5.2* presenta los valores de temperaturas iniciales de degradación medidos como los “onset point” (explicado en la **sección 2.1.4**) para las dos condiciones de degradación utilizadas. En atmósfera inerte se vio una sola caída degradativa, mientras que en atmósfera oxidante se vieron dos caídas degradativas. Experiencias realizadas con PS mostraron solo una caída en ambas atmósferas. En la *tabla 3.2.5.2* también se da el valor del “onset point” para PS medido en las mismas condiciones.

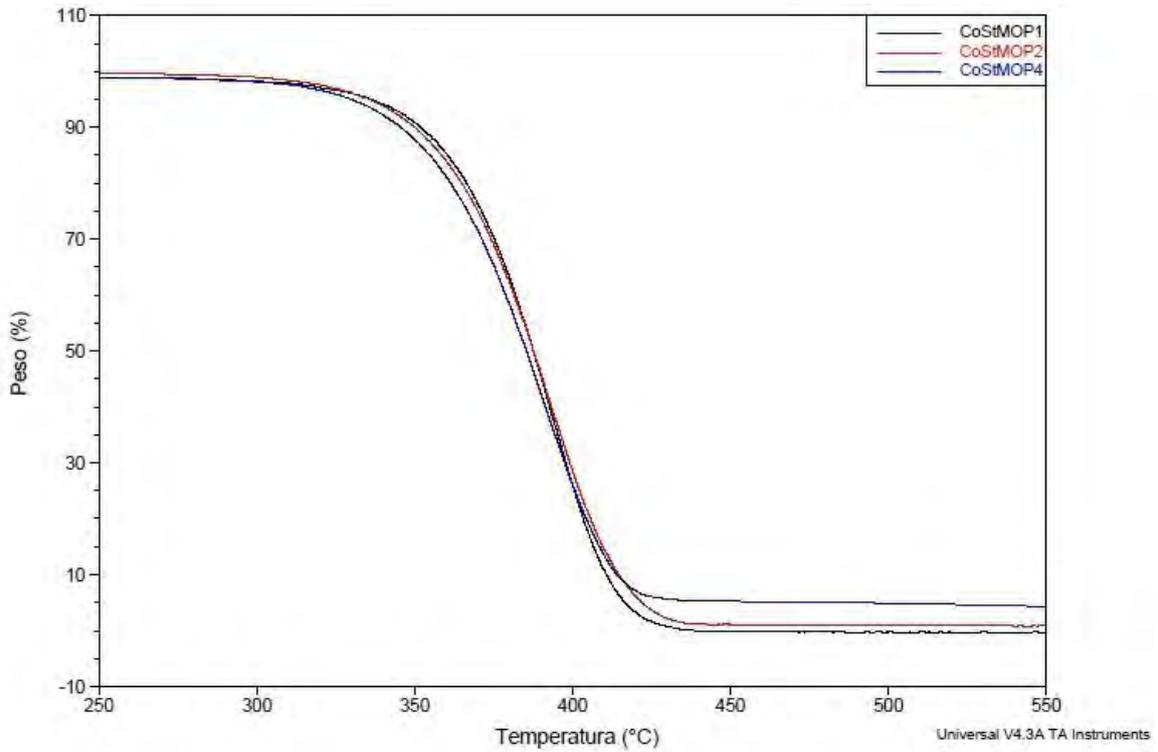


Figura 3.2.5.2.1. Perfil de descomposición de tres copolímeros seleccionados en atmosfera inerte

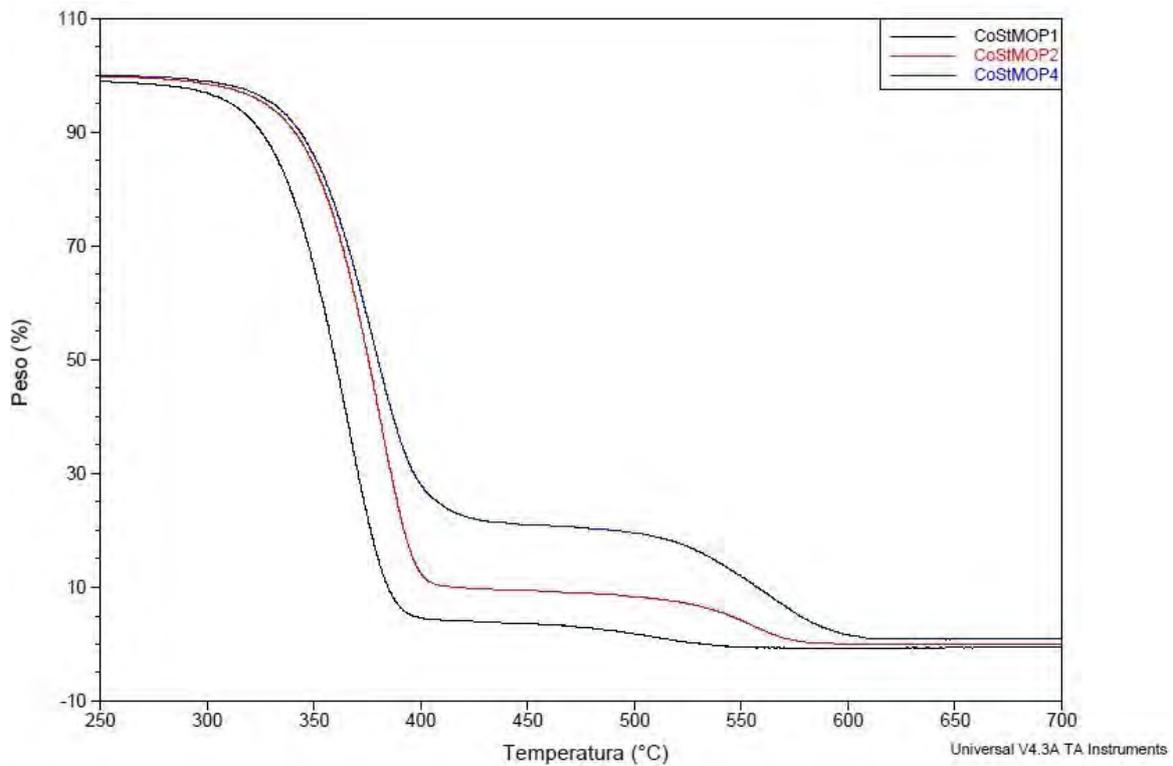


Figura 3.2.5.2.2. Perfil de descomposición de tres copolímeros seleccionados en atmosfera oxidante

Atmósfera	Polímero	Primer “Onset point”	Segundo “Onset point”
N ₂	CoStMOP ₁	364	-
	CoStMOP ₂	361	-
	CoStMOP ₄	357	-
	PS	403	-
Aire	CoStMOP ₁	334 (95%)*	475 (4.3%)*
	CoStMOP ₂	349 (90%)*	531 (9%)*
	CoStMOP ₄	347 (79%)*	523 (20%)*
	PS	355	-

Tabla 3.2.5.2. Valores de temperaturas iniciales de degradación medidos como los “onset point” de los copolímeros estudiados y del PS. *Entre paréntesis se indica el porcentaje en masa degradado en cada evento

Como se ve en la tabla, hay una marcada diferencia entre el comportamiento de los materiales en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante. Primeramente en atmósfera inerte se vio una menor estabilidad térmica de los CoStMOP respecto al PS. En función de la composición, el aumento en F_{MOP} indicaría una desestabilización del material. En atmósfera oxidante, se observaron dos eventos térmicos y como es dable esperar, todos los valores del primer onset point fueron menores que los respectivos valores de esta medida en atmosfera inerte. Así mismo se ve que el porcentaje degradado en el segundo evento aumenta conforme aumenta F_{MOP} , lo que sugeriría que este evento está adjudicado a MOP. Se observa que un aumento en F_{MOP} incrementa los valores de los “onset point” en estas condiciones termooxidativas.

3.2.6. Propiedades mecánicas de los copolímeros obtenidos.

Las propiedades mecánicas de los materiales polímeros son una consecuencia directa de su estructura química tanto a nivel molecular como supramolecular. Estas propiedades son muy importantes al momento de pensar en posibles aplicaciones para los materiales poliméricos. En base a las curvas de tensión-deformación generadas en los ensayos realizados, se determinaron: la carga máxima, la deformación por elongación, la Resistencia tensil y el módulo de Young. La *tabla 3.2.6* presenta los resultados para dos copolímeros seleccionados, CoStMOP₁, CoStMOP₂ y para el PS.

Polímero	Máxima Carga (N)	Deformación (%)	Resistencia Tensil (MPa)	Módulo de young (Mpa)
PS	10,6±0,5	7,6±0,2	30±1	1184±40
CoStMOP ₁	12,3±0,9	20±3	36±3	2380±90
CoStMOP ₂	20,5±2,5	8,91±0,05	49±6	1700±200

Tabla 3.2.6. Propiedades mecánicas características para CoStMOP₁, CoStMOP₂ y PS.

Como se puede ver, la introducción de MOP en el PS modifica apreciablemente sus características mecánicas.

En lo que respecta al PS si bien están muy bien descritas las propiedades mecánicas, éstas dependen mucho del tipo de PS (Peso molecular, Polidispersidad, tacticidad, etc). Así como también de las condiciones experimentales de medida. Es por eso que las medidas también se realizaron sobre PS comercial en las mismas condiciones experimentales.

En la segunda columna de la *tabla 3.2.6* se puede apreciar que tanto la carga máxima como la resistencia tensil, en ambos copolímeros se incrementan respecto al PS. A su vez el mayor porcentaje de MOP en el copolímero también incrementa dichas propiedades. Respecto a la deformación para $F_{MOP}=0,17$, el porcentaje deformado por elongación supera al doble al medido para el PS. Luego este valor cae a un valor cercano al PS para $F_{MOP}=0,38$. El módulo de Young, al igual que la deformación para $F_{MOP}=0,17$, es prácticamente el doble al del PS. Luego este valor cae para un valor $F_{MOP}=0,38$ aunque sigue siendo mayor que el correspondiente al PS. Se podría decir que pequeños agregados de MOP incrementan todas las propiedades mecánicas respecto al PS.

CONCLUSIONES PARCIALES PARTE II

Se han sintetizado y caracterizado nuevos copolímeros a base de un nuevo monómero tautomérico β -cetonitrilo, 5-fenil-2-metil-3-oxo-4-pentenitrilo (MOP) con estireno bajo condiciones de calentamiento térmico convencional y bajo energías de microondas. Las conclusiones parciales sobre estos nuevos sistemas poliméricos a los que se arriba se enumeran a continuación:

- ✚ Se ven diferencias entre los dos métodos de calentamiento utilizados. Tal es así que la eficiencia, medida como la relación conversión/tiempo, fue mayor en el caso de las reacciones llevadas a cabo en condiciones de polimerización empleando energía de microondas respecto a las polimerizaciones llevadas a cabo empleando calentamiento térmico convencional;
- ✚ El monómero MOP mostró menor reactividad que el St mediante las dos técnicas de polimerización empleada. Los parámetros de reactividad indican una tendencia aleatoria con un bajo aporte alternante en la distribución de las unidades de monómeros en las cadenas de los copolímeros;
- ✚ Se evidenció tautomerismo en los nuevos copolímeros obtenidos, viendo que el mismo se encuentra influenciado no solo por el solvente, sino también por la composición de los comonómeros en el copolímero;
- ✚ Las medidas viscosimétricas muestran que los radios hidrodinámicos de los copolímeros varían dependiendo del solvente en el que se encuentren, como consecuencia de las diferentes interacciones presentes entre las unidades de MOP, y entre estas y el solvente. Contribuyendo significativamente el tautomerismo a la conformación de la macromolécula en solución;
- ✚ Las propiedades térmicas de los copolímeros muestran algunas diferencias interesantes en función de la composición. Se encontraron mayores valores de Tg y una estabilidad térmica algo menor respecto al PS;

- ✚ Las propiedades mecánicas, si bien son similares a las de PS, mostraron algunas diferencias respecto a la composición del copolímero.

3.3. Caracterización y Propiedades de las Nanoestructuras 1D de los copolímeros obtenidos.

Para este estudio, se seleccionaron tres copolímeros sintetizados bajo condiciones de calentamiento térmico convencional de diferente composición, CoStMOP₁ ($F_{MOP} = 0,17$), CoStMOP₂ ($F_{MOP} = 0,38$) y CoStMOP₄ ($F_{MOP} = 0,62$) y se infiltraron en plantillas porosas de alúmina anódica (PPAA) para obtener nanoestructuras 1D poliméricas. En los apartados siguientes se muestran, primeramente los resultados de la obtención de las PPAA y luego los resultados de las infiltraciones, como también de los estudios morfológicos y térmicos realizados sobre las nanofibras obtenidas.

3.3.1. Resultados de la obtención de las PPAA.

La *figura 3.1.1* muestra las micrografías SEM de las plantillas porosas de alúmina anódica obtenidas por el método de doble anodización, cada una a diferentes magnificaciones. Las figuras a y b muestran las PPAA de 28 nm de diámetro con diferentes magnificaciones en vista superior, las c y d las PPAA de 35 nm y las e y f muestran las PPAA de 35 nm de diámetro con vista lateral con diferentes magnificaciones.

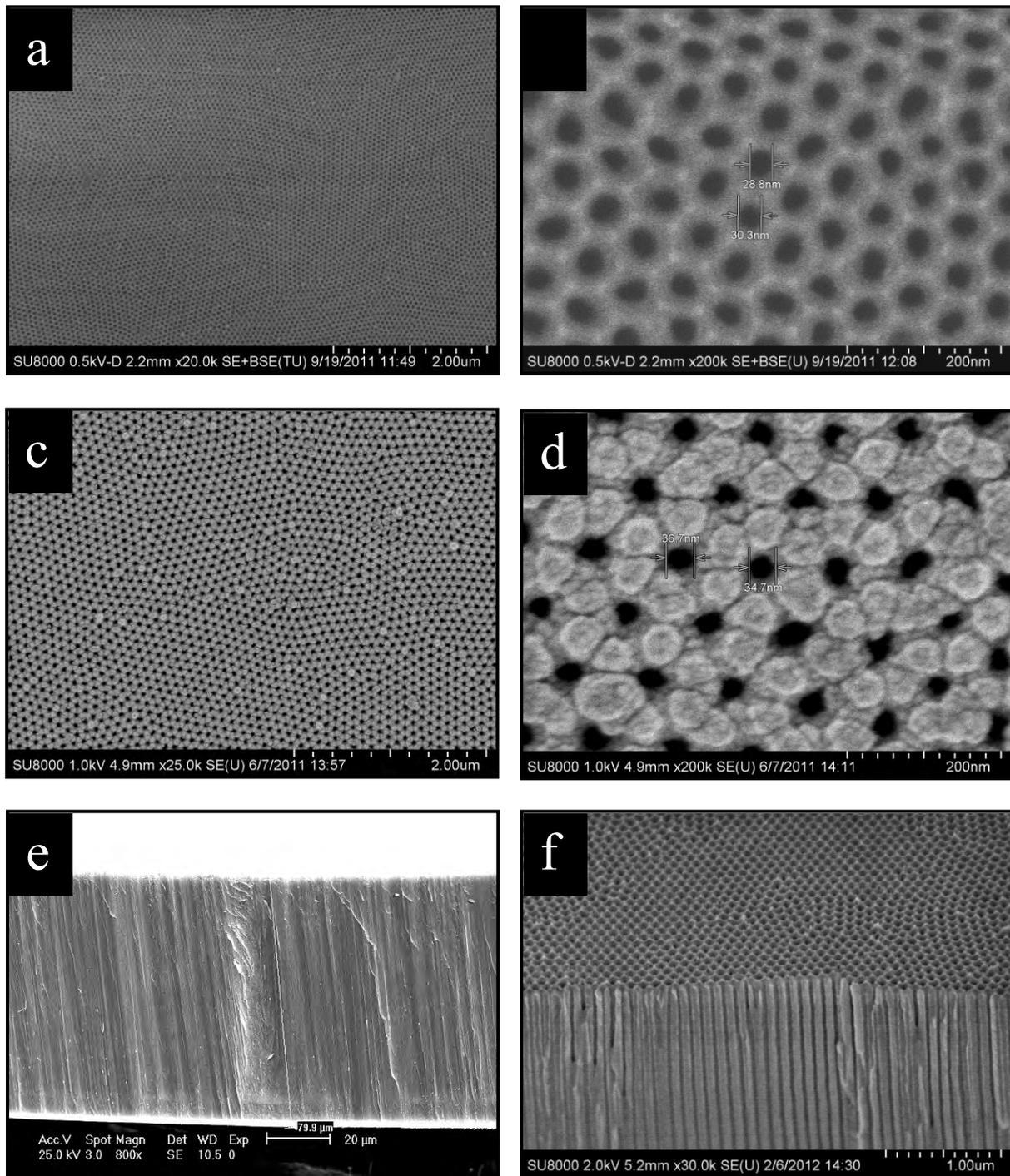


Figura 3.1.1. micrografías SEM de las PPAA preparadas con diferentes magnificaciones: (a) y (b) 28 nm vista superior, (c) y (d) 35 vista superior, (e) y (f) 35 nm vista lateral.

Las vistas más alejadas permiten observar la gran regularidad y el orden alcanzado en las plantillas obtenidas por este método novedoso, tanto en el tamaño de los poros como en su distribución. En la figura *e* se puede ver la profundidad de las cavidades en torno a 80 μm y en las figuras *b* y *d*, el diámetro en torno a los 28 y 35 nm respectivamente.

3.3.2. Resultados de la infiltración de los CoStMOP.

La variación en la composición de los copolímeros permitió estudiar el efecto de esta variable en la nanoestructuración y en las propiedades de las nanoestructuras obtenidas. En la *tabla 3.3.2* se muestran las condiciones de infiltración para cada copolímero, temperatura y tiempo, y la masa de material infiltrado calculado por diferencia de peso, entre la plantilla vacía y la plantilla conteniendo los copolímeros en su interior. Lo mismo se representa para el PS comercial que se usó como parámetro de comparación. Los tres copolímeros fueron infiltrados en las plantillas de 35 nm así como también el PS y solo uno, CoStMOP₂ se infiltró también en una plantilla de 28 nm con el objetivo de ver el efecto del tamaño de poro.

De aquí en adelante, para simplificar el entendimiento, los copolímeros en masa se los representa como m-CoStMOP, los nanoestructurados en plantillas de 35 nm como n-CoStMOP, el nanoestructurado en plantilla de 28 nm n₂₈-coStMOP₂ y lo mismo para el PS, m-PS y n-PS.

Polímero confinado	composición (F)	Temperatura de infiltración (°C)	tiempo de infiltración (min)	masa infiltrada (mg)
n-PS	-	210	300	11,2
n-coStMOP ₁	0,17	217,5	225	13,3
n-coStMOP ₂	0,38	220	300	13,5
n-coStMOP ₄	0,62	230	360	12,3
n ₂₈ -coStMOP ₂	0,38	220	360	11,7

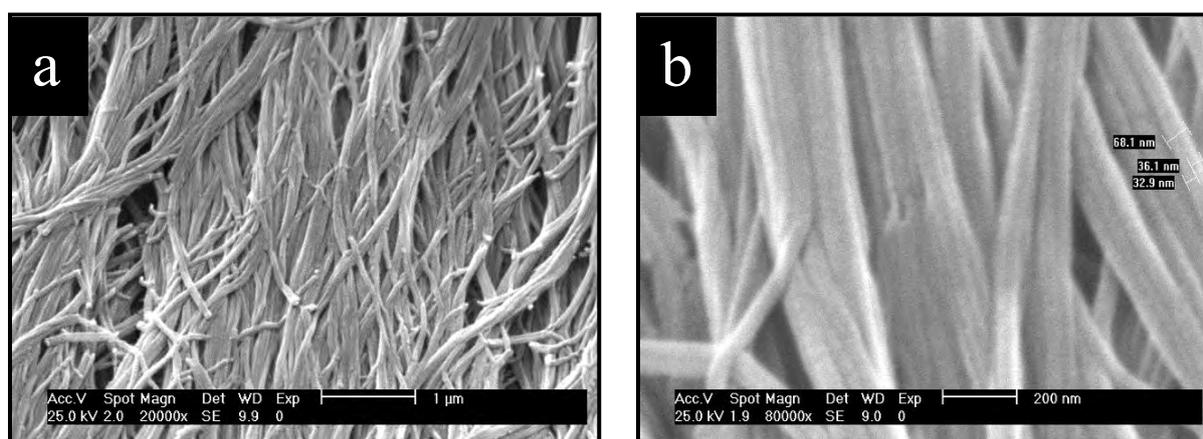
Tabla 3.3.2. Condiciones experimentales para la infiltración de cada CoStMOP y PS con el correspondiente peso de material infiltrado.

3.3.3. Estudios morfológicos de las nanoestructuras 1D obtenidas.

La infiltración tanto de los CoStMOP como del PS en las plantillas empleadas conllevó a la formación de estructuras 1D fibrosas, esto se evidenció mediante microscopía SEM, también se realizaron estudios morfológicos por microscopía Raman Confocal. En los siguientes apartados se muestran los resultados de estos dos estudios.

3.3.3.1. Microscopía electrónica de barrido.

Esta técnica permitió evidenciar la morfología de las nanoestructuras 1D obtenidas. La *figura 3.3.3.1* muestra las nanofibras obtenidas por infiltración en las PPAA. Para este estudio se procedió a retirar las nanofibras de las plantillas como se muestra en la *figura 2.4.5* de la parte experimental. Las *figuras 3.3.3.1.a y b* presentan las micrográficas SEM de n-CoStMOP₁, las *figuras 3.3.3.1.c y d* de n-CoStMOP₂, las *3.3.3.1.e y f* de n-CoStMOP₄ y por último las *figuras 3.3.3.1.g y h* muestran las micrográficas SEM de n₂₈-CoStMOP₂. Cada sistema copolimérico nanoestructurado se muestra con diferentes magnificaciones.



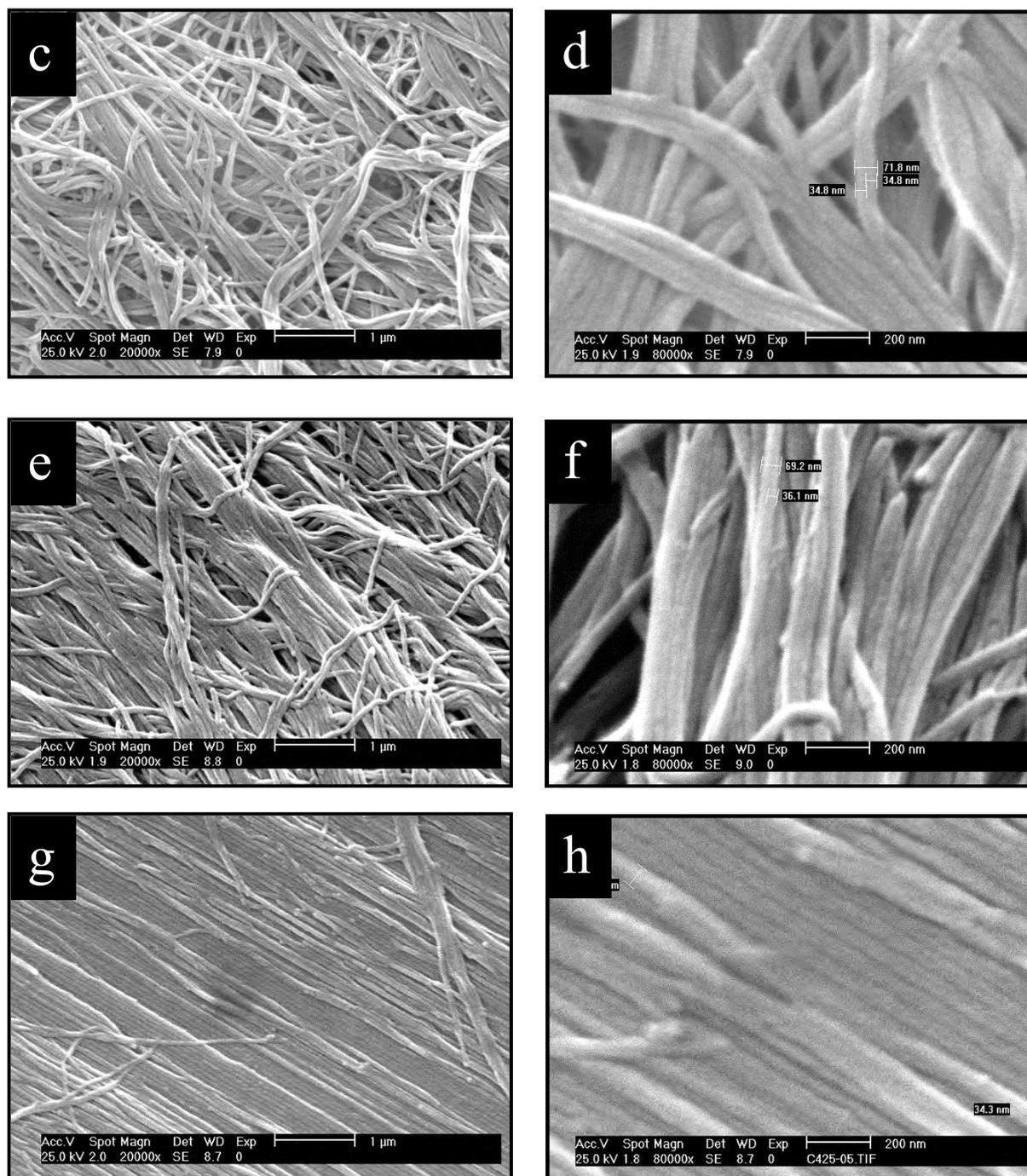


Figura 3.3.3.1. Micrograffías SEM de las nanofibras a diferentes magnificaciones: (a) y (b) n-coStMOP₁, (c) y (d) n-coStMOP₂, (e) y (f) n-coStMOP₄, (g) y (h) n₂₈-coStMOP₂.

La *Figura 3.3.3.1* muestra la gran regularidad en las nanofibras obtenidas de los CoStMOP y también confirma el adecuado llenado de las cavidades al mostrar fibras bien definidas y sin deformaciones en su superficie. Las micrograffías con mayor

aumento para n-CoStMOP (*b*, *d* y *f*) evidencian las interacciones presentes en estas nanoestructuras, no es posible distinguir fibras unitarias, la unidad mínima que se distingue son dos asociadas. La *figura 3.3.3.1.g* muestra la perfecta regularidad y homogeneidad obtenida en n₂₈-CoStMOP₂, sin embargo, este mismo copolímero infiltrado en plantilla de 35 nm, n-CoStMOP₂ (*c*), es el que muestra menor orden comparado con n-coStMOP₁ (*a*) y n-coStMOP₄ (*e*). Este comportamiento indica que el diámetro de las fibras es crucial en el ordenamiento adquirido. También se ve en la *figura 3.3.3.1.g* las elevadas interacciones existentes en n₂₈-CoStMOP₂, que serían la causa de su gran orden adquirido.

3.3.3.2. Microscopía Raman Confocal.

La microscopía Raman en el modo confocal, permitió obtener los espectros Raman a diferentes profundidades; de esta manera se pudo estimar la presencia de los copolímeros en el interior de las nanocavidades de las PPAA. La *figura 3.3.3.2* muestra los espectros Raman obtenidos cada 10 μm para CoStMOP₁.

En la *figura 3.2.2.1.2* de la **sección 3.2** de este mismo capítulo, se mostraron los espectros Raman de los tres CoStMOP y del PS con las asignaciones de las bandas correspondientes.

A diferencia del estudio morfológico realizado mediante microscopía SEM, la espectroscopía Raman confocal ha permitido evaluar la presencia de los CoStMOP a lo largo de las cavidades de las PPAA sin necesidad de retirarlos de su interior, *figura 2.4.5* de la parte experimental. Los tres copolímeros fueron estudiados por esta metodología y como ejemplo se muestran los espectros confocales de n-CoStMOP₁ que es el que presenta más resolución en las bandas. La mejor calidad de los espectros por parte de este copolímero se piensa que es debido a que fue el que se expuso a condiciones más suaves para el proceso de infiltración (menor temperatura y tiempo en el proceso de infiltración (*Tabla 3.3.2*, de éste capítulo)) en comparación con n-CoStMOP₂ y n-CoStMOP₄. La alta temperatura afecta a la fluorescencia de las plantillas PPAA. Este fenómeno altera directamente en la resolución de los espectros Raman como describe Blaszczyk-Lezak y colaboradores y Du y colaboradores.^{183,223}

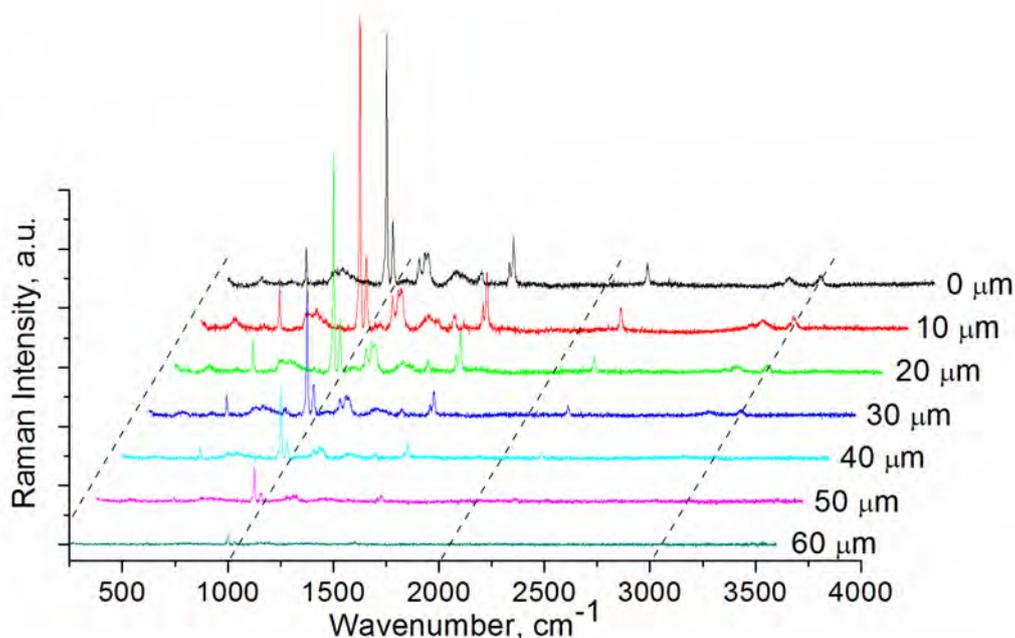


Figura 3.3.3.2. Espectros Raman Confocal de n-CoStMOP1 en el interior de las cavidades de la PPAA.

A pesar del ruido originado por la fluorescencia hasta una profundidad de 60 μm , aún se pudieron ver bandas características del copolímero. Como ya se ha reportado previamente, la disminución en las señales con la profundidad se debe a la menor transparencia de la muestra con la profundidad.²²⁴

Para analizar la distribución de los copolímeros a lo largo de las cavidades porosas, se realizó una curva de calibración desde el espectro Raman de los copolímero en masa. En esta calibración, se representó $I_{\text{CN}}/I_{\text{Ar}}$ en función de F_{MOP} . I_{CN} representa la intensidad de la señal a $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento del grupo nitrilo, presente solo en el monómero MOP y I_{Ar} representa la intensidad de la señal a $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente la deformación fuera del plano de los CH aromáticos presentes en ambos monómeros, lo que representa el 100%. Las mediciones se realizaron por quintuplicado en diferentes puntos de la muestra a modo de realizar un análisis estadístico. En la *tabla 3.3.3.2.1* se muestran estos resultados para los tres copolímeros caracterizados por esta metodología.

F_{MOP}	I_{CN}/I_{Ar}
0	0
0,17	0,34±0.03
0,38	0,67±0.02
0,62	0,85±0.01

Tabla 3.3.3.2.1. Análisis estadístico realizado para cada m-CoStMOP en diferentes puntos de la muestra.

Las relaciones I_{CN}/I_{Ar} en el modo confocal fueron calculadas para CoStMOP₁ por las diferentes profundidades y en la *tabla 3.3.3.2.2* se presentan los resultados.

Profundidad (μm)	I_{CN}/I_{Ar}
0	0,44
10	0,36
20	0,38
30	0,40
40	0,41
50	0,42
60	0,41

Tabla 3.3.3.2.2. Relaciones I_{CN}/I_{Ar} en el modo confocal para n-coStMOP₁.

Estos resultados muestran una buena correlación entre I_{CN}/I_{Ar} entre m-CoStMOP₁ y n-CoStMOP₁ y confirma que la composición se mantiene a lo largo de las cavidades. Las pequeñas discrepancias en los valores entre 0 y 60 μm pueden ser causadas por la información local del sistema alterado por la resolución del instrumento a estas profundidades. En adición a lo anterior, la diferencia vista en I_{CN}/I_{Ar} en 0 μm respecto a 10 μm se debe a diferencias refractivas por la presencia de aire en la superficie, lo que hace que el valor de la relación I_{CN}/I_{Ar} sea mayor. ²²⁴

3.3.3.3. Calorimetría diferencial de Barrido.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una de las propiedades que más cambios mostró desde los copolímeros en masa a los nanoestructurados. La *figura 3.3.3.3* muestra las curvas DSC para los n-CoStMOP y para el n-PS. En la *tabla 3.3.3.3* se muestran los valores tabulados de las T_g y a modo de comparación también se muestran los valores correspondientes a los polímeros en masa. Las determinaciones de las T_g se realizaron por triplicado con el programa del equipo a modo de promediar los valores y estimar un error en la determinación. Y las corridas fueron todas en las mismas condiciones y fueron consecutivas, gracias al funcionamiento automatizado del equipo.

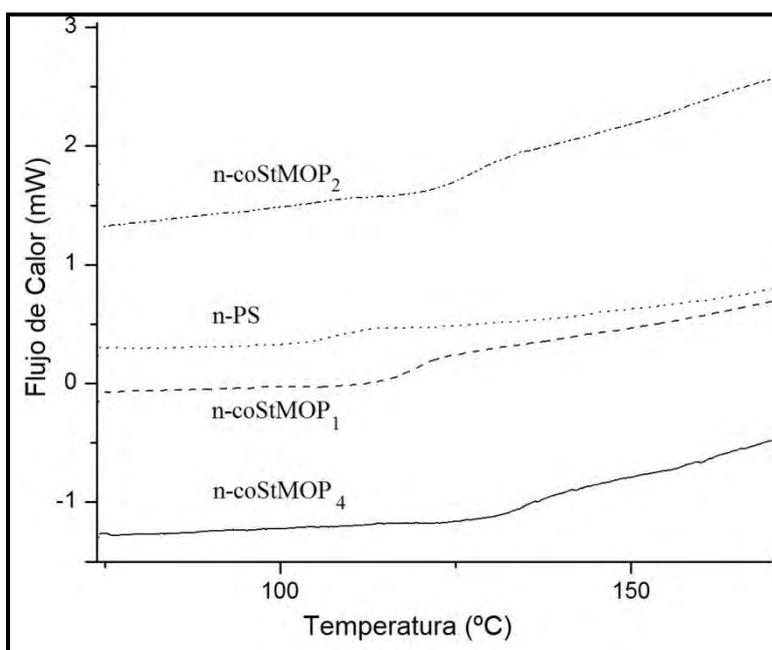


Figura 3.3.3.3. Curvas de DSC para los n-CoStMOP y para el n-PS.

Polímero	T_g en “onset point” (°C)
m-PS	108±1
m-coStMOP ₁	115,0±0,5
m-coStMOP ₂	123±1
m-coStMOP ₄	129±2
n-PS	110,5±0,5
n-coStMOP ₁	118±1
n-coStMOP ₂	127±1
n-coStMOP ₄	134±3
n ₂₈ -coStMOP ₂	124±2

Tabla 3.3.3.3. Valores de T_g obtenidos mediante DSC

Los valores de las temperaturas de transición vítrea muestran diferencias entre los polímeros en masa y los nanoestructurados. En todos los casos, los valores de T_g para los n-CoStMOP y n-PS fueron mayores que los correspondientes polímeros en masa.

Por otro lado, los resultados obtenidos por otros investigadores son opuestos a los encontrados en el presente trabajo.²²⁷⁻²²⁸ Los polímeros confinados tienen menor T_g que los copolímeros en masa. Los aportes bibliográficos que abordan esta temática, muestran resultados contradictorios respecto a los valores de T_g observados en polímeros confinados o no. Algunos autores abordan el tema de la nanoestructuración de polímeros en sus valores de T_g ²²⁵⁻²²⁶ y sugieren que el estado estructurado afecta directamente el movimiento cooperativo de las cadenas de los polímeros que es lo que define el valor de T_g . Sin embargo, hasta el momento no hay una explicación clara con una base física bien fundamentada que permita explicar estos resultados

En el presente trabajo se observó, que al disminuir el diámetro de las nanofibras, desde 35 nm (n-CoStMOP₂) a 28 nm (n₂₈-CoStMOP₂), el valor de la temperatura de transición vítrea disminuye casi al mismo valor que el copolímero no estructurado, en consistencia con los resultados publicados por Shin y colaboradores.²²⁷ Por lo que se aprecia que el tamaño de la cavidad que contiene a los copolímeros es crucial en su valor de T_g .

Aquí es importante tener en cuenta el tipo de interacciones que pueden establecerse entre los polímeros y la alúmina. En el caso de los trabajos previamente reportados, los sistemas poliméricos utilizados fueron PS, PMMA y PVP. Una posible justificación para

el resultado obtenido, está relacionado con la polaridad de la unidad repetitiva MOP y más en su forma enolizada. Esto daría un importante aporte de interacción atractivo por puente de hidrógeno con la alumina. Si bien el PS tiene un mayor valor de T_g en el modo confinado, la diferencia es de alrededor de dos grados. Luego se ve que la diferencia entre los valores de T_g en el caso de los copolímeros, se hace más grande a medida que aumenta el contenido de MOP en los copolímeros.

3.3.3.4. Análisis Termogravimétrico.

El estudio a través de esta metodología permitió estudiar la descomposición térmica de los copolímeros confinados, n-CoStMOP y compararlos con los perfiles de descomposición de los copolímeros en masa, m-CoStMOP. Las *figura 3.3.3.4.1 y 3.3.3.4.2* muestran los termogramas expresados en la forma derivada (porcentaje en peso respecto a la temperatura) en función de la temperatura de los copolímeros confinados en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante respectivamente.

Esta forma de representarlo permite apreciar mejor el cambio en el porcentaje de masa como función de la temperatura. Tal es así, que el punto de inflexión en el porcentaje de masa respecto a la temperatura que se ve en un gráfico de perfil de descomposición convencional, al representarlo en el modo derivada se ve como un máximo. Se representa de esta forma debido a que el estudio mediante esta metodología se realiza con el polímero en el interior de la plantilla (*figura 2.4.5* de la parte experimental) y la masa de polímero en la porción de plantilla utilizada es menor al 2%.

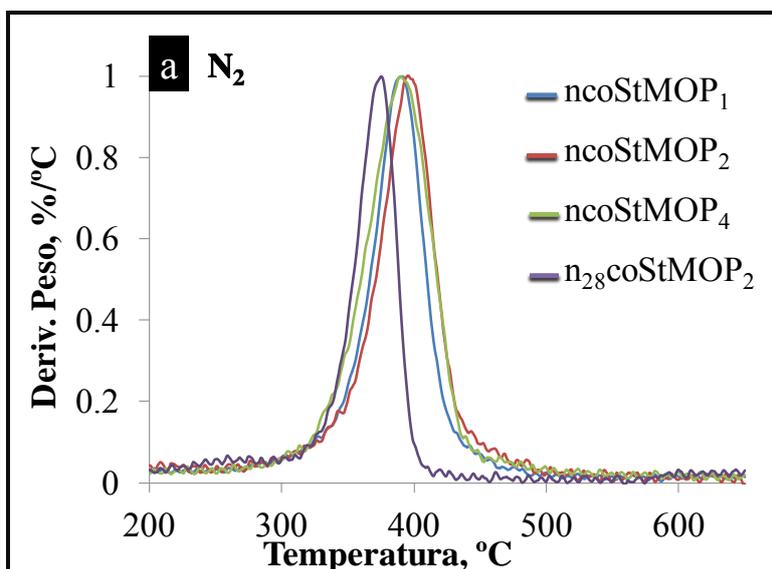


Figura 3.3.3.4.1. Perfiles de descomposición térmica en atmósfera inerte de los copolímeros confinados

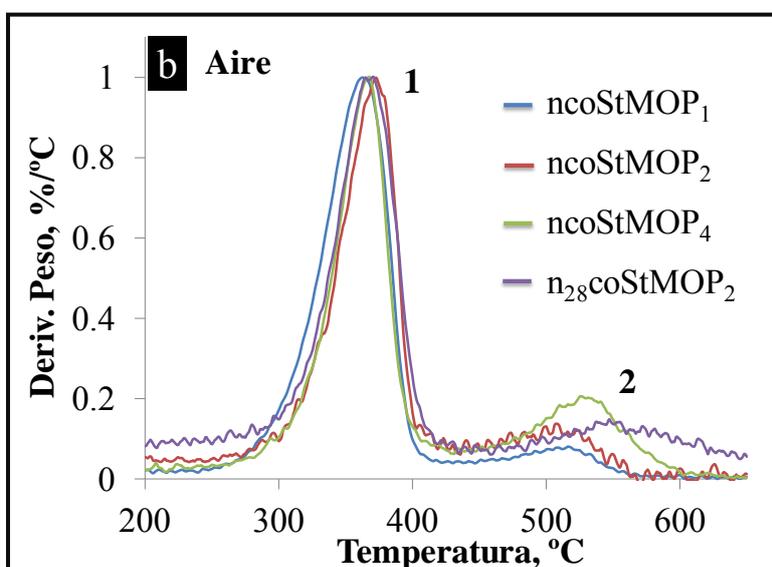


Figura 3.3.3.4.2. Perfiles de descomposición térmica en atmósfera oxidante de los copolímeros confinados

Similarmente a lo observado en los m-CoStMOP se observan dos eventos térmicos en el caso de las degradaciones en atmósfera oxidante. La *tabla 3.3.3.4.1* representa una correlación en los análisis termogravimétricos de los m-CoStMOP y n-CoStMOP. Las curvas de TGA se caracterizaron mediante los valores de “onset point” y el porcentaje de masa residual a 650°C. Los copolímeros en estudio se caracterizaron por presentar dos eventos térmicos, por esta razón se presenta un segundo onset point.

Atmósfera	Polímero	1 ^{er} Onset point (1) (°C)	2 ^{do} Onset point (2) (°C)	Residuo a 650 °C (%)		
N ₂	Masa	m-coStMOP ₁	364	-	0.1	
		m-coStMOP ₂	361	-	0.5	
		m-coStMOP ₄	357	-	2.5	
	Nano	n-coStMOP ₁	362 (1.42%)	-	98.5	
		n-coStMOP ₂	367 (1.10%)	-	98.8	
		n-coStMOP ₄	356 (1.66%)	-	98.3	
		n ₂₈ -coStMOP ₂	352 (1.38%)	-	98.4	
	Aire	Masa	m-coStMOP ₁	334 (95%)	475 (4.3%)	0
			m-coStMOP ₂	349 (90%)	531 (9%)	0
			m-coStMOP ₄	347 (79%)	523 (20%)	0.8
Nano		n-coStMOP ₁	325 (2.31%)	485 (0.26%)	97.3	
		n-coStMOP ₂	337 (0.83%)	501 (0.17%)	98.6	
		n-coStMOP ₄	335 (1.15%)	491 (0.41%)	98.4	
		n ₂₈ -coStMOP ₂	335 (1.50%)	517 (0.41%)	97.8	

Tabla 3.3.3.4.1. Análisis Termogravimétrico de CoStMOP

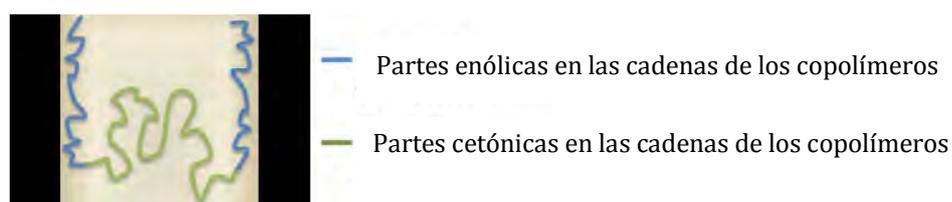
En el caso de los copolímeros confinados el residuo a 650°C corresponde al peso de la plantilla residual (*figura 2.4.5* de la parte experimental). En atmósfera de nitrógeno, los “onset point” no exhiben diferencias significativas entre los copolímeros en masa y nanoconfinados. Solo se observó diferencias en el caso del cambio en el tamaño del poro de la plantilla.

La existencia de dos eventos térmicos en atmósfera de aire se cree que puede ser causada por la existencia de formas tautoméricas en los copolímeros obtenidos. Como indican otros autores, la presencia de formas tautoméricas enólicas produce una estabilización hacia la degradación termooxidativa. Mohamed y colaboradores, vieron que la presencia de hidracinas aromáticas estabiliza la degradación termooxidativa del PVC.²²⁸ Esta estabilización se adjudica a la presencia de formas tautoméricas en dichos compuestos.

Una evidencia sobre esta suposición es avalada al comparar el porcentaje del segundo onset point respecto al primero en los m-CoStMOP y los n-CoStMOP. El entorno polar

otorgado por la alúmina podría favorecer el desplazamiento del equilibrio tautomérico hacia la forma enólica en el caso de los copolímeros confinados y de esa manera se favorecería la formación de puentes hidrógeno entre los OH de la forma enólica y la alúmina.

El *esquema 3.3.3.4* representa la situación propuesta en el interior de la PPAA y la *tabla 3.3.3.4.2* muestra la relación de porcentajes entre el segundo y el primer evento térmico en los perfiles de TGA.



Esquema 3.3.3.4. La formación de puentes de hidrógeno entre el OH de las formas enólicas de los copolímeros con los oxígenos de la PPAA podría incrementar el porcentaje del segundo evento térmico en los TGA de los copolímeros infiltrados.

Copolímero	2°/1° en masa	2°/1° nanoestructurado
n-coStMOP ₁ ($F_{MOP} = 0.17$)	0.045	0.11
n-coStMOP ₂ ($F_{MOP} = 0.38$)	0.1	0.20
n-coStMOP ₄ ($F_{MOP} = 0.62$)	0.25	0.36
n ₂₈ -coStMOP ₂ ($F_{MOP} = 0.38$)	0.1	0.41

Tabla 3.3.3.4.2. Degradación termooxidativa de los CoStMOP

Se ve, no sólo un aumento significativo a medida que aumenta el valor de F_{MOP} del porcentaje del segundo evento respecto al primero sino también, un importante aumento en n₂₈-coStMOP₂ respecto a n-coStMOP₂. Esto avala lo expuesto ya que a mayor superficie expuesta del material mayor contenido enólico superficial.

El bajo contenido del segundo evento térmico en los m-CoStMOP esta de acuerdo al bajo contenido enólico en los copolímeros en estado sólido sin nanoestructurar, tal como fue demostrado por espectroscopia IR (**Sección 3.2.2.1**).

CONCLUSIONES PARCIALES PARTE III

Según reportes bibliográficos es la primera vez que se moldea a tamaño nanométrico un copolímero tautomérico con diferentes composiciones de comonómeros en plantillas porosas de alúmina anódica. Las conclusiones respecto a esta parte del trabajo se enumeran a continuación:

- ✚ Las imágenes SEM revelan que se han obtenido exitosamente los moldes utilizados. Éstas muestran no solo una excelente regularidad en la distribución espacial de los poros en la zona analizada, sino también un diámetro de poro uniforme.
- ✚ Las imágenes SEM de los copolímeros nanoestructurados muestran una morfología fibrilar para todas las composiciones copoliméricas, con un alto grado de regularidad lo que indica el buen y completo llenado de los poros de las plantillas. La interacción entre las fibras hace que la unidad mínima observable resulte en dos unidades fibrilares;
- ✚ Mediante microscopía Raman se demostró la presencia de los copolímeros dentro de las plantillas sin necesidad de retirarlos de las mismas. Se ha llegado a una profundidad de 60 μm mediante esta metodología de estudio;
- ✚ Los estudios por DSC mostraron claramente diferencias en las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros en masa y los nanoestructurados. Mostrando que el confinamiento genera una limitación en el movimiento cooperativo de las cadenas poliméricas lo que conduce a un incremento de la Tg en el modo confinado. También se vio que el diámetro del poro, influye sobre la Tg y una disminución de este último de 35 a 28 nm hace decaer el valor de Tg para n-CoStMOP₂ casi al mismo valor que el copolímero sin nanoestructurar;
- ✚ Los diagramas de TGA también mostraron diferencias entre los sistemas confinados y no confinados. Los sistemas confinados presentaron menor estabilidad térmica, probablemente por el efecto catalítico de la alúmina frente a la degradación térmica.

Mediante esta metodología se supone una evidencia más del equilibrio tautomérico existente en estos nuevos copolímeros.

CONCLUSIONES

GENERALES

Se han obtenido dos familias de monómeros nuevos no reportados previamente en la literatura. De estas dos familias, los β -cetonitrilo- γ,δ -insaturados, presentaron mayor aporte tautomérico que los correspondientes a los β -hidroxinitrilo- γ,δ -insaturados. Tal es así, que se estudiaron los equilibrio cetonitrilo-enolnitrilo, presentes solo en los β -cetonitrilo- γ,δ -insaturados y los equilibrios nitrilo-cetenimina, presentes en ambas familias. De los dos equilibrios presentes, el que se ha evidenciado por más técnicas espectrométricas fue el cetonitrilo-enolnitrilo. Se vió que este último equilibrio mencionado, presente en los β -cetonitrilo- γ,δ -insaturados, se encuentra ampliamente afectado no solo por la estructura de los compuestos de la familia, sino también por efectos del ambiente en el que se encuentren, temperatura y solvente.

Se obtuvieron nuevos copolímeros (Co) a base de estireno (St) y 4-metil-3-oxo-4-pentenitrilo (MOP), con diferentes composiciones. Las reacciones se llevaron a cabo bajo condiciones de calentamiento térmico convencional y empleando energía de microondas. Las condiciones de microondas presentaron mayor eficiencia en todos los caso y MOP presentó una menor reactividad que St en ambas condiciones.

Mediante diferentes estudios en solución, se pudo estudiar el equilibrio tautomérico presente en los nuevos materiales, viendo que está fuertemente influenciado por el solvente, así como también por la composición monomérica del material. Esto influye directamente en las interacciones presentes.

Estudios térmicos muestran un aumento en la rigidez de la cadena conforme aumenta el contenido de MOP en el material, consistente con la polaridad y estructura de monómero tautomérico.

Los ensayos preliminares de las propiedades mecánicas, demuestran que si bien estas son similares a las de PS, hay diferencias respecto a la composición del copolímero.

La nanoestructuración de los nuevos materiales en plantillas porosas de alúmina anódica de 28 y 35 nm de diámetro conllevó a la formación de materiales nanofibrosos de alta regularidad y con propiedades térmicas diferenciadas a los correspondientes materiales sin nanoestructurar.

PERSPECTIVAS FUTURAS RELACIONADAS A LAS POSIBLES APLICACIONES DE ESTOS MATERIALES

Actualmente nos encontramos realizando ensayos invitro de biocompatibilidad con estos nuevos materiales poliméricos tautomerizables y ensayos preliminares de cultivos, con células regenerativas osteoblásticas, sobre películas de copolímeros mostraron interesantes resultados.

De cara al futuro queremos profundizar estos estudios y además realizar ensayos de biocompatibilidad también en los sistemas nanoestructurados de manera de brindar a las células un ambiente más ordenado que quizá pueda potenciar el buen desempeño de este nuevo material tautomérico como Scaffolds polimérico con aplicación en nanomedicina regenerativa.

APORTES CIENTÍFICOS
DERIVADOS DE ESTA TESIS

PUBLICACIONES EN REVISTAS PERIÓDICAS

- 1) 3-hydroxy-4-methyl-4-pentenitrile and 4-methyl-3-oxo-4-pentenitrile: Study of the Tautomeric Equilibria in Gas Phase and in Solution.
Giussi, Juan M.; Ponzinibbio, Agustín; Cortizo, M. Susana; Allegretti, Patricia E.
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2010) 77, pp. 367-373
- 2) Determination of thermodynamic parameters of tautomerization in gas phase by Mass spectrometry and DFT calculations. Keto-enol versus nitrile-ketenimine equilibria.
Giussi, Juan M.; Gastaca, Belén; Albesa, Alberto; Cortizo, M. Susana; Allegretti, Patricia E.
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2011) 78, pp. 868-873.
- 3) New copolymers of tautomerizable β -ketonitrile monomer: synthesis, characterization and solution tautomerism.
Juan M. Giussi, Patricia E. Allegretti, M. Susana Cortizo
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. Enviado
- 4) One dimensional tautomerizable styrenic copolymers and polymer behaviour under confinement.
Juan M. Giussi, Iwona Blaszczyk-Lezak, Patricia E. Allegretti, M. Susana Cortizo and Carmen Mijangos
ACS Macromolecules. Enviado

Referencias

- (1) Hegenaur, R. *Chemotaxonomie der Pflanzen*; Birkhäuser Basel, 1962; Vol. 1.
- (2) Darnley-Gibbs, R. *Chemical Plant Taxonomy*; T. Swain. Academic Press, 1963; Vol. 5.
- (3) Alston, R. E.; Turner, B. L. *Biochemical systematics*; Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall: New York, 1963; Vol. 181.
- (4) Conn, E. E. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1969**, 17, 519.
- (5) Karrer, W. *Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe*; Birkhauser Verlag, Basel and Stuttgart, 1958; Vol. 947.
- (6) Abrol, Y. P.; Conn, E. E. *Phytochemistry* **1966**, 5, 237.
- (7) Marion, L. *The alkaloids: Chemistry and Physiology*; Academic Press: New York, 1950; Vol. 1.
- (8) Mukherjee, R.; Chatterjee, A. *Tetrahedron* **1966**, 22, 1461.
- (9) Ferris, J. P. *The Chemistry of the Cyano Group*; Interscience Publishers: New York, 1970.
- (10) Mowry, D. T. *Chemical Reviews* **1948**, 42, 189.
- (11) Elnagdi, M. H.; Elmoghayar, M. R.; E., H.; Galal, E. H. *Synthesis* **1984**, 1984, 1.
- (12) Kayaleh, N. E.; Gupta, R. C.; Johnson, F. *The Journal of Organic Chemistry* **2000**, 65, 4515.

- (13) Ranatunge, R. R.; Garvey, D. S.; Janero, D. R.; Letts, L. G.; Martino, A. M.; Murty, M. G.; Richardson, S. K.; Young, D. V.; Zemetseva, I. S. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2004**, *12*, 1357.
- (14) Eddington, N. D.; Cox, D. S.; Roberts, R. R.; Butcher, R. J.; Edafiogho, I. O.; Stables, J. P.; Cooke, N.; Goodwin, A. M.; Smith, C. A.; Scott, K. R. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2002**, *37*, 635.
- (15) Hauser, C. R.; Eby, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 728.
- (16) Laufer, S. A.; Zimmermann, W.; Ruff, K. J. *Journal of Medicinal Chemistry* **2004**, *47*, 6311.
- (17) Dehli, J. R.; Gotor, V. *Tetrahedron Asymmetry* **2000**, *11*, 3693.
- (18) Dehli, J. R.; Gotor, V. *Tetrahedron Asymmetry* **2001**, *12*, 1485.
- (19) Mehmandoust, M.; Buisson, D.; Azerad, R. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 6461.
- (20) Dehli, J. R.; Gotor, V. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 1716.
- (21) Koenig, T. M.; Mitchell, D. *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 1339.
- (22) Müller, H.-M.; Seebach, D. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 477.
- (23) Zhou, B. N.; Gopalan, A. S.; VanMiddlesworth, F.; Shieh, W. R.; Sih, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 5925.
- (24) Santaniello, E.; Ferraboschi, P.; Grisenti, P.; Manzocchi, A. *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 1071.

- (25) Quirós, M.; Rebolledo, F.; Liz, R.; Gotor, V. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3035.
- (26) Smallridge, A. J.; Ten, A.; Trehwella, M. A. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 5121.
- (27) Itoh, T.; Takagi, Y.; Fujisawa, T. *Tetrahedron Letters* **1989**, *30*, 3811.
- (28) Gotor, V.; R. Dehli, J.; Rebolledo, F. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **2000**, 307.
- (29) Ridge, D. N.; Hanifin, J. W.; Harten, L. A.; Johnson, B. D.; Menschik, J.; Nicolau, G.; Sloboda, A. E.; Watts, D. E. *Journal of Medicinal Chemistry* **1979**, *22*, 1385.
- (30) Kambe, S.; Saito, K.; Kishi, H.; Sakurai, A.; Midorikawa, H. *Synthesis* **1979**, *1970*, 287.
- (31) Augustin, M.; Jahreis, G.; Rudolf, W. D. *Synthesis* **1977**, *1977*, 472.
- (32) Watson, S. P.; Wilson, R. D.; Judd, D. B.; Richards, S. A. *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 9065.
- (33) Hauser, C. R.; Murray, J. G. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 2851.
- (34) Claramunt, R. M.; Elguero, J. *Anales de Química* **2006**, *102*, 30.
- (35) Smith, M. B.; March, J. *Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanism and Structure. 4th Edition*; Wiley: New York, 1993.
- (36) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry, 3rd ed.*; Plenum Press: New York, 1993.
- (37) Saenger, W. *Principles of nucleic acid structure*; Springer-Verlag: New York, 1984.

- (38) Pozarskii, A. F.; Soldatenkov, A. T.; Katritzky, A. R. *Heterocycles in life and Society*; Wiley: New York, 1997.
- (39) Pospisil, P.; Ballmer, P.; Scapozza, L.; Folkers, G. *Journal of Receptors and Signal Transduction* **2003**, *23*, 361.
- (40) Rak, J.; Skurski, P.; Simons, J.; Gutowski, M. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 11695.
- (41) Day, R. M.; Thalhauser, C. J.; Sudmeier, J. L.; Vincent, M. P.; Torchilin, E. V.; Sanford, D. G.; Bachovchin, C. W.; Bachovchin, W. W. *Protein Science* **2003**, *12*, 794.
- (42) Hudáky, P.; Perczel, A. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 6195.
- (43) Raczyńska, E. D.; Kosińska, W.; Ośmiałowski, B.; Gawinecki, R. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 3561.
- (44) Felber, H.; Kresze, G.; Prewo, R.; Vasella, A. *Helvetica Chimica Acta* **1986**, *69*, 1137.
- (45) Capon, B.; Zucco, C. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 7567.
- (46) Toullec, A. *The chemistry of Enols*; Ed. Z. Rappoport: Chichester, 1990.
- (47) Nguyen Minh, T.; Hegarty, A. F. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 1552.
- (48) Kresge, A. J. *Chemical Society Reviews* **1996**, *25*, 275.
- (49) Andraos, J.; Chiang, Y.; Kresge, A. J.; Pojarlieff, I. G.; Schepp, N. P.; Wirz, J. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 73.

- (50) Chiang, Y.; Jefferson, E. A.; Kresge, A. J.; Popik, V. V.; Xie, R. Q. *Journal of Physical Organic Chemistry* **1998**, *11*, 610.
- (51) Wagner, B. D.; Arnold, B. R.; Brown, G. S.; Lusztyk, J. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 1827.
- (52) M. Allen, B.; F. Hegarty, A.; O'Neill, P. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1997**, 2733.
- (53) Frey, J.; Rappoport, Z. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 3994.
- (54) O'Neill, P.; Hegarty, A. F. *Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 2113.
- (55) Biali, S. E.; Rappoport, Z. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 477.
- (56) Miller, A. R. *The Journal of Organic Chemistry* **1976**, *41*, 3599.
- (57) Mukhopadhyaya, J. K.; Sklenák, S.; Rappoport, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 1325.
- (58) Chiang, Y.; Kresge, A. J.; Pruszynski, P.; Schepp, N. P.; Wirz, J. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1990**, *29*, 792.
- (59) Graham, A.; Williams, D. L. H. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, 407.
- (60) Galanski, M.; Keppler, B. K.; Nuber, B. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1103.
- (61) Lintvedt, R. L.; Holtzclaw, H. F. *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 239.
- (62) Calvin, M.; Wilson, K. W. *Journal of the American Chemical Society* **1945**, *67*, 2003.

- (63) Holm, R. H.; Cotton, F. A. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 5658.
- (64) Terent'ev, P. B.; Kalandarishvili, A. G. *Mass Spectrometry Reviews* **1996**, *15*, 339.
- (65) Nagraba, K.; Moskal, J.; Moskal, A. *Organic Mass Spectrometry* **1978**, *13*, 629.
- (66) Holmes, J. L.; Lossing, F. P. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 1591.
- (67) Holmes, J. L.; Lossing, F. P. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 2648.
- (68) Djerassi, C.; Shapiro, R. H.; Vandewalle, M. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 4892.
- (69) MacLeod, J. K.; Thomson, J. B.; Djerassi, C. *Tetrahedron* **1967**, *23*, 2095.
- (70) Zamir, L.; Jensen, B. S.; Larsen, E. *Organic Mass Spectrometry* **1969**, *2*, 49.
- (71) Bowie, J. H.; Grigg, R.; Williams, D. H.; Lawesson, S. O.; Schroll, G. *Chemical Communications (London)* **1965**, 403.
- (72) Bowie, J. H.; Williams, D. H.; Lawesson, S. O.; Schroll, G. *The Journal of Organic Chemistry* **1966**, *31*, 1384.
- (73) Hegarty, A. F.; Kelly, J. G.; Relihan, C. M. *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2* **1997**, 1175.
- (74) Masur, M.; Grützmacher, H.-F.; Münster, H.; Budzikiewicz, H. *Organic Mass Spectrometry* **1987**, *22*, 493.

- (75) Maquestiau, A.; Haverbeke, Y. v.; Meyer, C. d.; Katritzky, A. R.; Cook, M. J.; Page, A. D. *Canadian Journal of Chemistry* **1975**, *53*, 490.
- (76) Maquestiau, A.; Flammang, R. *Mass Spectrometry Reviews* **1982**, *1*, 237.
- (77) Nimlos, M. R.; Kelley, D. F.; Bernstein, E. R. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 643.
- (78) Theissling, C. B.; Nibbering, N. M. M.; Cook, M. J.; El-Abbady, S.; Katritzky, A. R. *Tetrahedron Letters* **1977**, *18*, 1777.
- (79) Cook, M. J.; Katritzky, A. R.; Taagepera, M.; Singh, T. D.; Taft, R. W. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 6048.
- (80) Daunis, J.; Djouai-Hifdi, L.; Pigière, C. *Organic Mass Spectrometry* **1981**, *16*, 347.
- (81) Dilli, S.; Maitra, A. M. *Journal of Chromatography A* **1986**, *358*, 337.
- (82) Plaziak, A. S.; Celewicz, L.; Ciszewski, K.; Golankiewicz, K. *Organic Mass Spectrometry* **1991**, *26*, 849.
- (83) Nooshabadi, M.; Aghapoor, K.; Reza Darabi, H.; Majid Mojtahedi, M. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 7549.
- (84) Allegretti, P. E.; Labadie, G. R.; Sierra, M. G.; Furlong, J. J. P. *Afinidad* **2000**, *57*, 41.
- (85) Allegretti, P. E.; Gavernet, L.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2000**, *532*, 139.
- (86) Allegretti, P. E.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2000**, *499*, 121.

- (87) Allegretti, P. E.; Milazzo, C. B.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2002**, 589–590, 161.
- (88) Allegretti, P. E.; Cortizo, M. S.; Guzmán, C.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. *Arkivoc* **2003**, 2003, 24.
- (89) Allegretti, P. E.; Asens, D.; Schiavoni, M. D. L. M.; Bravo, R. D.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. *Arkivoc* **2003**, 2003, 134.
- (90) Allegretti, P. E.; Milazzo, C. B.; Furlong, J. J. P. *European Journal of Mass Spectrometry* **2005**, 11, 53.
- (91) Allegretti, P. E.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. *European Journal of Mass Spectrometry* **2006**, 12, 317.
- (92) Allegretti, P. E.; De Las Mercedes Schiavoni, M.; Guzmán, C.; Ponzinibbio, A.; Furlong, J. J. P. *European Journal of Mass Spectrometry* **2007**, 13, 291.
- (93) Furlong, J. J. P.; Schiavoni, M. M.; Castro, E. A.; Allegretti, P. E. *Russian Journal of Organic Chemistry* **2008**, 44, 1725.
- (94) Allegretti, P. E.; Schiavoni, M. M.; Di Loreto, H. E.; Furlong, J. J. P.; Della Védova, C. O. *Journal of Molecular Structure* **2001**, 560, 327.
- (95) Johnson, R. L.; Taylor, L. C. E. *Organic Mass Spectrometry* **1993**, 28, 699.
- (96) Burdett, J. L.; Rogers, M. T. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86, 2105.
- (97) Claramunt, R. M.; López, C.; Santa María, M. D.; Sanz, D.; Elguero, J. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2006**, 49, 169.
- (98) Shapet'ko, N. N.; Berestova, S. S.; Lukovkin, G. M.; Bogachev, Y. S. *Organic Magnetic Resonance* **1975**, 7, 237.

- (99) Gorodetsky, M.; Luz, Z.; Mazur, Y. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 1183.
- (100) Nonhebel, D. C. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1869.
- (101) Poplett, I. J. F.; Sabir, M.; Smith, J. A. S. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1981**, *77*, 1651.
- (102) Isaacson, A. D.; Morokuma, K. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 4453.
- (103) Jameson, C. J. *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 1375.
- (104) Folkendt, M. M.; Weiss-Lopez, B. E.; Chauvel, J. P.; True, N. S. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 3347.
- (105) Reeves, L. W. *Canadian Journal of Chemistry* **1957**, *35*, 1351.
- (106) Emsley, J.; Freeman, N. J. *Journal of Molecular Structure* **1987**, *161*, 193.
- (107) Rogers, M. T.; Burdett, J. L. *Canadian Journal of Chemistry* **1965**, *43*, 1516.
- (108) Rojas, A.; Perez-Encabo, A.; Herraiz-Sierra, I.; Blanco, C. A. *Canadian Journal of Chemistry* **2001**, *79*, 448.
- (109) Allen, G.; Dwek, R. A. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic* **1966**, 161.
- (110) Bassetti, M.; Cerichelli, G.; Floris, B. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2997.
- (111) Andresen, B.; Duus, F.; Bolvig, S.; Hansen, P. E. *Journal of Molecular Structure* **2000**, *552*, 45.
- (112) Rhoads, S. J. *The Journal of Organic Chemistry* **1966**, *31*, 171.

- (113) Lintvedt, R. L.; Holtzclaw, H. F. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 2713.
- (114) Wallen, S. L.; Yonker, C. R.; Phelps, C. L.; Wai, C. M. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1997**, *93*, 2391.
- (115) Emsley, J.; Freeman, N. J.; Bates, P. A.; Hursthouseb, M. B. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1988**, 297.
- (116) Chiavassa, T.; Verlaque, P.; Pizzala, L.; Roubin, P. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1994**, *50*, 343.
- (117) Ogoshi, H.; Nakamoto, K. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*, 3113.
- (118) Jarończyk, M.; Dobrowolski, J. C.; Mazurek, A. P. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2004**, *673*, 17.
- (119) Tayyari, S. F.; Sammelson, R. E.; Tayyari, F.; Rahemi, H.; Ebrahimi, M. *Journal of Molecular Structure* **2009**, *920*, 301.
- (120) Bartl, K.; Funk, A.; Gerhards, M. *Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*.
- (121) Tayyari, S. F.; Moosavi-Tekyeh, Z.; Soltanpour, M.; Berenji, A. R.; Sammelson, R. E. *Journal of Molecular Structure* **2008**, *892*, 32.
- (122) Foresman, J. B. *Ab Initio Techniques in Chemistry: Interpretation and Visualization*; ACS Books: Washington, D.C., 1996.
- (123) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; McGraw-Hill: New York, 1982.
- (124) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
- (125) Russell, P. B. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 2654.

- (126) Chase, B. H.; Walker, J. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 3518.
- (127) Russell, P. B.; Mentha, J. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 4245.
- (128) Ruiz, D., Universidad Nacional de La Plata, 2009.
- (129) Ruiz, D.; Giussi, J.; Albesa, A.; Schiavoni, M.; Furlong, J.; Allegretti, P. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2010**, *77*, 485.
- (130) Ruiz, D. L.; Albesa, A. G.; Ponzinibbio, A.; Allegretti, P. E.; Schiavoni, M. M. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2010**, *23*, 985.
- (131) Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments. 4th Edition*; Springer: New York, 2004.
- (132) Spencer, J. N.; Holmboe, E. S.; Kirshenbaum, M. R.; Firth, D. W.; Pinto, P. B. *Canadian Journal of Chemistry* **1982**, *60*, 1178.
- (133) Masuda, S.; Tanaka, M.; Ota, T. *Die Makromolekulare Chemie* **1986**, *187*, 1087.
- (134) Masuda, S.; Tanaka, M.; Asahi, Y. *Die Makromolekulare Chemie* **1993**, *194*, 1561.
- (135) Masuda, S.; Tomida, T.; Tanaka, M.; Asahi, Y. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, *196*, 621.
- (136) Masuda, S.; Tanaka, M.; Ota, T. *Polymer* **1987**, *28*, 1945.
- (137) Masuda, S.; Tanaka, M.; Ota, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1989**, *27*, 855.

- (138) Masuda, S.; Tanaka, M.; Ota, T. *Die Makromolekulare Chemie* **1987**, *188*, 371.
- (139) Masuda, S.; Minagawa, K. *Progress in Polymer Science* **1996**, *21*, 557.
- (140) Chen, H.; Yuan, L.; Song, W.; Wu, Z.; Li, D. *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 1059.
- (141) Gabriel, S.; Jérôme, R.; Jérôme, C. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 113.
- (142) Paul, D. *Progress in Polymer Science* **1989**, *14*, 597.
- (143) Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer Handbook (4th Edition)*; Wiley New York, 1999-2005.
- (144) Nataraj, S. K.; Yang, K. S.; Aminabhavi, T. M. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 487.
- (145) Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 357.
- (146) *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* New York, 2000.
- (147) Hu, J.; Odom, T. W.; Lieber, C. M. *Accounts of Chemical Research* **1999**, *32*, 435.
- (148) *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1569.
- (149) Ozin, G. A. *Advanced Materials* **1992**, *4*, 612.
- (150) Alivisatos, A. P.; Gu, W.; Larabell, C. *Annual Review of Biomedical Engineering* **2005**, *7*, 55.

- (151) Peercy, P. S. *Nature* **2000**, *406*, 1023.
- (152) Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271*, 933.
- (153) Delsing, P.; Claeson, T.; Likharev, K. K.; Kuzmin, L. S. *Physical Review B* **1990**, *42*, 7439.
- (154) Tejada, J.; Ziolo, R. F.; Zhang, X. X. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1784.
- (155) Ross, C. A. *Annual Review of Materials Science* **2001**, *31*, 203.
- (156) Stangl, J.; Holý, V.; Bauer, G. *Reviews of Modern Physics* **2004**, *76*, 725.
- (157) Milliron, D.; Hughes, S. M.; Cui, Y.; Manna, L.; Li, J.; Wang, L. W.; Alivisatos, A. P. *Nature* **2004**, *430*, 190.
- (158) Sau, T. K.; Rogach, A. L. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1781.
- (159) Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 353.
- (160) Cerrina, F.; Marrian, C. *MRS Bulletin* **1996**, *21*, 56.
- (161) Laslau, C.; Zujovic, Z.; Travas-Sejdic, J. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 1403.
- (162) Richter, S.; Steinhart, M.; Hofmeister, H.; Zacharias, M.; Gösele, U.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Rogach, A. L.; Wendorff, J. H.; Schweizer, S. L.; Von Rhein, A.; Wehrspohn, R. B. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 1.
- (163) Pinto, N. J.; Johnson Jr, A. T.; MacDiarmid, A. G.; Mueller, C. H.; Theofylaktos, N.; Robinson, D. C.; Miranda, F. A. *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 4244.
- (164) Martín, J.; Vázquez, M.; Hernández-Vélez, M.; Mijangos, C. *Nanotechnology* **2008**, *19*.

- (165) Martín, J.; Vázquez, M.; Hernández-Vélez, M.; Mijangos, C. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9*, 5898.
- (166) Dersch, R.; Steinhart, M.; Boudriot, U.; Greiner, A.; Wendorff, J. H. *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, *16*, 276.
- (167) Martín, J.; Mijangos, C. *Langmuir* **2009**, *25*, 1181.
- (168) Massuyeau, F.; Duvail, J. L.; Athalin, H.; Lorcy, J. M.; Lefrant, S.; Wéry, J.; Faulques, E. *Nanotechnology* **2009**, *20*.
- (169) Agarwal, S.; Greiner, A. *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, *22*, 293.
- (170) Li, D.; Xia, Y. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1151.
- (171) Long, Y.-Z.; Li, M.-M.; Gu, C.; Wan, M.; Duvail, J.-L.; Liu, Z.; Fan, Z. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 1415.
- (172) Ikkala, O.; Ten Brinke, G. *Science* **2002**, *295*, 2407.
- (173) Zhou, Y.; Shimizu, T. *Chemistry of Materials* **2007**, *20*, 625.
- (174) Shimizu, T. *Self-Assembled Nanomaterials I. Nanofibers*; Springer: Berlin, 2008; Vol. 219.
- (175) Shimizu, T. *Self-Assembled Nanomaterials II. Nanotubes*; Springer: Berlin, 2008; Vol. 220.
- (176) Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. *Polymer* **2003**, *44*, 6725.
- (177) Martín, J.; Maiz, J.; Sacristan, J.; Mijangos, C. *Polymer* **2012**, *53*, 1149.
- (178) Wherspohn, R. B. *Ordered Nanoporus Nanostructures and Applications* Springer: New York, 2005.

- (179) Martin, C. R. *Science* **1994**, 266, 1961.
- (180) Martin, C. R. *Accounts of Chemical Research* **1995**, 28, 61.
- (181) M. Steinhart; J. H. Wendorff; A. Greiner; R. B. Wehrspohn; K. Nielsch; J. Schilling; J. Choi; Gosele, U. *Science* **2002**, 296, 1997.
- (182) Zhang, M.; Dobriyal, P.; Chen, J.-T.; Russell, T. P.; Olmo, J.; Merry, A. *Nano Letters* **2006**, 6, 1075.
- (183) Blaszczyk-Lezak, I.; Maiz, J.; Sacristán, J.; Mijangos, C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, 10883.
- (184) Steinhart, M.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U.; Wendorff, J. H. *Angewandte Chemie - International Edition* **2004**, 43, 1334.
- (185) Chen, D.; Chen, J. T.; Glogowski, E.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, 377.
- (186) Feng, X.; Jin, Z. *Macromolecules* **2009**, 42, 569.
- (187) Mei, S.; Feng, X.; Jin, Z. *Macromolecules*, 44, 1615.
- (188) Chen, D.; Zhao, W.; Wei, D.; Russell, T. P. *Macromolecules*, 44, 8020.
- (189) Scott, N.; Gutnikov, G. In *Encyclopedia of Separation Science*; Editor-in-Chief: Ian, D. W., Ed.; Academic Press: Oxford, 2000, p 2678.
- (190) *Journal of Mass Spectrometry* **2007**, 42, 266.
- (191) Brar, A. S.; Goyal, A. K.; Hooda, S. *Pure and Applied Chemistry* **2009**, 81, 389.
- (192) Maiz, J.; Sacristan, J.; Mijangos, C. *Chemical Physics Letters* **2010**, 484, 290.

(193) Cortizo, M. S.; Andreetta, H. A.; Figini, R. V. *Journal of High Resolution Chromatography* **1989**, *12*, 372.

(194) Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. B.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. Jr., Vreven, T.; Kudin, K.; Burant, J.; Millam, J.; Iyengar, S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, R.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.; Hratchian, H.; Cross, J.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.; Yazyev, A.; Austin, R.; Cammi, C.; Pomelli, J. W.; Ochterski, P. Y.; Ayala, K.; Morokuma, G. A.; Voth, P.; Salvador, J. J.; Dannenberg, V. G.; Zakrzewski, S.; Dapprich, A. D.; Daniels, M. C.; Strain, O.; Farkas, D. K.; Malick, A. D.; Rabuck, K.; Raghavachari, J. B.; Foresman, J. V.; Ortiz, Q.; Cui, A. G.; Baboul, S.; Clifford, J.; Cioslowski, B. B.; Stefanov, G.; Liu, A.; Liashenko, P.; Piskorz, I.; Komaromi, R. L.; Martin, D. J.; Fox, T.; Keith, M. A.; Al-Laham, C. Y.; Peng, A.; Nanayakkara, M.; Challacombe, P. M. W.; Gill, B.; Johnson, W.; Chen, M. W.; Wong, C.; Gonzalez, R.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision B.03*, 2003.

(195) Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D.; Elsevier: 1997.

(196) Vogel, A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 1989.

(197) Williams, D. B. G.; Lawton, M. *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 8351.

(198) Zibuck, R.; Streiber, J. *Organic Syntheses* **1998**, *Coll. Vol. 9*, 432.

(199) Collins, J. C.; Hess, W. W. *Organic Syntheses* **1988**, *Coll. Vol. 6*, 644.

(200) Augustin, M.; Jahreis, G.; Rudolf, W. D. *Synthesis* **1977**, *1977*, 472.

(201) Grigera, T. S.; Irurzun, I. M.; Cortizo, M. S.; Figini, R. V.; Marx-Figini, M. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2002**, *40*, 290.

(202) Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* **1995**, *268*, 1466.

- (203) Li, A. P.; Muller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gosele, U. *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 6023.
- (204) Casanova, J. In *The Cyano Group (1970)*; John Wiley & Sons, Ltd.: 2010, p 885.
- (205) Smith, M. B.; March, J. In *March's Advanced Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: 2006, p 752.
- (206) Hebanowska, E.; Tempczyk, A.; Łobocki, L.; Szafranek, J.; Szafranek, A.; Urbanek, Z. H. *Journal of Molecular Structure* **1986**, *147*, 351.
- (207) Allegretti, P. E.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. *Eur. J. Mass Spectrom* **2006**, *12*, 317.
- (208) Allegretti, P. E.; De Schiavoni, M. L. M.; Cortizo, M. S.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. *International Journal of Molecular Sciences* **2004**, *5*, 294.
- (209) Ruiz, D.; Giussi, J.; Albesa, A.; Schiavoni, M.; Furlong, J.; Allegretti, P. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2010**, *77*, 485.
- (210) Saraví Cisneros, H.; Laurella, S.; Ruiz, D. L.; Allegretti, P. E.; Furlong, J. J. P. *International Journal of Spectroscopy* **2009**, Article ID 408345, 18 pp. .
- (211) Ruiz, D. L.; Schiavoni, M. D. L. M.; Laurella, S. L.; Giussi, J. M.; Furlong, J. J. P.; Allegretti, P. E. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2011**, *78*, 1397.
- (212) Weis, A. L.; Porat, Z.; Luz, Z. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 8021.
- (213) Matsumoto, A.; Shimizu, K.; Mizuta, K.; Otsu, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32*, 1957.

(214) Oberti, T. G.; Cortizo, M. S.; Alessandrini, J. L. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2010**, *47*, 725.

(215) Fineman, M.; Ross, S. D. *Journal of Polymer Science* **1950**, *5*, 259.

(216) Oberti, T. G.; Alessandrini, J. L.; Susana Cortizo, M. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2011**, *1*.

(217) Otsu, T.; Shiraishi, K.; Matsumoto, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1993**, *31*, 2523.

(218) Spencer, J. N.; Holmboe, E. S.; Kirshenbaum, M. R.; Barton, S. W.; Smith, K. A.; Wolbach, W. S.; Powell, J. F.; Chorazy, C. *Canadian Journal of Chemistry* **1982**, *60*, 1183.

(219) Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W. *The Journal of Organic Chemistry* **1983**, *48*, 2877.

(220) Bohdanecky, M.; Kovar, J. *Viscosity of Polymer Solutions*; Elsevier Science: Oxford, 1982.

(221) Panov, Y. N.; Quadrat, O.; Bohdanecký, M. *European Polymer Journal* **1968**, *4*, 661.

(222) Lewandowska, K.; Staszewska, D. U.; Bohdanecký, M. *European Polymer Journal* **2001**, *37*, 25.

(223) Du, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2951.

(224) Gallardo, A.; Spells, S.; Navarro, R.; Reinecke, H. *Journal of Raman Spectroscopy* **2007**, *38*, 880.

(225) Tress, M.; Erber, M.; Mapesa, E. U.; Huth, H.; Müller, J.; Serghei, A.; Schick, C.; Eichhorn, K.-J.; Voit, B.; Kremer, F. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9937.

(226) Roghani-Mamaqani, H.; Haddadi-Asl, V.; Najafi, M.; Salami-Kalajahi, M. *AIChE Journal* **2011**, *57*, 1873.

(227) Shin, K.; Obukhov, S.; Chen, J. T.; Huh, J.; Hwang, Y.; Mok, S.; Dobriyal, P.; Thiagarajan, P.; Russell, T. P. *Nature Materials* **2007**, *6*, 961.

(228) Mohamed, N. A. *Polymer Degradation and Stability* **1997**, *56*, 317.