

140
207



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
POLIPIRRONAS AROMATICAS**



T E S I S

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
LETICIA VALLE ARIZMENDI**



MEXICO, D. F.

1996.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente: Prof. Mena-Brito Flores Carlos Héctor

Vocal: Prof. Guzmán de las Casas Carlos

Secretario: Prof. Likhatchev Dmitri

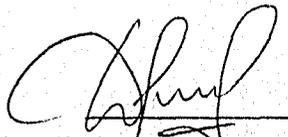
1er. suplente: Prof. Manero Brito Octavio

2do. suplente: Prof. Castaño Meneses Víctor Manuel

Sitio donde se desarrolló el tema :

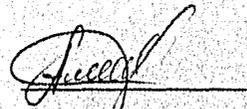
Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M.

Depto de Polímeros



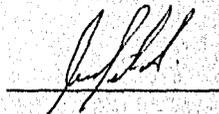
Dr. Dmitri Likhatchev

Asesor del Tema



Dra. Larissa Alexandrova

Supervisor Técnico:



Leticia Valle Arizmendi

Sustentante

Con todo cariño y respeto

A Dios

A mis padres, María Esther y Francisco

A mis hermanas Marisa y Gloria

**Gracias por todo el amor y
apoyo que he recibido de ustedes
en todo momento.**

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Larissa Alexandrova, al Dr. Dmitri Likhatchev y al Dr. Ricardo Vera, por el asesoramiento brindado durante el desarrollo de la investigación.

Al Dr. Roberto Salcedo por su valiosa colaboración para el trabajo al realizar el estudio termodinámico.

Al Dr. Carlos Guzmán de las Casas por las sugerencias para el mejoramiento del presente trabajo.

A la Q. Carmen Vázquez, al Q. Miguel A. Canseco y al M. en C. Rubén Gaviño por su colaboración en la realización de los análisis térmicos, de infrarrojo y RMN.

A todas las personas del Instituto de Investigaciones en Materiales que de alguna manera me apoyaron durante el desarrollo de mi tesis.

A Araceli, Pepe y José Juan por el tiempo que me dedicaron y sus consejos.

A mis amigas Anelly, Ara, Diana, Leo, Licha, Lilian y Mina que por varios años hemos compartido momentos muy agradables.

A Claudia, Bernardo y Juan Pablo, los mejores amigos que encontré en la facultad. Gracias por el tiempo y apoyo que me han brindado.

INDICE

Introducción	1
<u>CAPITULO I</u>	
POLIPIRRONAS AROMÁTICAS	
I.1 Generalidades	
I.1.1. Polímeros de escalera	7
I.1.2. Polipirronas aromáticas como representantes de polímeros de escalera	9
I.2. Métodos convencionales de síntesis	12
I.2.1. Policondensación en una etapa	13
I.2.2. Policondensación en dos etapas	14
I.2.3. Problemas para la formación de polipirronas con estructura perfecta.	16
I.3. Nuevas perspectivas del desarrollo de polipirronas aromáticas	
I.3.1. Aplicación de polipirronas en óptica y electrónica	17
I.3.2. Posibilidades para incrementar la conversión a polipirronas por métodos modernos desarrollados para poliheteroarilenos convencionales.	19
<u>CAPITULO II</u>	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
II.1 Material	25
II.2. Síntesis de los polímeros y compuestos modelo	28
II. 2. 1. Compuestos modelo	
II. 2. 1. 1. Acido N-(o-aminofenil)ftalámico	29

INDICE

Introducción	1
--------------	---

CAPITULO I

POLIPIRRONAS AROMÁTICAS

I.1 Generalidades	
I.1.1. Polímeros de escalera	7
I.1.2. Polipirronas aromáticas como representantes de polímeros de escalera	9
I.2. Métodos convencionales de síntesis	12
I.2.1. Policondensación en una etapa	13
I.2.2. Policondensación en dos etapas	14
I.2.3. Problemas para la formación de polipirronas con estructura perfecta.	16
I.3. Nuevas perspectivas del desarrollo de polipirronas aromáticas	
I.3.1. Aplicación de polipirronas en óptica y electrónica	17
I.3.2. Posibilidades para incrementar la conversión a polipirronas por métodos modernos desarrollados para poliheteroarilenos convencionales.	19

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1 Material	25
II.2. Síntesis de los polímeros y compuestos modelo	28
II. 2. 1. Compuestos modelo	
II. 2. 1. 1. Acido N-(o-aminofenil)ftalámico	29

II. 2. 1. 2. N-(o-aminofenil)ftalimida	30
II. 2. 1. 3. 2-(o-carboxifenil)benzimidazol	30
II. 2. 1. 4. Pirrona	31
II. 2. 1. 5. N, N'-diftaloil-o-fenilendiamina	32
II. 2. 1. 6. o-Fenilendibenzimidazol	33
II. 2. 1. 7. N-(o-acetamidafenil)ftalimida	34
II. 2. 1. 8. N-(o-trifluoroacetamida)isoftalimida	34
II. 2. 2. Polímeros	
II. 2. 2. 1. Polipirrona	35
II. 2. 2. 2. Poliimida con grupo lateral acetamida	37
II. 2. 2. 3. Poliisimida con grupo lateral trifluoroacetamida	37
II.3. Técnicas de análisis utilizados	
II. 3. 1. Viscosidad inherente	38
II. 3. 2. Solubilidad	39
II. 3. 3. Espectroscopía de infrarrojo	39
II. 3. 4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	39
II. 3. 5. Análisis de elementos	40
II. 3. 6. Análisis térmico	40

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III. I. Compuestos Modelo	42
III. I. 1. Estudio termodinámico de la formación de pirrona	44

INTRODUCCION

Con el desarrollo de las tecnologías como microelectrónica, electroóptica y fotónica, por mencionar algunas, se ha incrementado la demanda de materiales con funcionalidad específica, entre los cuales se hallan algunos polímeros de alto rendimiento, como son los poliheteroarilenos. Estos polímeros presentan en su estructura heterociclos, los cuales están conectados a la cadena principal a través de anillos aromáticos.

Como ejemplos más representativos, se pueden mencionar los siguientes heterociclos: imida, benzoxazol y benzimidazol, con sus polímeros correspondientes: poliimidas, polibenzoxazoles y polibenzimidazoles, de importancia relevante a nivel industrial.

Debido a la conformación de esta clase de polímeros, éstos presentan propiedades generales que los hacen resistentes a condiciones críticas, tales como: alta temperatura, esfuerzos mecánicos severos, ataques químicos, exposición a diferentes tipos de radiación, etc.

Estas propiedades permiten que los poliheteroarilenos presenten aplicación en diferentes áreas. Por ejemplo, en las industrias aeroespacial, automotriz y minera, se requieren materiales para utilizarse bajo condiciones críticas. En microelectrónica y electroóptica, se necesitan materiales que soporten condiciones severas durante el proceso de fabricación de los dispositivos.

Por razones de aplicación de estos materiales a nuevos campos de tecnologías críticas, las investigaciones recientes de poliheteroarilenos se enfocan en el desarrollo de éstos con propiedades más específicas como:

- a) procesabilidad: que el material sea fácil de procesar para convertirlo a producto terminado;
- b) estabilidad dimensional: que pueda mantener su forma y tamaño al ser sometido a condiciones críticas;
- c) adhesión: que presente propiedades de adherencia (por ejemplo: para ser utilizados como recubrimientos);
- d) permeabilidad selectiva de gases o líquidos: que pueda servir como membrana de separación;
- e) semiconductividad eléctrica; y
- f) propiedades ópticas no lineales.

Las dos últimas propiedades permiten que los poliheteroarilenos sean utilizados en el área de microelectrónica y electroóptica.

Alguna de estas propiedades se puede lograr introduciendo diferentes grupos funcionales a lo largo de la cadena polimérica. También es posible variando la estructura química de la unidad repetitiva presente en el polímero. En trabajos recientes realizados por A. F. Garito¹ y L. R. Dalton², se muestra una nueva posibilidad. para esta última vía.

En sus investigaciones estudiaron, entre otras, una clase de compuestos heteroarílicos de bajo peso molecular: 1,2-benzoilbenzimidazol, comúnmente conocida como pirrona.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la estructura de pirrona presenta efectos ópticos no lineales y propiedades electroópticas muy interesantes, por lo que son utilizados como cromóforos ópticos no lineales soportados en materiales poliméricos (dispositivos conocidos como moduladores electroópticos en el área de fotónica).

Aunque estos dispositivos son eficientes, es preferible tener una película de polímero que presente dichas propiedades.

De ahí la importancia por reiniciar la investigación de sus prototipos poliméricos llamados polipirronas.

Las polipirronas se descubrieron en 1965, caracterizándose como materiales con alta resistencia térmica (pérdida de peso considerable arriba de los 600°C). Esta propiedad se esperaba debido a su estructura de escalera. La unidad repetitiva de las polipirronas se muestra en la Fig. 1.

Pero con los resultados experimentales obtenidos no fue posible comprobar su alta resistencia térmica. Las investigaciones realizadas indicaron que esto se debía a que las polipirronas no presentaban una estructura perfecta a lo largo de la cadena, sino que contenía unidades residuales del precursor.

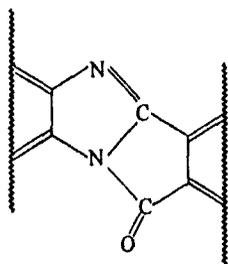


Fig. 1. Estructura de la unidad repetitiva pirrona

Por esta razón, desde 1970 ya casi no se continuó la investigación acerca de las polipirronas. Sin embargo, durante estas últimas décadas los poliheteroarilenos se han seguido desarrollando en forma considerable.

Por otro lado, el hecho de no tener una estructura perfecta en una polipirrona, también puede afectar las propiedades ópticas del polímero, ya que no se tiene una estructura altamente conjugada.

Por tales motivos, en el presente trabajo se pretende utilizar los conocimientos desarrollados en el área de los poliheteroarilenos para estudiar la posibilidad de obtener más alta conversión a polipirronas con mayor peso molecular. Esto con el fin de que sean utilizadas en electroóptica y otras tecnologías.

Así, se plantearon los siguientes objetivos para el desarrollo de la investigación:

- ◊ Analizar la posibilidad de obtener polipirronas con más alta conversión y mayor peso molecular.
- ◊ Estudiar el mecanismo de la reacción de ciclodeshidratación para la formación de polipirronas.

CAPITULO I
POLIPIRRONAS AROMATICAS

1.1. Generalidades

1.1.1. Polímeros en escalera

Los polímeros en escalera, clase especial de polímeros de doble ruptura³, son de particular interés debido a que, teóricamente, deben poseer una mayor resistencia a cualquier tipo de degradación en comparación a otros polímeros convencionales.

Muchas propiedades de los polímeros, tales como resistencia a la tensión y tenacidad, están directamente relacionadas al peso molecular del material. Cualquier reacción que produzca una división (disminuyendo el peso molecular del polímero) afectará estas propiedades. En un polímero lineal con enlaces simples a lo largo de la cadena, tales como polipropileno, poliestireno y poliacrilonitrilo, cualquier ruptura en sus cadenas principales del polímero reducirá el peso molecular promedio a la mitad del valor original¹, su representación esquemática se muestra en la figura 1.1.

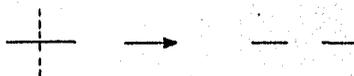


Fig. 1.1. Representación esquemática de la ruptura de un polímero lineal.

Los polímeros en escalera, llamados así debido a que el diagrama esquemático de su estructura molecular semeja al de una escalera (fig. 1.2), presentan un comportamiento

diferente. Estos polímeros también se conocen como polímeros de "doble ruptura" o de "red lineal ordenada".

Además de su resistencia a la degradación, muchos polímeros en escalera regulares, debido a su rigidez y restricción a la rotación, presentan un comportamiento de cristal líquido. Los polímeros en escalera altamente conjugados, debido a su planaridad, tienen propiedades eléctricas muy interesantes.

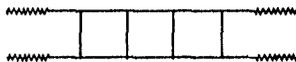


Fig. 1.2. Representación esquemática de los polímeros de escalera.

Esta clase de polímeros pueden sufrir la ruptura de cualquier enlace simple en la cadena sin que se presente una disminución en el peso molecular ni un deterioro en sus propiedades. Si la ruptura de los enlaces simples ocurre al azar a lo largo de la cadena, varias rupturas pueden ocurrir antes de que se produzca un rompimiento en la cadena (fig. 1.3).

De esta manera, se espera que los polímeros de escalera sean más resistentes a degradación mecánica, química y térmica respecto sus contratipos de cadena simple.

La estabilidad térmica de los polímeros en escalera se incrementa de manera proporcional al número de anillos formados, debido a que la estructura se aproximaría más a una configuración tipo escalera.

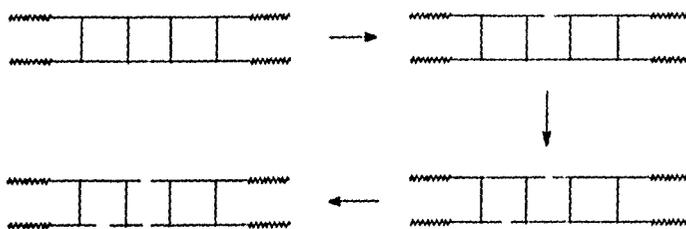


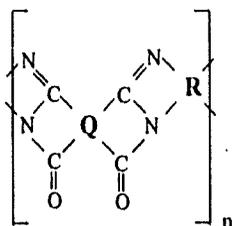
Fig. 1.3. División de cadenas poliméricas tipo escalera.

De ahí que es necesario que la estructura de escalera a lo largo de la cadena sea completa, es decir, en cada unidad repetitiva, para obtener una máxima estabilidad térmica en el polímero.

1.1.2. Polipirronas aromáticas como representantes de polímeros en escalera

En 1965, dos grupos de investigadores, Bell y Pezdirtz⁴, en NASA; y C. S. Marvel y F. Dawans⁵, en la Universidad de Arizona, descubrieron casi simultáneamente una familia de polímeros en escalera, llamados polipirronas.

La estructura característica de las polipirronas, también conocidas como poliimidazopirrolonas, polibenzimidazobenzofenantrolinas o polibenzoilenbenzimidazoles,^{6,7} es la siguiente (fig. 1.4):



donde Q y R:

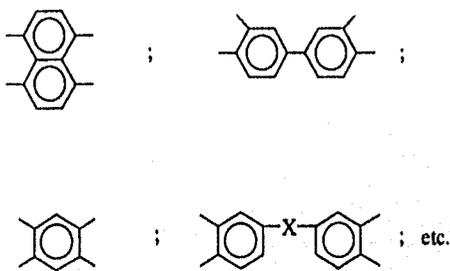


Fig. 1.4. Estructura de las polipirronas.

Las polipirronas prometían, de acuerdo a los estudios teóricos, tener mejores propiedades que cualquier otra clase de poliheteroarileno, pues conjuntaban las ventajas de una estructura de escalera con las de la presencia de heterociclos. Es por eso que a fines de los sesenta y principios de los setenta, varios investigadores realizaron estudios sobre las polipirronas en NASA, DuPont de Nemours & Company, Inc., en el laboratorio de

materiales de la Fuerza Aérea en Ohio, E.U.A., así como en el Instituto Carnegie-Mellon en Pensilvania.⁸⁻¹²

Las polipirronas sintetizadas por esos grupos de investigación, fueron obtenidas a partir de monómeros tetrafuncionales: dianhídridos y tetraaminas o sus derivados. Los polímeros obtenidos presentaron las siguientes propiedades generales:

- ◊ Alta resistencia térmica (pérdida de peso considerable arriba de los 600°C).
- ◊ Resistencia a tratamientos químicos. Solubilidad solamente en ácidos fuertes, por ejemplo ácido sulfúrico concentrado.
- ◊ Resistencia a radiaciones ionizantes.
- ◊ Propiedades ópticas no comunes en polímeros: color rojo profundo, en ocasiones casi negro.
- ◊ Apariencia metálica (posibilidad de reflejar imágenes a través de su superficie).

Sin embargo, aunque las polipirronas presentaron buenas propiedades, no correspondieron a los resultados esperados y tampoco superaron en forma considerable a sus análogos lineales. La mayoría de los investigadores atribuyeron esta diferencia entre los resultados experimentales y los esperados a problemas en los métodos de síntesis.^{4,5,7}

1.2. Métodos convencionales de síntesis

Para la obtención de polipirronas se requieren monómeros tetrafuncionales, específicamente dianhídridos de ácidos aromáticos tetracarboxílicos y tetraaminas aromáticas.

Algunos investigadores^{5,7} sustituyeron éstos por compuestos derivados, como cloruros de acilo y éteres, reemplazando a los dianhídridos, y sales de tetraamina tetrahidrocloradas, sustituyendo a las tetraaminas. Pero el uso de este tipo de compuestos no mostró ventaja alguna en los productos respecto a los reactivos originales.

Existen tres métodos de policondensación principales para la síntesis de polipirronas: por arriba de la temperatura de fusión, en una etapa y en dos etapas.

La policondensación por fusión fue desarrollada por C. S. Marvel y F. Dawans⁵. Este método resultó inadecuado para la formación de polipirronas, ya que se obtiene un polvo de difícil procesamiento.

La policondensación en una etapa de un dianhídrido con una tetraamina en ácido polifosfórico, también fue utilizada por C. S. Marvel y F. Dawans⁵; y la policondensación en dos etapas de dichos monómeros en solventes apróticos (procedimiento análogo al utilizado para la obtención de poliimidas aromáticas); por Bell y Jewell⁷ en 1967, y recientemente por W. Zhou y F. Lu.¹³

1. 2. 1. Policondensación en una etapa ⁵

Este método consiste en una policondensación de un dianhidrido con una tetraamina en ácido polifosfórico al 116 % a alta temperatura (200 °C). El esquema de reacción es el siguiente:

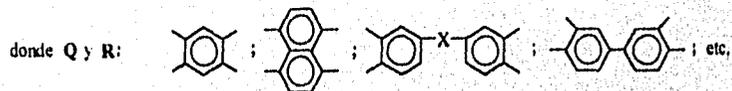
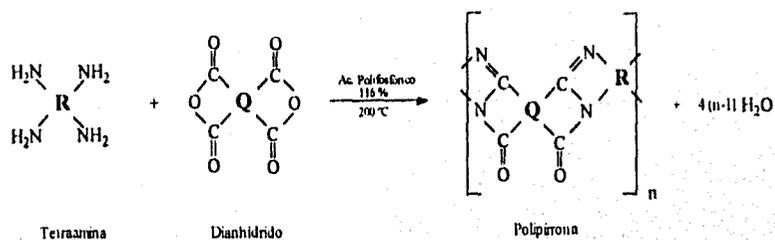


Fig. 1.5. Esquema de reacción de policondensación en una etapa.

Aunque los polímeros obtenidos presentaron un peso molecular elevado, con viscosidades intrínsecas del orden de 1.1 a 1.8, la temperatura de descomposición registrada fue muy baja. Esto se debió a que el ácido polifosfórico es difícil de remover, además de no ser muy buen disolvente. Por lo anterior, fue necesario desarrollar métodos de síntesis alternativos.

1. 2. 2. Policondensación en dos etapas ^{7,13}

Este método se desarrolla en dos etapas principales de reacción. El esquema de reacción se presenta en la Fig. 1.6. En la primer etapa de este método se lleva a cabo una condensación a baja temperatura, con los mismos monómeros utilizados en la síntesis en una etapa. Para la reacción se utilizan solventes apróticos de tipo amida, por ejemplo: N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetil sulfóxido (DMSO), y hexametilfosforamida (HPM).

De esta etapa se obtiene un polímero precursor soluble y procesable, características que se aprovechan para darle forma (películas, fibras, recubrimientos, etc.). En la siguiente etapa se convierte el precursor en producto final por tratamiento térmico en estado sólido. La temperatura de esta etapa es del orden de 300 a 400 °C.

Aunque este método parece simple en operación, en realidad requiere condiciones muy específicas para obtener un polímero de alto peso molecular. Además, la elevada temperatura que se utiliza en la última etapa produce problemas en la calidad de la polipirrona, los cuales se discuten a continuación.

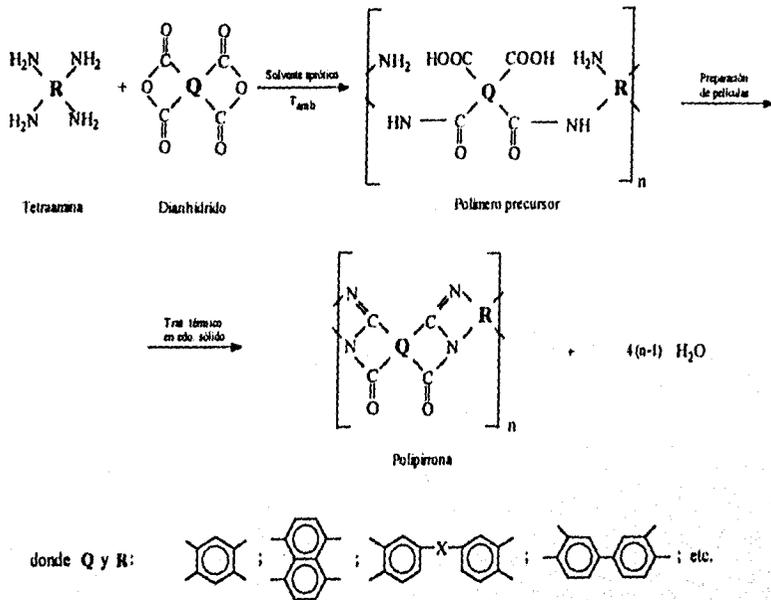


Fig. 1.6. Esquema de reacción de policondensación en dos etapas.

1.2.3. Problemas para la formación de polipirronas con estructura perfecta

Cuando la ciclodeshidratación del ácido poliamino único es incompleta, se obtiene un copolímero polipirrona-precursor, que afecta la resistencia térmica del material y posiblemente las propiedades electroópticas del material.

La ciclodeshidratación parcial se puede atribuir a varios factores, los cuales se analizan a continuación.

Desde el punto de vista estadístico, Flory¹⁴ realizó estudios acerca de la reacción intramolecular al azar entre pares adyacentes de grupos funcionales en una cadena polimérica. Los cálculos indicaron que el límite máximo de conversión para esta reacción es de 86.5 %, debido a que los grupos funcionales simples estaban ocasionalmente aislados entre pares de grupos que sí habían reaccionado. Este comportamiento estadístico representa una barrera para la síntesis de una estructura perfecta de cualquier polímero conteniendo grupos funcionales laterales.

Por otra parte, muchas cadenas poliméricas con estructura de escalera son insolubles en solventes comunes, debido en gran parte a la falta de rotación en la cadena. Así, el polímero precipita de la solución antes de que se complete la reacción.³

Sykes y Young¹⁵ observaron un fenómeno de descarboxilación que impide la conversión completa a la estructura de polipirrona.

También puede ser resultado del incremento en la rigidez de la cadena, lo cual es inherente en la estructura de las polipirronas. Como las cadenas de polímero se tornan más

rígidas, los grupos sin reaccionar encuentran dificultad en adquirir la orientación adecuada para participar en la reacción de ciclodeshidratación. La descarboxilación de algunos de estos grupos que no han reaccionado también puede ocurrir bajo estas condiciones.

La conversión incompleta a polipirronas también puede deberse a un efecto de interrupción cinética.¹⁶ Si las reacciones involucradas en el cierre del anillo son reversibles, el prolongado calentamiento para completar las reacciones puede causar un entrecruzamiento o redistribución al azar.

En una revisión de polímeros térmicamente estables realizada por C. Arnold¹⁷, se establece la posibilidad de que existan otros enlaces en una cadena o red polimérica, ya que la mayoría de los polímeros obtenidos por condensación contiene grupos funcionales diferentes a lo largo de la cadena, producto de reacciones secundarias.

I.3. Nuevas perspectivas del desarrollo de polipirronas aromáticas

I.3.1. Aplicación de polipirronas en óptica y electrónica

Actualmente la estructura de pirrona se utiliza en fotónica. Dicha estructura se presenta en los cromóforos, que son compuestos utilizados en los dispositivos electroópticos no lineales.

Los cromóforos están contenidos en moduladores electroópticos de materiales poliméricos polares. Para su aplicación en fotónica deben presentar propiedades ópticas no lineales, pero además deben ser térmicamente estables. Debido al bajo peso molecular que presentan, los cromóforos requieren de un polímero de soporte, entre los cuales las poliimidas han sido ampliamente utilizadas.¹⁸

Así, resulta interesante producir películas con estructura conjugada y alta resistencia térmica. De esta manera se tendría un material con las propiedades electroópticas requeridas y que además resista los tratamientos térmicos y químicos del proceso de manufactura para dispositivos electroópticos.

Como ya se mencionó anteriormente, las polipirronas presentan propiedades electroópticas. Estas propiedades se deben a la conjugación π y especialmente al traslape significativo del orbital π esperado para esta clase de polímeros. El hecho de que las polipirronas presenten este tipo de propiedades, hace que éstas puedan ser aplicables en el área de óptica no lineal.

Por lo anterior, resulta necesario estudiar diferentes posibilidades para preparar películas de polipirrona con estructura completa.

1.3.2. Posibilidad para incrementar la conversión a polipirronas por métodos modernos desarrollados para poliheteroarilenos convencionales.

Como ya se mencionó anteriormente, en los años setenta disminuyó el interés por investigar acerca de las polipirronas, debido a que no presentaban ventajas sobre otros poliheteroarilenos ya conocidos.

Pero desde 1970 ha habido un considerable crecimiento en el área de poliheteroarilenos. Entre los poliheteroarilenos más estudiados y de mayor aplicación hoy en día, se encuentran las poliimidas.

El mercado mundial para las poliimidas¹⁸ en 1992 fue de 1,000 millones de dólares. Un líder mundial en poliimidas es la compañía duPont, con productos bien conocidos a nivel industrial como: Kapton ® (películas), Vespel ® (moldes), Pyralin ® (recubrimientos) y Avimid ® (composites).

Este desarrollo de las poliimidas se ha dado gracias a que las investigaciones realizadas para su estudio, han permitido obtener poliimidas con mejores propiedades, así como estudios sobre la relación estructura-propiedades.

Un ejemplo reciente e importante para el presente trabajo, es la investigación realizada sobre poliimidas aromáticas solubles basadas en 2,2-Bis(3-amino-4-hidroxifenil)hexafluoropropano (6F-OH),¹⁹ la cual proporcionó resultados muy interesantes.

Se sintetizaron poliimidas con 6F-OH y diferentes dianhídridos aromáticos por policondensación de un solo paso, o por el procedimiento de dos pasos utilizando tanto imidación térmica como química de ácidos poliámicos. Las poliimidas obtenidas se compararon en función de su estructura química, peso molecular, así como sus propiedades mecánicas y térmicas.

De la síntesis de policondensación de un solo paso en solventes fenólicos, se obtuvieron poliimidas hidroxiladas de alto peso molecular.

Al realizar la reacción de la 6F-OH con los diferentes dianhídridos en disolventes amídicos, se obtuvo el ácido poliámico (PAA). Por medio de la imidación térmica del PAA se obtuvieron películas quebradizas de hidroxipoliimidas (PI-6F-OH). Por el contrario, cuando la imidación de los mismos PAAs se llevó a cabo por vía química en una mezcla de piridina y anhídrido acético, se obtuvieron películas flexibles de poliimidas autosoportadas. El análisis de infrarrojo indicó que este último proceso fue acompañado de una esterificación de los grupos OH de la diamina, formándose polímeros con grupos laterales acetato. (PI-6F-Ac). Todas las poliimidas obtenidas fueron solubles en solventes orgánicos comunes.

En los resultados obtenidos por análisis térmicos y de infrarrojo, se observó que las poliimidas con grupos laterales R (R = OH o acetato) en posición orto al átomo de nitrógeno en la diamina, presentaban un reordenamiento a benzoxazol arriba de los 300 °C. La temperatura de inicio y la conversión de esta reacción de reordenamiento fueron controladas por el tipo de grupo lateral que presenta la poliimida.

El reordenamiento de imida a benzoxazol a temperaturas más bajas y mayor conversión se presentó en las polímidas con el grupo lateral acetato, PI-6F-Ac., obtenidas por imidación química.

Por analogía con esta investigación, se pensó en la posibilidad de obtener polipirronas a partir de polímeros precursores con grupos laterales que disminuyeran la temperatura de ciclodeshidratación, lo que evitaría algunos problemas en la síntesis, como por ejemplo efectos de descarboxilación.

Por lo anterior se plantean los siguientes objetivos:

- ◊ Analizar la posibilidad de obtener polipirronas con más alta conversión y mayor peso molecular, a partir de polímeros precursores con grupos laterales que permitan disminuir la temperatura de ciclodeshidratación.
- ◊ Estudiar el mecanismo de la reacción de ciclodeshidratación para la formación de polipirronas a partir de compuestos modelo.

El hecho de trabajar con compuestos modelo permite realizar un estudio de las polipirronas de una manera más simple que si se hiciera con los polímeros mismos.

El estudio del mecanismo de reacción de ciclodeshidratación, se realizó a través de la reacción modelo de anhídrido ftálico y 1,2-diamino benceno, en condiciones análogas para la formación de polipirrona. Esto se hizo para que los resultados obtenidos en los compuestos modelo fueran lo más cercanos al comportamiento de los polímeros estudiados.

Para realizar este estudio se eligió la polipirrona PM-DAB que se forma a partir de la 3,3'-Diaminobenzidina y el anhídrido piromelítico (Fig. 1.7).

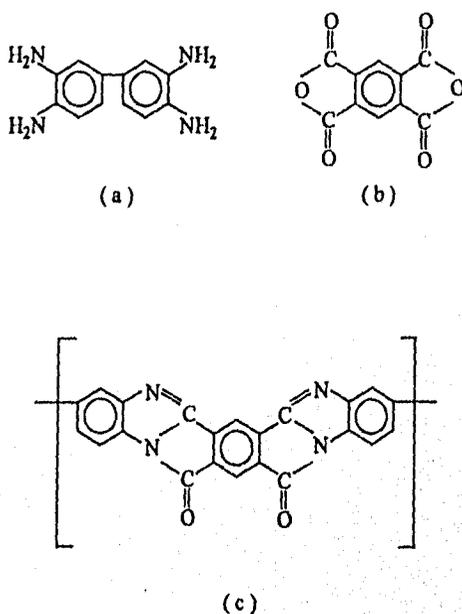


Fig. 1.7. (a) 3,3'-Diaminobenzidina, (b) anhídrido piromelítico y (c) polipirrona.

De estos monómeros se obtiene un polímero precursor, ácido poliamino-ámico el cual se trata térmicamente para obtener la polipirrona. Pero también se realiza una imidación química del precursor, con una mezcla de piridina y anhídrido acético para

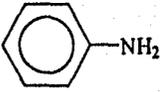
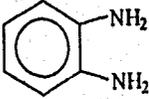
obtener una poliimida con grupo lateral acetamida PM-DAB-Ac, y con anhídrido trifluoroacético para obtener una poliisoimida con grupo lateral trifluoroacetamida PM-DAB-TFA. El PM-DAB-Ac y el PM-DAB-TFA son los polímeros precursores con grupos laterales que se estudiaron.

CAPITULO II
DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1. Material

El material utilizado para la experimentación se presenta en las tablas 3.1 y 3.2. En la primera se encuentran los reactivos utilizados en la síntesis de los polímeros y de los compuestos modelo; y en la segunda tabla los solventes utilizados como medios de reacción y otros utilizados para purificación de los compuestos modelo. Tanto los reactivos como los disolventes fueron adquiridos de Aldrich Chemical Corp. y Chriskev Corp.(USA). En las tablas se indica el método de purificación que se utilizó en los reactivos y solventes que requerían un mayor grado de pureza que el presentado por el proveedor.

Tabla 3.1. Compuestos utilizados para la síntesis de compuestos modelo y polímeros.

No.	Compuesto	Método de purificación	T _f (T _{eb}) ^a , °C
1	2	3	4
1	 Anilina	Secado con KOH y posteriormente destilado sobre polvo de Zn a 71°C y 9 mm Hg	(184)
2	 1,2-Diaminobenceno	Recristalizado de metanol	100-102

^a Los datos en paréntesis corresponden a temperaturas de ebullición.

Tabla 3.1. Continuación.

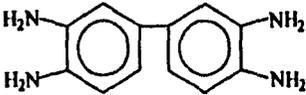
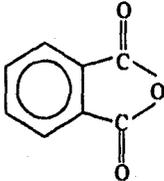
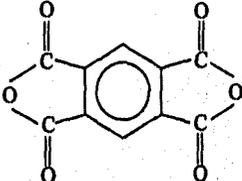
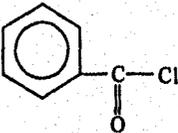
1	2	3	4
3	 <p data-bbox="381 573 577 624">3,3'-Diaminobenzidina (DAB)</p>	<p data-bbox="646 515 934 592">Recristalizado de metanol, sublimado a 10^{-5} mm Hg y 170°C.</p>	<p data-bbox="957 515 1030 540">179-180</p>
4	 <p data-bbox="408 877 554 929">Anhídrido ftálico (FA)</p>	<p data-bbox="646 763 934 839">Recristalizado de anhídrido acético, sublimado a 10^{-5} mm Hg y 105-110°C.</p>	<p data-bbox="957 763 1030 788">131-132</p>
5	 <p data-bbox="381 1191 577 1243">Anhídrido piromelítico (PMDA)</p>	<p data-bbox="646 1039 934 1115">Recristalizado de anhídrido acético, sublimado a 10^{-5} mm Hg y 245-250°C.</p>	<p data-bbox="957 1039 1030 1064">284-285</p>
6	 <p data-bbox="395 1424 563 1448">Cloruro de benzoilo</p>	<p data-bbox="646 1325 913 1376">Sin previa purificación. Pureza: 99+ %</p>	<p data-bbox="971 1353 1016 1378">(198)</p>

Tabla 3.2. Solventes utilizados en la síntesis y purificación de los compuestos modelo y de los polímeros.

No.	Solventes	Método de purificación	T _{eb} , °C
1	Anhídrido acético (Ac ₂ O)	Se usó directo del proveedor. Pureza: 99+ %	138
2	Anhídrido trifluoroacético (TFAc ₂ O)	Se usó directo del proveedor. Pureza: 99+ %	39,5-40
3	Cloroformo	Se usó directo del proveedor. Pureza: 98 %	61
4	N,N-Dimetilformamida (DMF)	Secado y destilado con CaH ₂ , se almacenó en un lugar sin luz sobre BaO.	153
5	Etanol	Se usó directo del proveedor. Pureza: 98 %	78-79
6	1-Metil-2-pirrolidona (NMP)	Secado y destilado con CaH ₂ , se almacenó en un lugar sin luz sobre BaO.	202-204
7	Nitrobenzeno	Se usó directo del proveedor. Pureza: 99+ %	210-211
8	Piridina (Py)	Se usó directo del proveedor. Pureza: 99+ %	115
9	Tolueno	Se usó directo del proveedor. Pureza: 98 %	110

También se emplearon solventes deuterados, los cuales sirvieron para preparar las soluciones utilizadas para los análisis de resonancia magnética nuclear.

II.2. Síntesis de los polímeros y compuestos modelo

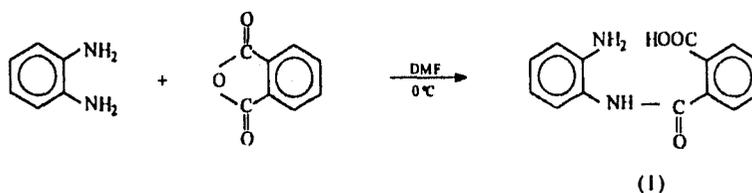
Los polímeros y los compuestos modelo fueron sintetizados por la ruta de condensación en dos etapas:

- ◊ La primera consiste en una acilación de o-diaminas o bis(o-diaminas) con anhídridos o dianhídridos de ácidos di o tetracarboxílicos, respectivamente. La reacción se lleva a cabo a temperaturas entre -20°C a 25°C en disolventes apróticos, como DMF. Se obtiene el compuesto modelo de ácido aminoámico o el polímero, según sea el caso. Los esquemas de estas reacciones y detalles de las síntesis se presentan en las secciones II.2.1 y II.2.2 para compuestos modelo y polímeros, respectivamente.
- ◊ En la segunda etapa se lleva a cabo la ciclodeshidratación del ácido aminoámico por vía térmica, formándose la pirona. En este proceso de ciclodeshidratación ocurre a través de intermediarios, como N-(o-aminofenil)ftalimida o 2-(o-carboxifenil) benzimidazol. La información detallada se encuentra en las secciones antes mencionadas.

Además, se realizó ciclodeshidratación del ácido aminoámico o sus análogos poliméricos por vía química. Se utilizaron como agentes deshidratantes: a) una mezcla de anhídrido acético y piridina, formándose una imida o poliimida, según sea el caso, con grupo lateral acetamida. También se utilizó otro anhídrido de un ácido más fuerte, anhídrido trifluoroacético, obteniéndose una isoimida o poliisoimida con grupo lateral trifluoroacetamida.

II.2.1. Compuestos Modelo

II.2.1.1. Acido *N*-(*o*-aminofenil) ftalámico (I)

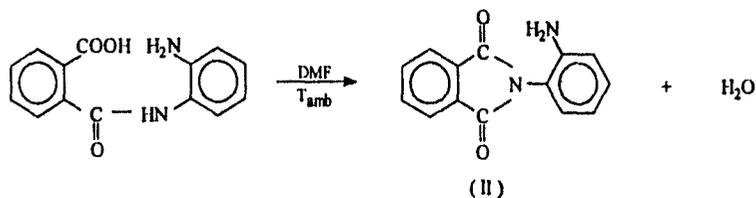


Se preparó una solución de 10.8 g (0.10 mol) de 1,2-diaminobenceno en 50 mL de DMF. A esta solución se agregó, mediante goteo, una solución de 14.8 g (0.10 mol) de anhídrido ftálico en 70 mL de DMF. El sistema se mantuvo en agitación durante 2 h a 0 °C. Se precipitó con tolueno obteniéndose un compuesto blanco, el cual se lavó con acetona y se secó a 10⁻⁶ mm Hg y temperatura ambiente.

La conversión fue del 85 % en base al anhídrido. El punto de fusión fue de 148°C (lit², P_r 151-152 °C). El espectro de infrarrojo se muestra en la fig. 3.1.

Además se realizó análisis elemental, calculado para C₁₄H₁₂O₃N₂: C, 65.62%; H, 4.72%; N, 10.93%. Encontrado: C, 65.17%; H, 4.46%; N, 10.16%.

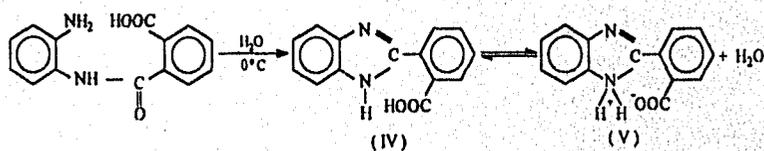
II.2.1.2. *N*-(*o*-aminofenil)ftalimida (II)



La solución ácido amino ámico fue diluida con agua y después de 48 horas se obtuvieron cristales amarillos en forma de aguja, los cuales se recrystalizaron en cloroformo y se secaron a 10^{-6} mm Hg y temperatura ambiente. La conversión fue del 29 % en base al ácido *N*-(*o*-aminofenil)ftalámico. El punto de fusión fue de 199°C (lit. ^{2,5} P_f 194-195 $^{\circ}\text{C}$). El espectro de infrarrojo se muestra en la fig. 3.8 y el de RMN en la fig. 3.9.

Análisis elemental, calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$: C, 70.59%; H, 4.20%; N, 11.76%.
Encontrado: C, 70.32%; H, 4.75%; N, 11.05%.

II.2.1.3. 2-(*o*-carboxifenil)benzimidazol (IV) y zwitterlon (V)



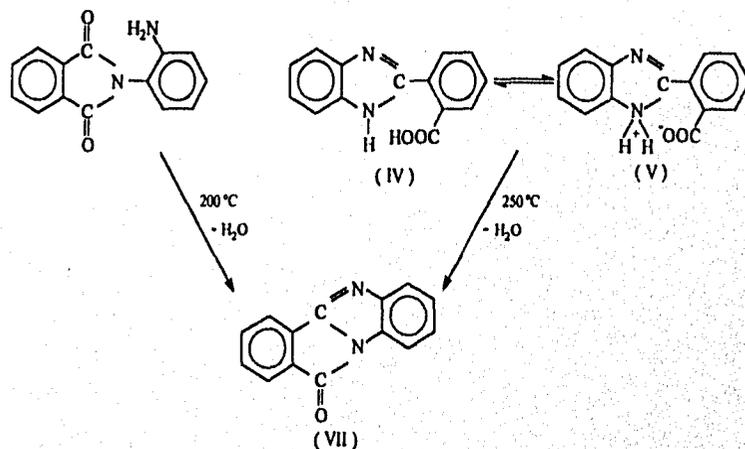
A la solución de ácido amino ámico se agregó agua fría y después de 30 min a 0°C se obtuvieron cristales blancos de forma esférica, los cuales se secaron en vacío de 10^{-6} mm

Hg y temperatura ambiente. La conversión fue del 25 % en base al ácido. El punto de fusión fue de 248°C (lit ³, P_f 245 °C). En estas condiciones se obtuvo el 2-(o-carboxifenil)benzimidazol como zwitterion (V). El espectro de infrarrojo se muestra en la Fig. 3.7.

Análisis elemental, calculado para C₁₄H₁₀O₂N₂: C, 70.59%; H, 4.20%; N, 11.76%.

Encontrado: C, 69.96%; H, 4.56%; N, 11.02%.

II.2.1.4. Pirrona (1,2-benzoilbenzimidazol, VII)



En una ampolleta se calentó N-(o-aminofenil)ftalimida a 200°C en atmósfera de argón, durante media hora, observándose un polvo café en la parte inferior de la ampula. La purificación del compuesto se realizó por sublimación (300 °C) y se obtuvieron cristales

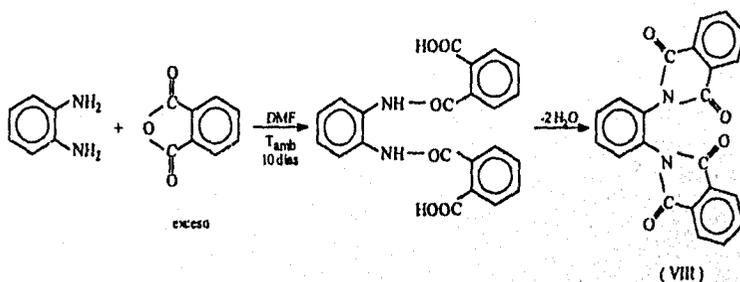
amarillos. El punto de fusión fue de 212°C (lit ^{2,5}, P_f 214-215 °C). El espectro de infrarrojo se muestra en la fig. 3. 6.

Análisis elemental, calculado para C₁₄H₈ON₂: C, 76.36%; H, 3.64%; N, 12.73%.

Encontrado: C, 76.23%; H, 3.50%; N, 12.61%.

También fue obtenida por calentamiento de 2-(*o*-carboxifenil)benzimidazol a 250 °C durante media hora en atmósfera de argón.

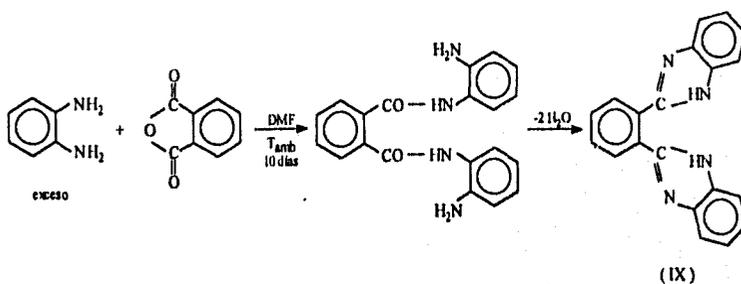
II.2.1.5. *N, N'*-diftaloil-*o*-fenilendiamina (*o*-Fenilendíimida, VIII)



Se preparó una solución de 10.8 g (0.10 mol) de 1,2-diaminobenceno en 50 mL de DMF. A esta solución se agregó, mediante goteo, una solución de 29.6g (0.20 mol) de anhídrido ftálico en 70 mL de DMF. El sistema se mantuvo en agitación a temperatura ambiente. Después de 10 días el compuesto se precipitó en tolueno, se lavó con acetona y se secó a 10⁻⁶ mm Hg y temperatura ambiente. El compuesto fue calentado a 300°C durante 30

min. en atmósfera de argón. La conversión fue del 25 %. El punto de fusión fue de 447 °C (lit², P_f 448-450 °C). El espectro de infrarrojo se muestra en la fig. 3. 5.

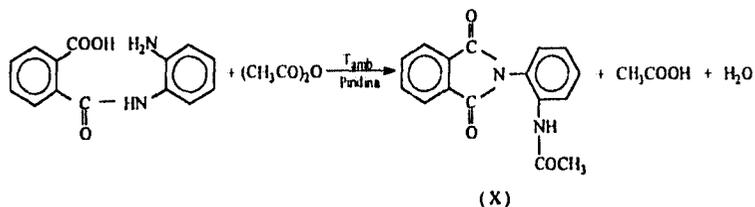
II.2.1.6. *o*-Fenilendibenzimidazol (IX)



Se preparó una solución de 21.6 g (0.20 mol) de 1,2-diaminobenceno en 50 mL de DMF. A esta solución se agregó, mediante goteo, una solución de 29.14.8(0.20 mol) de anhídrido ftálico en 70 mL de DMF. El sistema se mantuvo en agitación a temperatura ambiente. Después de 10 días se agregó tolueno y después de 30 min se obtuvo un polvo blanco, el cual se lavó con acetona y se secó a 10⁻⁶ mm Hg y temperatura ambiente. El compuesto fue calentado a 300°C durante 30 min. en atmósfera de argón. La conversión fue del 15 % en base al anhídrido. El punto de fusión fue de 447 °C (lit², P_f 448-450 °C). El espectro de infrarrojo se muestra en la fig.

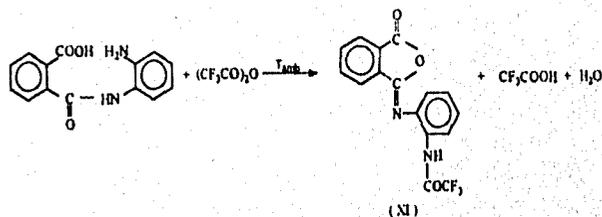
3. 4.

II.2.1.7. *N*(*o*-acetamidafenil)ftalimida (X)



La solución del ácido aminoácico, que se obtuvo como se describe anteriormente(sección II.2.1.1), se diluyó con una mezcla de imidización de anhídrido acético y piridina (1:1). Se mantuvo a temperatura ambiente durante 40 h. Se agregó agua y después de 15 min se obtuvo un precipitado blanco, el cual se lavó y secó a 10^{-4} mm Hg y temperatura ambiente. La conversión fue del 45 % en base al ácido. El punto de fusión fue de 199°C . el espectro de infrarrojo se muestra en la fig. 3. 10.

II.2.1.8. *N*(*o*-trifluoroacetamida)isofthalimida (XI)



La solución del ácido aminoácico, que se obtuvo como se describe anteriormente (sección II.2.1.1), se diluyó con anhídrido trifluoroacético (1:1). Se mantuvo a temperatura

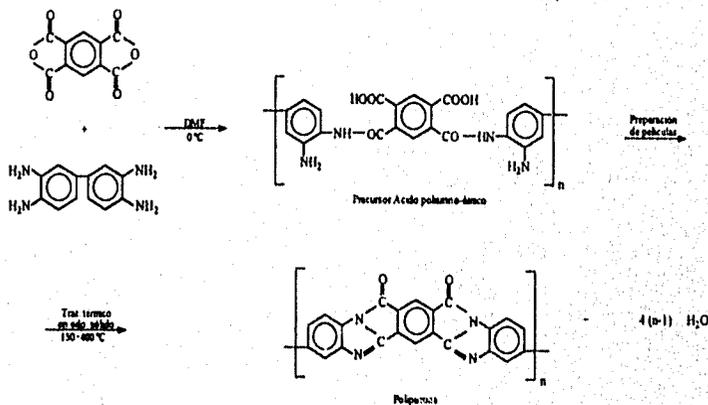
ambiente durante 40 h., obteniéndose un polvo con coloración amarilla. Se agregó agua y después de 20 min se obtuvo un precipitado amarillo, el cual se lavó y secó a 10^{-6} mm Hg y temperatura ambiente. La conversión fue del 55 % en base al ácido. El punto de fusión fue de 231 °C. El espectro se muestra en la fig. 3. 11.

II.2.2. Polímeros

II.2.2.1. Polipirrona

El nombre completo de la polipirrona de acuerdo a la IUPAC es polímero de 13H,15H-bisbenzimidazol[1,2-a:1',2'-a']benzo[1,2-c:5,4-c']dipirrol-13,15-diona. De ahí que su nombre haya sido simplificado a polipirronas.

La preparación de la polipirrona se lleva a cabo en varias etapas, las cuales se representan en el siguiente esquema de reacción.



Precursor-Acido Poliamino-ámico

Se preparó una solución de 2.23 g (0.0104 mol) de diaminobenzidina en 10 mL de DMF. A esta solución se agregó, mediante goteo, una solución de 2.27 g (0.0107mol) de anhídrido piromelítico en 15 mL de DMF. Después de 1 h de agitación, se agregó un exceso del 5 % de anhídrido piromelítico. El sistema se mantuvo en agitación a 0°C durante 3 h, obteniéndose una solución viscosa de color ámbar, con la cual se prepararon las películas. El espectro se muestra en la fig. 3. 12.

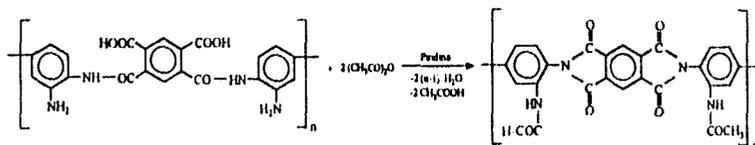
Preparación de películas

Las películas de los polímeros se realizaron de la siguiente manera: sobre una placa de vidrio perfectamente limpia se agregó un poco de solución, controlando el espesor con moldes metálicos. Las películas se secaron a vacío de 10^{-6} mm Hg a temperatura ambiente durante 5 h. Posteriormente se calentaron por periodos de 1 h hasta que la película presentara peso constante. Se prepararon películas delgadas (5 μm) para FTIR y gruesas (50 μm) para análisis térmico.

Conversión térmica a Polipirrona

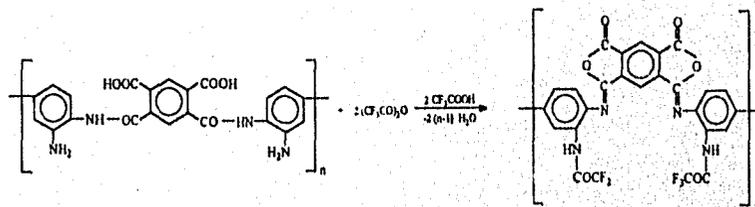
Una película del precursor-ácido poliamino ámico se calentó a 300 °C durante ½ h. La película presentó un color rojo oscuro muy intenso. El espectro de la polipirrona se muestra en la fig. 3.17.

II.2.2.2. Poliimida con grupo lateral acetamida



Una película del ácido poliaminoámico fue sumergida en una mezcla 1:1 de anhídrido acético y piridina durante 48 h a temperatura ambiente. La película obtenida, de color amarillo opaco, fue secada a vacío de 10^{-6} mm Hg a temperatura ambiente. El espectro se muestra en la fig. 3. 14.

II.2.2.3. Polioimida con grupo lateral trifluoroacetamida



Una película de ácido poli[N-(o-aminodifenil)] piromelítico fue sumergida en anhídrido trifluoroacético durante 24 h a temperatura ambiente. La película obtenida de color rojo oscuro, fue secada a vacío de 10^{-6} mm Hg a temperatura ambiente. El espectro se muestra en la fig. 3. 15.

II.3. Técnicas de análisis utilizadas

II.3.1. Viscosidad inherente

Se utilizó esta determinación como una estimación del peso molecular de los polímeros ácido poliaminoámico, polisoimida con grupo lateral trifluoroacetamida y poliimida con grupo lateral acetamida. Para realizar las determinaciones se prepararon soluciones del polímero en DMF con concentración de 0.5 g/dL. Las mediciones se realizaron en un viscosímetro tipo Ubbelohde a temperatura de 25°C. Para mantener dicha temperatura se utilizó un termostato marca Techne modelo TU-16D.

La fórmula utilizada para calcular la viscosidad inherente¹ fue la siguiente:

$$\eta = (\ln \eta_r) / C$$

donde:

η = Viscosidad Inherente, dL/g

$\eta_r = t/t_0$ = Viscosidad relativa

C = Concentración de cada solución, g/dL

t = Tiempo de flujo de la solución polimérica, seg

t_0 = Tiempo de flujo del disolvente, seg

II.3.2. Solubilidad

Esta propiedad nos permite determinar si el polímero puede ser procesable. Las pruebas de solubilidad se realizaron siguiendo el siguiente procedimiento: a una mezcla de 0.2 g de la muestra se agregaron 0.8 g de disolvente, se mantuvo en agitación durante 3 h. Si la muestra no disolvía, se agregaba disolvente hasta alcanzar una concentración de 10 % de polímero. En este caso se mantenía en agitación durante 24 h.

II.3.3. Espectroscopia de Infrarrojo

Esta técnica nos permite identificar la estructura química de los compuestos modelo y los polímeros. Los espectros se corrieron en un intervalo de 600 a 4000 cm^{-1} a temperatura ambiente, en un espectrómetro de infrarrojo FT-IR Nicolet Modelo 510P. Para los compuestos modelo se prepararon pastillas con bromuro de potasio y para los polímeros películas de $\sim 5 \mu\text{m}$.

II.3.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Se realizaron análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) para algunos de los compuestos modelo sintetizados, en un equipo de resonancia magnética nuclear marca Varian, modelo Unity 300. Las muestras se corrieron a una frecuencia de 300 Mhz para ^1H y 75 MHz para ^{13}C , utilizando como línea de referencia interna la de TMS. Los disolventes utilizados fueron cloroformo y DMSO, ambos deuterados.

11.3.5. Análisis de elementos

Las muestras fueron enviadas a Desert Analytics, perteneciente a JEOL de México, S.A. de C.V., para realizar análisis de elementos. Los elementos que se cuantificaron fueron carbono, hidrógeno y nitrógeno.

11.3.6. Análisis Térmico

Para realizar este tipo de análisis se utilizó un analizador termogravimétrico de alta resolución marca DuPont, modelo TGA-2950. Los análisis se realizaron en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. También se realizaron análisis con un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC-910, marca DuPont.

CAPITULO III
RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 Compuestos Modelo

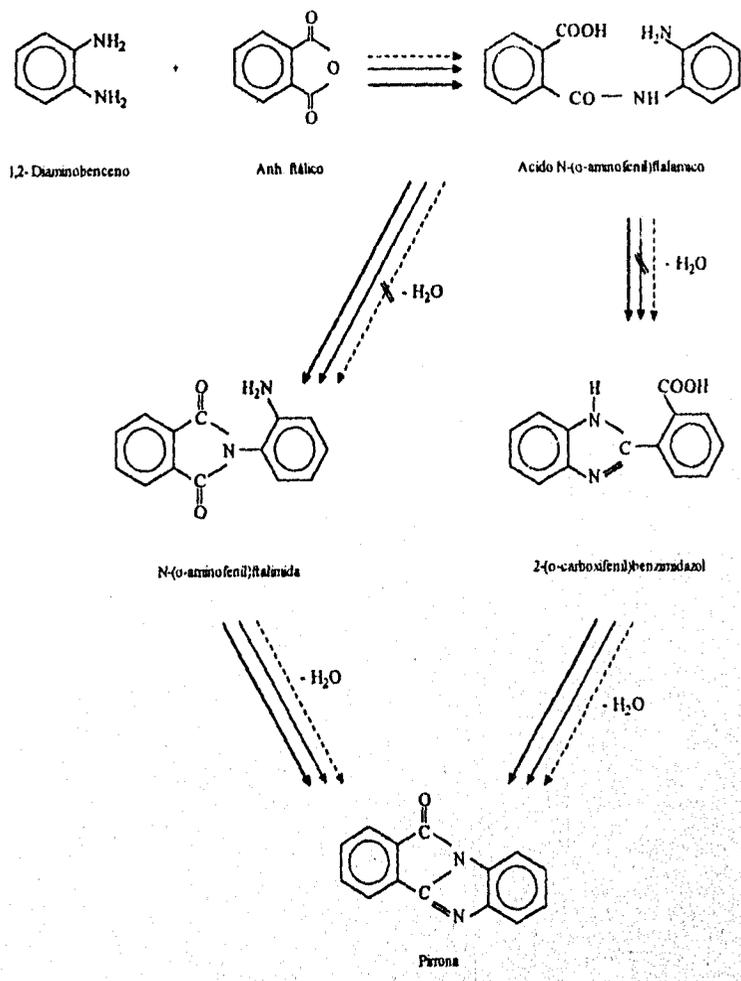
Anteriormente se planteó que uno de los objetivos del presente trabajo es estudiar la posibilidad de obtener polipirronas con más alta conversión y mayor peso molecular, para lo cual se requiere conocer el mecanismo de reacción para la formación de la polipirrona, es decir, la manera en que se llevan a cabo los procesos de ciclización del polímero precursor al producto final.

Para cubrir dicho objetivo se utilizan compuestos modelo, ya que éstos son fáciles de separar, la identificación de la estructura es más sencilla y presentan mayor solubilidad, en comparación a los sistemas poliméricos análogos.

El mecanismo de reacción de las polipirronas fue estudiado a través de compuestos modelo por diferentes grupos de investigación,^{6, 8, 21} pero no llegaron a resultados similares. Bistrzycki y Lecco²¹ realizaron su estudio utilizando 1,2-diaminobenceno y anhídrido ftálico para la síntesis del compuesto modelo, encontrando que a partir del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico era posible la formación del 2-(o-carboxifenil)benzimidazol pero no la de la N-(o-aminofenil)ftalimida. El esquema de reacción que propusieron se muestra en el Esq. 3.1a.

J.G. Colson, R.H. Michel y R.M. Plaufer⁸ utilizaron los mismos reactivos, pero llegaron a la conclusión que del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico se forma la N-(o-aminofenil)ftalimida, pero el 2-(o-carboxifenil)benzimidazol no podía ser obtenido. La ruta de reacción se muestra en el Esq. 3.1b.

El esquema de reacción propuesto por Young⁶ se muestra en el Esq. 3.1c. Young encontró que del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico era posible la formación de la N-(o-aminofenil)ftalimida y del 2-(o-carboxifenil)benzimidazol, ambos intermediarios para la formación de la pirrona.



Esq. 3.1. Esquema de reacción propuesto por a) Bistrzycki y Lecco²¹ (----->); b) J.G. Colson, R.H. Michel y R.M. Plaufer⁸ (----->); y c) Young⁶ (----->).

Además, existen otras dos estructuras posibles de la etapa de ciclodeshidratación primaria, que fueron propuestas por W. W. Paudler y A. G. Zeiler.²² Dichas estructuras son diamida (III) y lactona (VI), las cuales pueden observarse en el Esq. 3.2 de la sección 3.1.1.

El mecanismo real no se ha determinado y se requiere un análisis más detallado. En el presente trabajo se estudió el mecanismo a partir de los mismos reactivos, realizando las síntesis en condiciones análogas al método de polimerización.

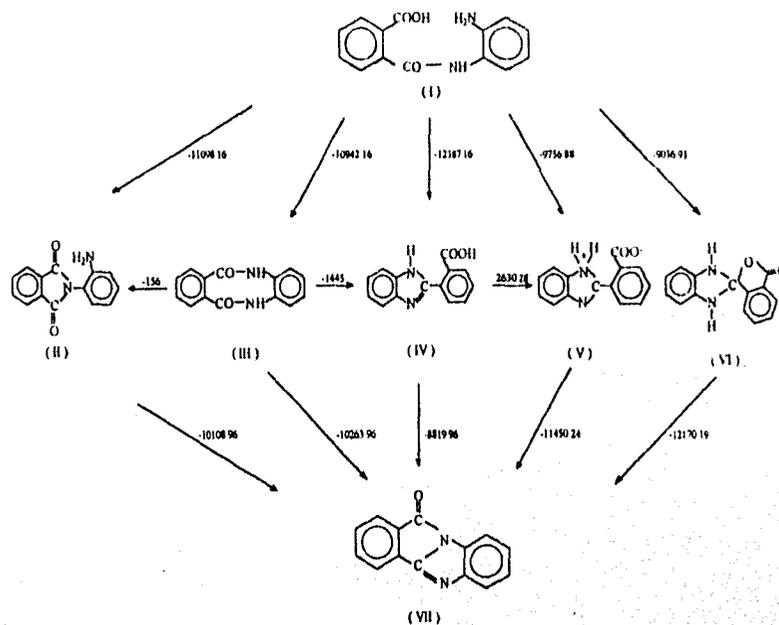
Además del estudio experimental se realizó un estudio termodinámico como una herramienta que permitiera obtener mayor información acerca del mecanismo.

III.1.1. Estudio termodinámico de la formación de pirrona

En las investigaciones realizadas anteriormente^{5,6,8,21} no se presentó ningún problema con la etapa de formación del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico, sino con las etapas de ciclización posteriores. Por esto el estudio termodinámico se realizó a partir de las etapas de ciclización del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico a pirrona.

En la primera etapa de ciclización se presenta la posibilidad de formación de cinco estructuras diferentes: 2 N-(o-aminofenil)ftalimida (II), diamida (III), 2-(o-carboxifenil)benzimidazol (IV), 2-(o-carboxifenil)benzimidazol zwitterion (V), y lactona (VI), las cuales se presentan en el Esq. 3.2. En esta etapa se elimina una molécula de agua, por lo que se le llama ciclodeshidratación primaria.

Si se elimina otra molécula de agua en cualquiera de los isómeros se lleva a cabo la ciclodeshidratación secundaria, formándose la pirrona. Para los compuestos II y IV, la ciclización secundaria ocurre por la reacción del grupo lateral carboxílico o amina con el



Esq. 3.2. Esquema general de formación de pirona a partir del ácido N-(o-aminofenil)talámico. ΔG_{400K} [=] cal/mol.

ciclo imida o benzimidazol, respectivamente, obteniéndose finalmente la pirona. La ciclodeshidratación secundaria de los compuestos (III) y (VI) resulta más complicada. El objetivo de realizar un estudio teórico es conocer, desde el punto de vista termodinámico, cuál de los compuestos intermedios propuestos es más factible que se forme a partir del ácido N-(o-aminofenil)talámico y cuál de ellos es más favorable para la formación de la pirona.

Los cálculos fueron realizados utilizando el método AM1 del paquete Cerius con optimización total de la geometría, los datos termodinámicos fueron obtenidos de un cálculo de frecuencias sobre la estructura del gradiente mínimo y óptimo en cada caso. Las geometrías iniciales fueron obtenidas por el Método de Mecánica Molecular Universal del mismo paquete de software.

Los valores teóricos de ΔH y ΔS de los compuestos fueron utilizados para obtener la correspondiente energía de Gibbs para cada paso de la reacción modelo, utilizando la ecuación conocida:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Se realizaron cálculo a $T = 300$ y 400 K. En ambas temperaturas los valores presentan la misma tendencia, pero se aprecia en forma más clara en los ΔG obtenidos a 400 K, y son los que se presentan en el Esq. 3. 2.

De acuerdo a los resultados obtenidos existe la posibilidad de que se formen los cinco intermediarios propuestos, ya que en todos los casos se tienen energías negativas.

La energía libre del proceso global de transformación del ácido (I) a pirrona (VI) a través de los diferentes intermediarios es la misma, $\Delta G_{400\text{ K}} = -21207.12$ cal/mol, por lo que no es posible determinar la ruta más factible apartir de este dato. Así, se requiere analizar los valores obtenidos en cada etapa del proceso de formación de pirrona a través de los diferentes intermediarios.

Para la ciclodeshidratación primaria, el intermediario (IV) es el que presenta mayor posibilidad de formarse a partir del ácido (I) y el que tiene menor es (VI), por lo que se descarta esta última ruta posible.

Aunque la posibilidad de que se forme (III) es cercana a la de (II), se observa que (III) es más inestable ya que puede transformarse a (II) y (IV). No es probable que el

compuesto (IV) presente un arreglo a zwitterion (V), pues presenta una energía libre positiva.

Por lo anterior los intermediarios más favorables para la formación de pirrona son (II) y (IV). De estos, la ciclodeshidratación secundaria es más favorable para el compuesto (II), pues presenta una energía libre más negativa.

Del análisis de los resultados termodinámicos, se concluye:

- ◊ En la primera etapa de ciclización del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico (I), los compuestos N-(o-aminofenil)ftalimida (II) y 2-(o-carboxifenil)benzimidazol (IV) son los más favorables a formarse. La formación de (III), (V) y (VI) es posible, pero su estabilidad es menor.
- ◊ N-(o-aminofenil)ftalimida (II) y 2-(o-carboxifenil)benzimidazol (IV) pueden presentar reacción de los grupos carboxílico y amina con los ciclos benzimidazol e imida, respectivamente. Esta ciclización secundaria permite la formación de la pirrona.
- ◊ Es más favorable la ciclodeshidratación secundaria de la N-(o-aminofenil)ftalimida (II) que del 2-(o-carboxifenil)benzimidazol (IV).

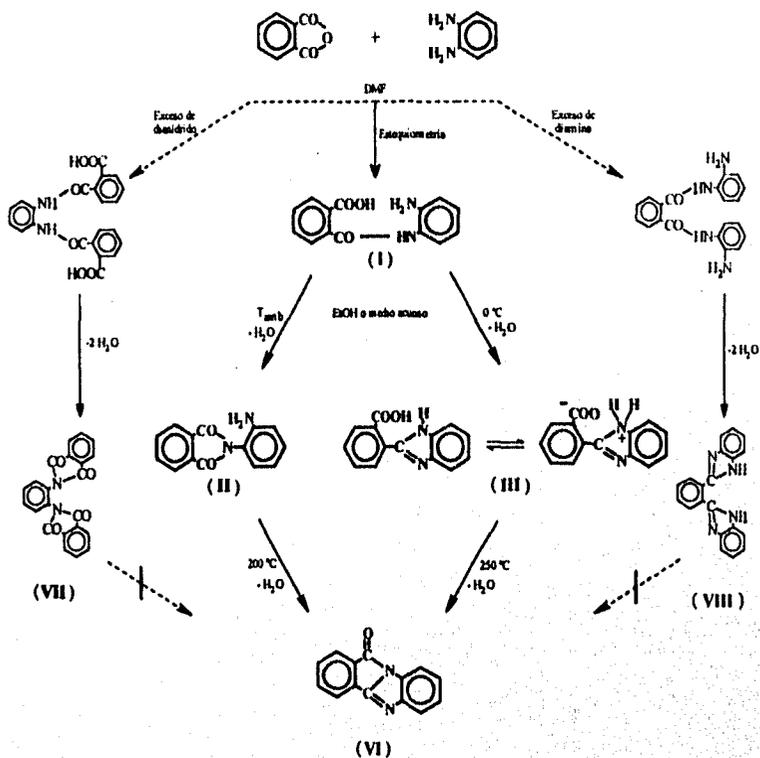
III.1.2. Estudio experimental del mecanismo de formación de pirrona

Para optimizar el proceso de formación de polipirronas es necesario conocer el mecanismo por el cual se lleva a cabo la formación de las mismas. El realizar este estudio sobre los propios polímeros resulta difícil debido a su insolubilidad, dificultad para caracterizarlos, etc. Por lo anterior es conveniente realizar el estudio del mecanismo a través de compuestos modelo.

En la primera etapa del estudio experimental se realizaron las síntesis del compuesto modelo a partir de anhídrido ftálico y 1,2-diaminobenceno en DMF variando la estequiometría y la manera de dosificación de los reactivos, pues se sabe que estos parámetros son importantes en las síntesis de los poliheteroarileno.³ El compuesto obtenido se precipitó y posteriormente se trató térmicamente en estado sólido para convertirlo a productos finales.

De las rutas principales obtenidas experimentalmente para la formación de pirrona se determinó el esquema 3.3 que se muestra. En él podemos observar dos etapas de ciclodeshidratación del ácido N-(o-aminofenil)ftálico (I): a) Ciclodeshidratación primaria, con la formación de N-(o-aminofenil)ftalimida (II) y 2-(o-carboxifenil)benzimidazol (IV), y b) Ciclodeshidratación secundaria, con la formación de pirrona. La estructura de este ácido (I) fue confirmada por el espectro de infrarrojo que se muestra en la Fig. 3.1, donde se indican las bandas características de este compuesto.

Se consideró que el análisis termogravimétrico podía proporcionar resultados interesantes para estas etapas en las que se elimina agua. Pero no resultó conveniente debido a la sublimación de los compuestos (II) y (IV), siendo esta una posible razón por la que este tipo de análisis no se realizó en investigaciones anteriores. Sin embargo, resultó útil como método de separación de los productos.



Esq. 3.3. Esquema de reacción para la formación de pirrona.

Como ejemplos de los análisis termogravimétricos realizados se muestran los termogramas del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico (I): a) sintetizado con cantidades estequiométricas de los reactivos en la Fig. 3.2, y b) con 50 % mol de exceso de 1,2 diaminobenceno en la Fig. 3.3.

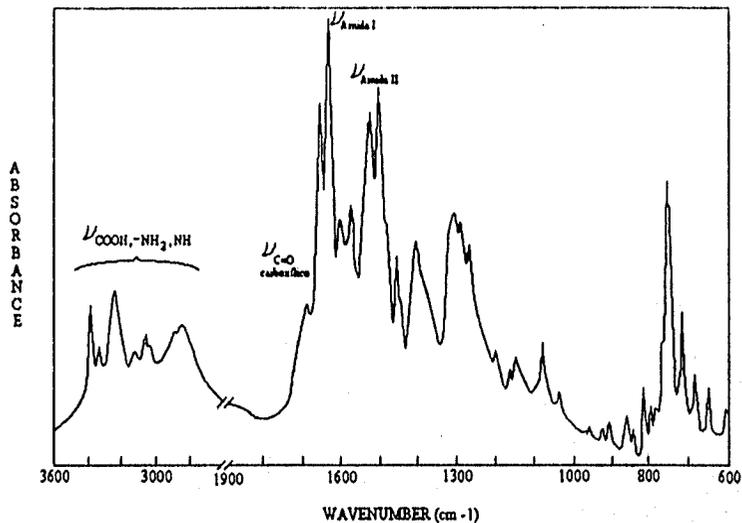


Fig. 3.1. Espectro de infrarrojo del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico

Para identificar el compuesto obtenido en las diferentes zonas de los termogramas, se calentó el compuesto en ampollitas de vidrio y atmósfera de argón, a las temperaturas en las que se presentó una pérdida de peso, y se obtuvo un espectro de infrarrojo del compuesto después del tratamiento.

De acuerdo a los resultados obtenidos, para el termograma de la Fig. 3.2 se identificaron cuatro zonas:

- ◊ Zona A: Ciclodeshidratación primaria del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico (I) a (II) y (III).
- ◊ Zona B: Ciclodeshidratación secundaria de la N-(o-aminofenil)ftalimida (II) a pirroina (VII) y sublimación de (II) y (VII).

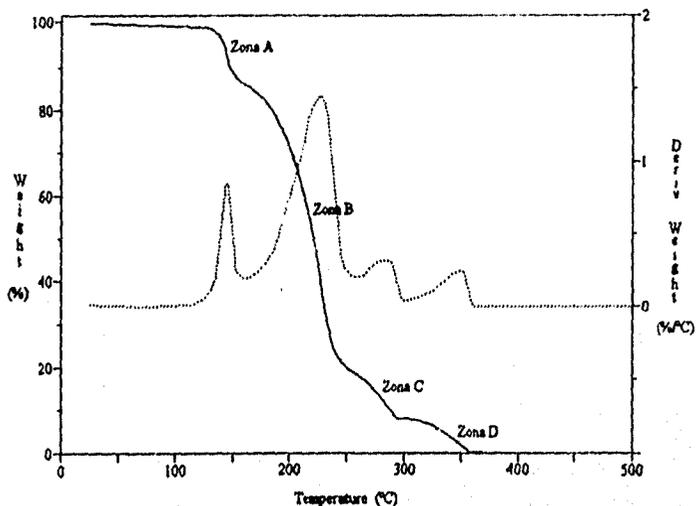


Fig. 3.2. TGA del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico (I) sintetizado con cantidades estequiométricas de los reactivos.

- ◊ Zona C: Ciclodeshidratación secundaria del carboxibenzimidazol (IV) a pirrona (VII) y sublimación de la misma.
- ◊ Zona D: Descomposición de los productos de las reacciones alternas a la reacción de formación de pirrona, los cuales presentan alta resistencia térmica.

En el termograma de la síntesis con exceso de diamina (Fig. 3.3) también se identifican las mismas zonas, aunque las zonas B y C no se separan completamente. Esto se debe a la presencia de un gran porcentaje, 46 %, de compuestos con alta resistencia térmica.

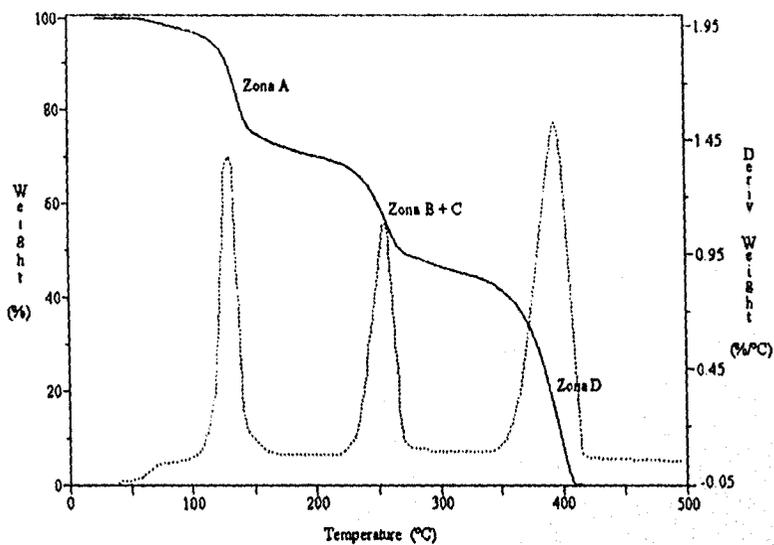


Fig.3.3. TGA del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico (I) sintetizado con exceso de 1,2-diaminobenceno.

El compuesto que se descompone en la zona D se identificó como o-fenilendibenzimidazol (IX), por medio de su espectro de infrarrojo (Fig. 3.4).

Se obtuvo un termograma similar para la síntesis con exceso de dianhídrido y el compuesto trinuclear obtenido fue o-fenilendiimida (VIII), cuyo espectro se muestra en la fig. 3.5.

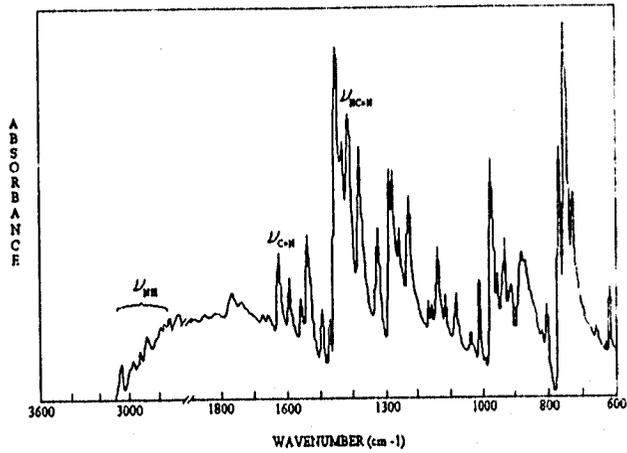


Fig. 3.4. Espectro de infrarrojo del o-fenilendibenzimidazol (IX).

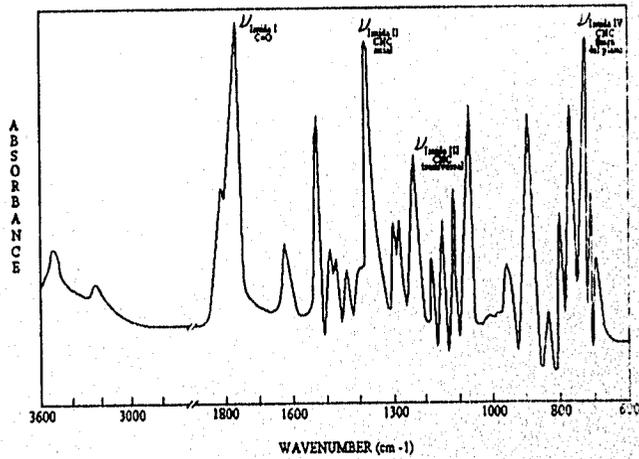


Fig. 3.5. Espectro de infrarrojo de la o-fenilendiimida (VIII).

Al calentar los compuestos trinucleares (VIII) y (IX), no se observó ningún cambio en su estructura, de lo que se deduce que no es posible la formación de pirrona a partir de este tipo de compuestos.

La formación de estos compuestos es análoga al proceso de reticulación en los sistemas poliméricos, por lo que es recomendable realizar la síntesis del ácido poliaminoámico bajo las mismas condiciones en las que se obtuvo una mayor conversión al ácido (I): cantidades estequiométricas exactas de los reactivos, para lo cual se requiere que el anhídrido se agregue a la diamina, ya que con la humedad del aire o del disolvente puede descomponerse y esto afecta la estequiometría de la reacción.

Aunque la formación del ácido (I) fue favorecida cuando se utilizaron cantidades estequiométricas de los reactivos, no es posible evitar por completo la formación de compuestos trinucleares, como se observa en el termograma 3.5, el cual presenta 8 % en peso de estos compuestos.

De la ciclodeshidratación primaria del ácido (I), la cual se lleva a cabo en la zona A de los termogramas, por infrarrojo se obtiene un espectro en el que se identifica una mezcla de compuestos: N-(o-aminofenil)ftalimida (II) y 2-(o-carboxifenil)benzimidazol (IV), aunque no se descarta la posibilidad de que existan los compuestos (III), (V) y (VI) pero en menor proporción (Ver Esq. 3.2). Los datos más detallados de los compuestos (II) y (V) se presentan en la sección III.1.3.

Los compuestos (II) y (IV) ya purificados, se calentaron dentro de ampollitas de vidrio en atmósfera de argón a 200 y 250°C, respectivamente, durante 30 min. En ambos casos se obtuvo un sublimado amarillo, caracterizado como pirrona (VII). La formación de la pirrona a partir de (II) y (IV) corresponde a las zonas B y C de los termogramas.

En el espectro de la pirrona (Fig. 3.6), se observan las siguientes bandas características para este compuesto:

- ◊ $\nu(\text{C=O})$ a 1765 y 1730 cm^{-1}
- ◊ $\nu(\text{C=N})$ a 1623 cm^{-1}
- ◊ $\nu(\text{NC=N})$ a 1441 cm^{-1}
- ◊ $\nu(\text{CNC})$ axial a 1382 cm^{-1}
- ◊ $\nu(\text{CNC})$ transversal a 1107 cm^{-1}
- ◊ $\nu(\text{CNC})$ fuera del plano a 719 cm^{-1}

El doblete en 1760 y 1738 cm^{-1} se atribuye a una apertura de la banda debida a la resonancia de Fermi entre la banda de carbonil fundamental (1760 cm^{-1}) y la banda de Ph-CO (880 cm^{-1}).²¹

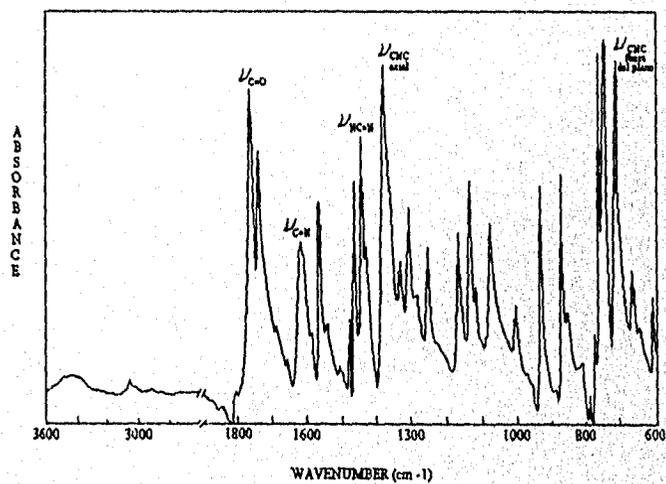


Fig. 3.6. Espectro de infrarrojo de la pirrona.

Así, se concluye que del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico (I) es posible la formación de la imida (II) y del carboxibenzimidazol (IV), los cuales presentan una ciclodeshidratación secundaria a pirrona a 200 y 250°C, respectivamente. Estos resultados son congruentes con los obtenidos del estudio termodinámico, donde se presentan (II) y (IV) como posibles intermediarios para la formación de pirrona.

III.1.3. Ciclodeshidratación espontánea del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico

Al realizar un estudio más detallado de las posibles transformaciones del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico (I), se observa un fenómeno inesperado: *ciclodeshidratación espontánea* del ácido (I) a N-(o-aminofenil)ftalimida (II) y a 2-(o-carboxifenil)benzimidazol (IV).

Normalmente la formación de heterociclos, tales como imida o imidazol, se puede realizar por ciclización térmica, sometiendo al precursor a una temperatura no menor de 150 °C. ⁶ En algunos polímeros, por ejemplo, poliimidas, para que la conversión a los heterociclos sea lo más alta posible, se requieren temperaturas mayores a 300 °C. ²⁴

La formación del ciclo imida también puede realizarse por ciclización química del precursor, utilizando una mezcla de un anhídrido de ácido carboxílico alifático como agente deshidratante, en presencia de aminas terciarias como catalizadores. En las síntesis de polímeros se le conoce como policondensación en dos etapas por imidación química. ²⁵

En contraste con estos principios generales, en el presente trabajo se encontró que la ciclodeshidratación del ácido (I) también se realiza a temperaturas entre 0 y 25 °C sin el uso de algún deshidratante.

Cuando se diluyó la solución del ácido (I) a 0°C, se obtuvieron agregados esféricos de cristales de color blanco, cuyo espectro correspondió a la estructura del 2-(o-carboxifenil)benzimidazol zwitterion (V) (Fig. 3. 7).

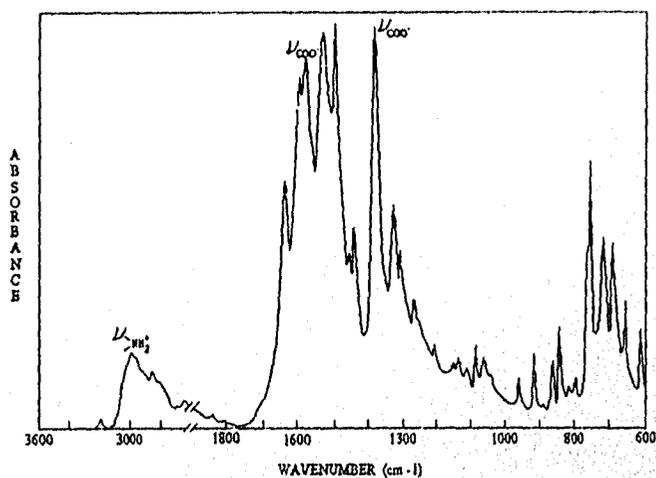


Fig. 3.7. Espectro de infrarrojo del 2-(o-carboxifenil)benzimidazol zwitterion (V).

El espectro no muestra absorción del carbonil ácido. Sin embargo, sí presenta bandas en 1595 y 1380 cm^{-1} asignadas al ion carboxilato (-COO⁻) y en 3000-2200 cm^{-1} atribuidas a =NH₂⁺, lo que indica la presencia del compuesto (IV) como zwitterion.^{5,26}

Cuando la solución del ácido fue diluida con etanol a temperatura ambiente, se obtuvo la N-(o-aminofenil)ftalimida. Esta ciclodeshidratación también se llevó a cabo cuando se utilizó agua en lugar de etanol. El espectro de infrarrojo se encuentra en la Fig. 3. 8, en el cual se pueden observar las bandas características del grupo imida:

- ◊ Imida I: $\nu(\text{C}=\text{O})$ en fase a 1780 cm^{-1} y fuera de fase a 1736 cm^{-1} . El doblete de cada una de estas bandas se atribuye a una apertura debida a la resonancia de Fermi entre las dos bandas de $\nu(\text{C}=\text{O})$ y la banda en 880 cm^{-1} . Esta banda de absorción puede ser asignada a ν_s y ν_{as} de PhCO. En este caso, $2\nu(\text{PhCO})$ puede interactuar con las ν_s y ν_{as} de C=O del ciclo imida y producir una apertura de ambas bandas de carbonil.
- ◊ Imida II: $\nu(\text{CNC})$ axial a 1380 cm^{-1}
- ◊ Imida III: $\nu(\text{CNC})$ transversal a 1108 cm^{-1}
- ◊ Imida IV: $\nu(\text{CNC})$ flexión fuera del plano a 720 cm^{-1}

El espectro también presenta un doblete de bandas características del grupo amino en 3500 cm^{-1} .

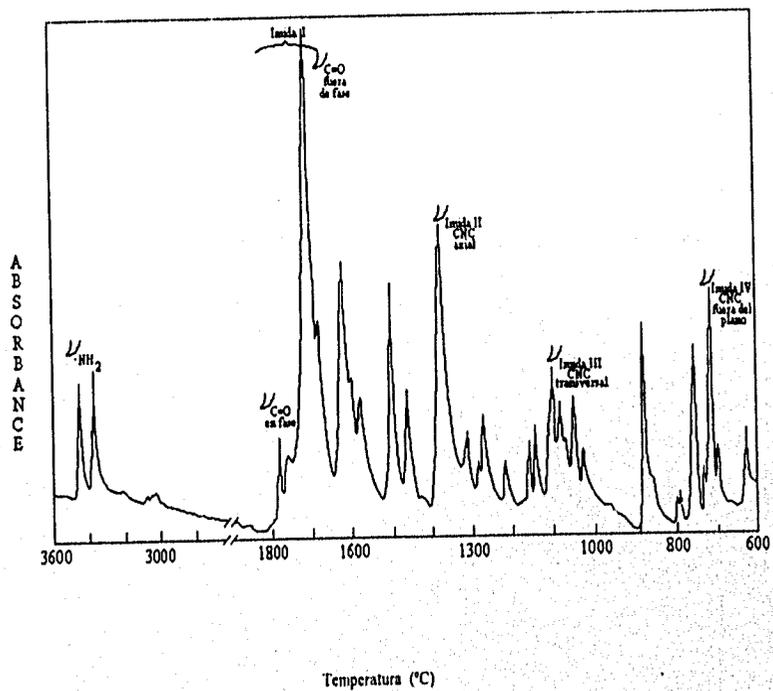


Fig. 3.8. Espectro de infrarrojo de la N-(o-aminofenil)ftalimida.

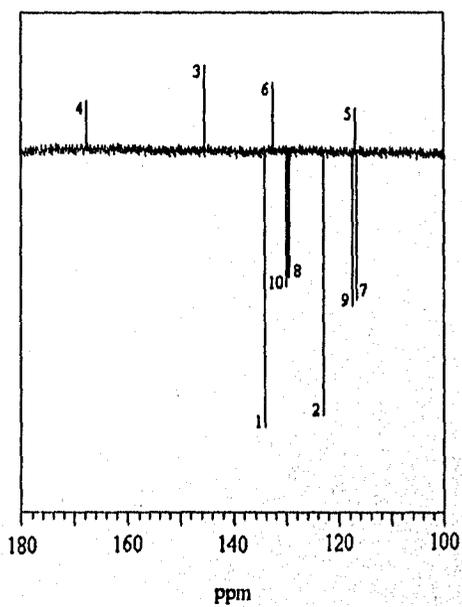
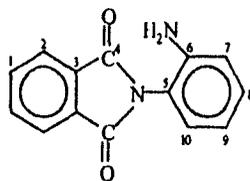


Fig. 3.9. Espectro de RMN ^{13}C de la N-(o-aminofenil)ftalimida.

El espectro de RMN ^{13}C se muestra en la Fig. 3.14, con su correspondiente estructura en la que se indican los carbonos que corresponden a cada señal.

A esta ciclización en medio acuoso o alcohol, se le denominó ciclodeshidratación espontánea, ya que se lleva a cabo a baja temperatura y sin la presencia de algún deshidratante, como normalmente se realiza la imidación.

En ambos casos la conversión fue menor del 30 %. De acuerdo a los resultados termodinámicos, se propone que esta conversión limitada se deba a un equilibrio



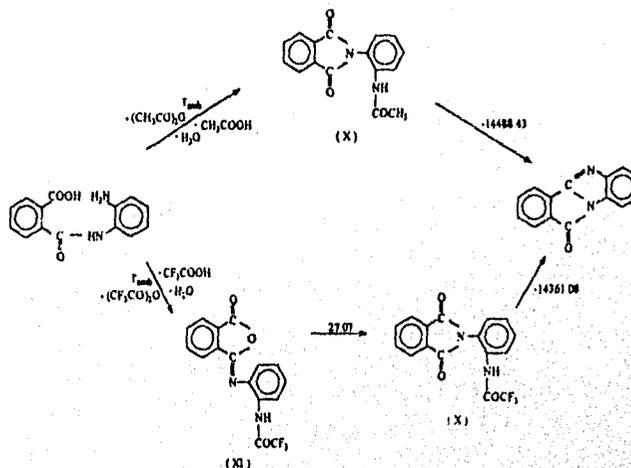
y que esto no permita una mayor conversión.

La ciclodeshidratación espontánea resulta importante en el área de polímeros por las siguientes razones:

- ◊ Para la obtención de un polímero intermediario más favorable para la formación de polipirronas: poliamino-imida, realizando la ciclización del ácido poliamino-ámico a baja temperatura y sin el uso de deshidratantes.
- ◊ Para la preparación de polímeros funcionales que presenten diversas propiedades como procesabilidad, permeabilidad selectiva de gases o líquidos y fotoresistividad, entre otras.

III.1.4. Síntesis de los compuestos N-(o-acetamidafenil)ftalimida y N-(o-trifluoroacetamida)isofthalimida

Se realizó un estudio termodinámico para la formación de pirrona a partir de N-(o-acetamidafenil)ftalimida (X) y N-(o-trifluoroacetamida)isofthalimida (XI) (Esq. 3.4), el cual se basó en los resultados obtenidos para benzoxazoles¹⁹, que se explica en la sección 1.3.2.



Esq. 3.4. Formación de N-(o-acetamidafenil)ftalimida (X) y N-(o-trifluoroacetamida)isofthalimida (XI). $\Delta G [=]$ cal/mol.

Los resultados termodinámicos, cuyos valores se presentan en el Esq. 3.4, indicaron que es más favorable la formación de pirrona a partir de los compuestos (X) y (XI) que de cualquiera de los intermediarios analizados en la sección III.1.1. Esto se debe a la formación

de los ácidos acético y trifluoroacético, respectivamente. Para comprobar estos resultados se realizó el estudio experimental correspondiente.

Al someter a tratamiento químico el ácido N-(o-aminofenil)ftalámico (I) utilizando anhídrido acético y piridina, se llevó a cabo una imidación del ácido carboxílico con el grupo amida y una acetilación del grupo amino en forma simultánea. El compuesto se identifica como N-(o-acetamidafenil)ftalimida y su espectro se muestra en la Fig. 3.10, donde se observan las bandas características del compuesto:

- ◊ Imida I: $\nu(\text{C}=\text{O})$ en fase y fuera de fase (1786 y 1724 cm^{-1}), presentando abertura de las bandas debida al efecto de resonancia de Fermi.
- ◊ Imida II: $\nu(\text{CNC})$ axial a 1379 cm^{-1}
- ◊ Imida III: $\nu(\text{CNC})$ transversal a 1111 cm^{-1}
- ◊ Imida IV: $\nu(\text{CNC})$ flexión fuera del plano a 719 cm^{-1}

Además, la reacción de acetilación se comprobó por la presencia de bandas del grupo acetamida:

- ◊ (NH) a 3240 cm^{-1}
- ◊ Amida I: $\nu(\text{CO})$ a 1657 cm^{-1}
- ◊ Amida II: $\nu(\text{NH})$ a 1531 cm^{-1}

Cuando se utilizó anhídrido trifluoroacético como deshidratante, se lleva a cabo una isoimidación y una acetilación, produciéndose una isoimida con grupo lateral trifluoroacetamida. El compuesto se identifica como N-(o-trifluoroacetamida)isofthalimida y su espectro se muestra en la Fig. 3.11.

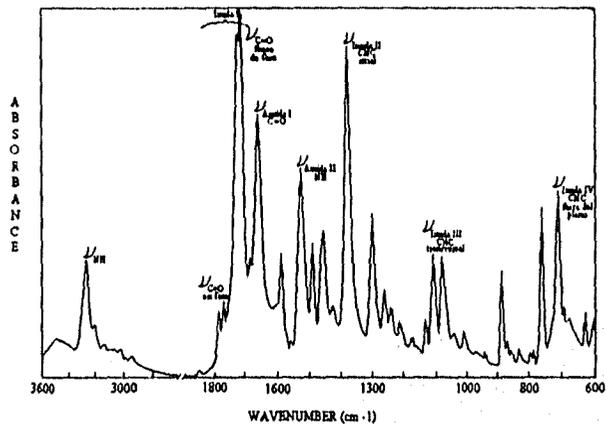


Fig. 3.10. Espectro de infrarrojo de la N-(o-acetamidafenil)ftalimida (X).

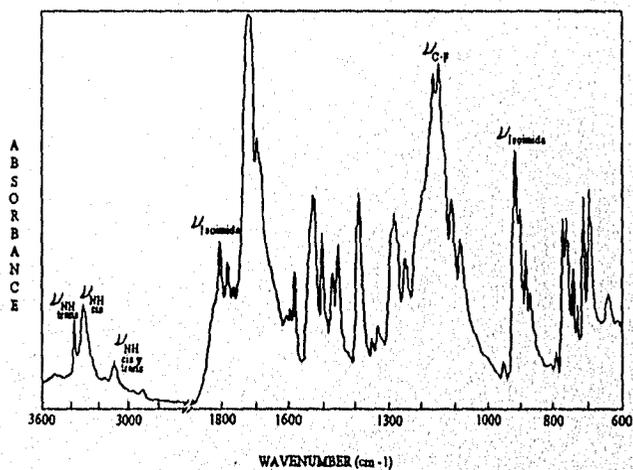


Fig. 3.11. Espectro de infrarrojo de la como N-(o-trifluoroacetamida)isofalimida (X).

En el espectro 3.11 no se presentan las bandas características del ciclo imida, pero sí se encuentran bandas en 1809 y 906 cm^{-1} , características para el ciclo isomérico isoimida. La formación del grupo trifluoroacetamida se comprueba con la presencia de las bandas NH trans a 3352 cm^{-1} , cis a 3267 cm^{-1} y cis-trans a 3055 cm^{-1} .²⁶ También se observa una banda muy intensa en 1165 cm^{-1} , correspondiente a $\nu(\text{C-F})$.

Las reacciones son selectivas y no se presentan varios productos con capacidad de ser convertidos a pirrona como en el caso de las reacción modelo.

No resultó conveniente analizar la formación de pirrona a partir de estos compuestos, debido a que subliman. Por lo anterior se optó por realizar el estudio directamente en los polímeros.

III.1.5. Recomendaciones para la síntesis de polipirronas basándose en los resultados obtenidos en compuestos modelo.

Con los resultados obtenidos en el estudio de la reacción modelo, se obtuvo la siguiente información que es útil en la síntesis de polipirronas:

- ◇ La síntesis debe realizarse con cantidades estequiométricas de reactivos y dosificación lenta. De esta manera se favorece la conversión al ácido N-(o-aminofenil)ftalámico y se

disminuye la formación de los compuestos trinucleares o-fenilendiimida y o-fenilendibenzimidazol.

- ◊ La formación de compuestos trinucleares es similar al proceso de entrecruzamiento en los sistemas poliméricos, por lo que es preferible realizar la síntesis del ácido poliaminoámico en las condiciones mencionadas en el punto anterior.
- ◊ De acuerdo con el estudio termodinámico y experimental del mecanismo de formación de pirrona, en la ciclodeshidratación primaria se favorece la formación de los intermediarios N-(o-aminofenil)ftalimida (II) y 2-(o-carboxifenil)benzimidazol (IV). En la ciclodeshidratación secundaria la N-(o-aminofenil)ftalimida (II) es el intermediario más favorable a la formación de pirrona.
- ◊ Se descubre un fenómeno inesperado: ciclodeshidratación del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico tratado a temperaturas bajas y sin el uso de deshidratantes.
- ◊ La ciclodeshidratación espontánea del ácido poliaminoámico a poliaminoimida presenta importantes opciones en el área de polímeros:
 - a) Para el desarrollo de una ruta más selectiva en la obtención de un polímero intermediario para la formación de polipirronas: poliaminoimida, realizando la ciclización del ácido poliaminoámico a baja temperatura y sin el uso de agentes deshidratantes.
 - b) Para la preparación de poliimidas funcionales que presenten diversas propiedades como procesabilidad, permeabilidad selectiva de gases o líquidos, entre otras.

◊ No fue adecuado estudiar la formación de pirrona a partir de compuestos con grupos laterales, debido a la sublimación de los mismos. Sin embargo, basándose en los resultados termodinámicos obtenidos, que indican que sí es posible la formación de pirrona a partir de dichos compuestos, se considera importante realizar un estudio experimental directamente en los polímeros.

III. 2. Polímeros

Después de realizar el estudio termodinámico y experimental del mecanismo de formación de pirrona, se obtuvo una serie de información, la cual fue utilizada para el correspondiente estudio en polímeros.

Para llevar a cabo el estudio experimental sobre la posibilidad de formación de polipirronas, primero se sintetizaron los polímeros precursores, después se caracterizaron y posteriormente se realizó el análisis térmico para cada uno.

La síntesis y caracterización de los polímeros precursores se presentan en las secciones III. 2.1-3, y el estudio de la posibilidad de formación de polipirronas a partir de dichos precursores en la sección II. 2. 4.

III. 2. 1. Síntesis del ácido poliamino-ámico

De acuerdo a la información obtenida a partir de los compuestos modelo, para evitar el entrecruzamiento en los sistemas poliméricos, la síntesis del ácido poliamino-ámico se realizó a 0 °C, utilizando cantidades estequiométricas de los reactivos. Los detalles se presentan en la sección II. 2. 2. 1. De la síntesis, se obtuvo una solución viscosa ($\eta_{inh} = 0.9$ dL/g) color ámbar, de la cual se prepararon películas.

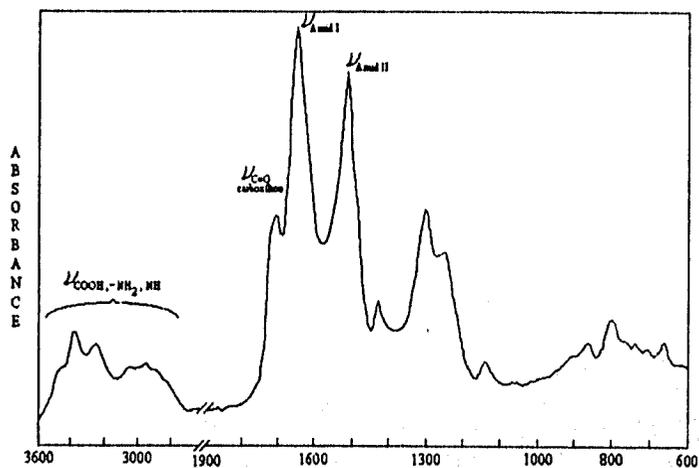


Fig. 3. 12. Espectro de infrarrojo del ácido poliamino-ámico.

El espectro de infrarrojo del ácido poliamino-ámico se muestra en la Fig. 3. 12, en el cual se pueden observar las bandas características de este polímero.

Las películas obtenidas de este ácido fueron utilizadas para reproducir el fenómeno de ciclodeshidratación espontánea, para las síntesis de los precursores con grupo lateral, así como para la formación de polipirrona. como se explica posteriormente.

III. 2. 2. Ciclodeshidratación espontánea del ácido poliamino-ámico

El fenómeno de ciclodeshidratación espontánea descubierto en compuestos modelo se reprodujo experimentalmente en polímeros de dos diferentes maneras. La primera consistió en diluir la solución del ácido poliamino-ámico en DMF con agua o etanol (3:1), produciéndose gelación de la misma después de 48 h. Se prepararon películas delgadas y se secaron. El espectro de la película obtenida se muestra en la Fig. 3.13.

En la segunda se utilizaron películas de ácido poliamino-ámico, las cuales fueron sumergidas en agua o etanol por 48-72 h. Al relizar el análisis de infrarrojo, en ambos casos se obtuvo un espectro en el cual se podían apreciar las siguientes bandas características del grupo imida y del grupo lateral amino:

- ◊ Imida I: $\nu(\text{C}=\text{O})$ en fase y fuera de fase a 1782 y 1721 cm^{-1} , respectivamente
- ◊ Imida II: $\nu(\text{CNC})$ axial a 1383 cm^{-1}
- ◊ Imida III: $\nu(\text{CNC})$ transversal a 1107 cm^{-1}
- ◊ Imida IV: $\nu(\text{CNC})$ fuera del plano a 722 cm^{-1}
- ◊ $\nu(\text{NH}_2)$ a $3200\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$

Con la presencia de estas bandas en el espectro se comprobó que el ácido poliamino-ámico tratado con agua o etanol presenta ciclodeshidratación espontánea a poliamino-imida.

La ciclodeshidratación espontánea presentó una conversión de 15-20 %, por lo que el polímero no fue utilizado como precursor para la formación de polipirrona. Sin embargo,

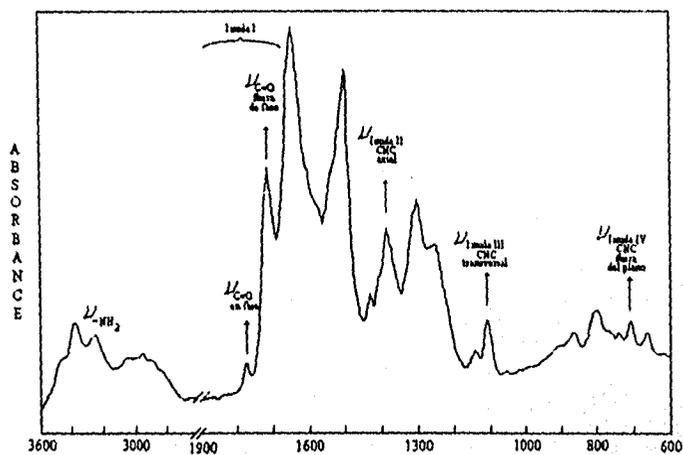


Fig. 3. 13. Espectro de infrarrojo del ácido poliamino-ámico después de tratamiento en medio acuoso o etanol durante 48-72 h.

si este método logra desarrollarse de tal manera que se obtengan películas de poliamino-imida a baja temperatura y sin el uso de deshidratantes, resulta interesante para utilizarlo como precursor en la síntesis de polipirronas. Por otra parte, también presenta la posibilidad de ser utilizada para la síntesis de poliimidas funcionales que presenten ciertas propiedades específicas como procesabilidad, fotoresistividad, etc.

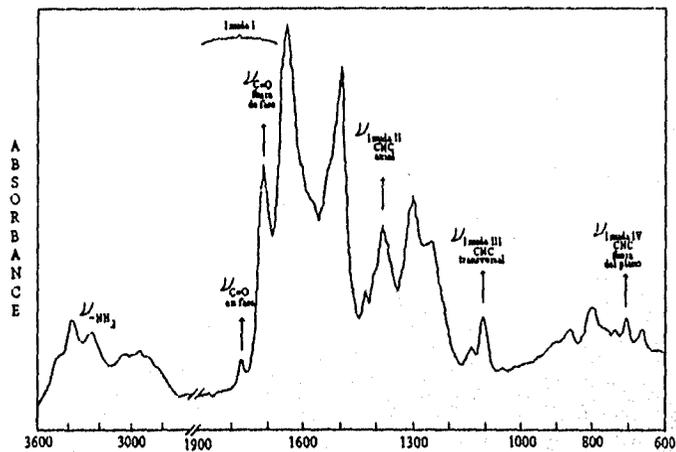
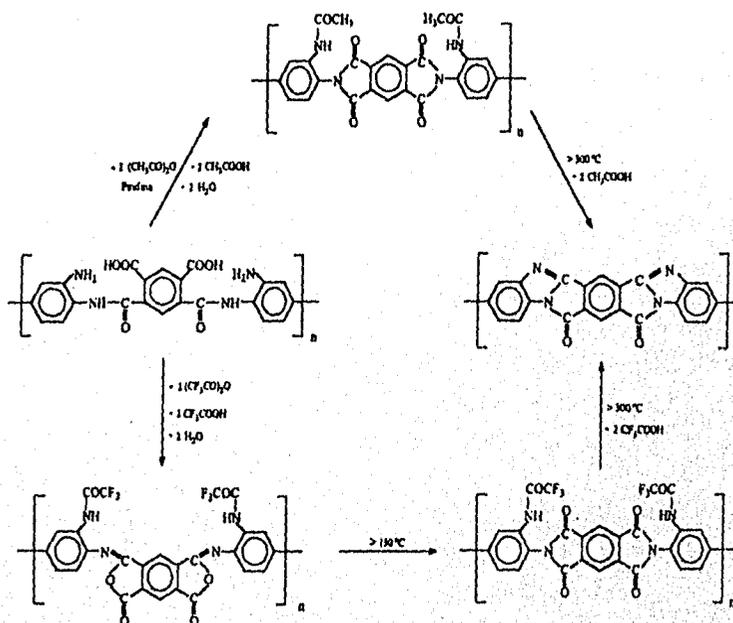


Fig. 3. 13. Espectro de infrarrojo del ácido poliamino-ámico después de tratamiento en medio acuoso o etanol durante 48-72 h.

si este método logra desarrollarse de tal manera que se obtengan películas de poliamino-imida a baja temperatura y sin el uso de deshidratantes, resulta interesante para utilizarlo como precursor en la síntesis de polipirronas. Por otra parte, también presenta la posibilidad de ser utilizada para la síntesis de poliimidas funcionales que presenten ciertas propiedades específicas como procesabilidad, fotoresistividad, etc.

III. 2. 3. Síntesis de poliimida con grupo lateral acetamida y poliisoimida con grupo lateral trifluoroacetamida.

Debido a los resultados termodinámicos obtenidos para la formación de pirrona a partir de imida con grupo lateral acetamida e isoimida con grupo lateral trifluoroacetamida, los cuales indicaron que la presencia de estos grupos favorecía la conversión a pirrona, se sintetizaron sus análogos poliméricos, de acuerdo al Esq. 3. 5.



Esq. 3.5. Formación de polipirrona a partir de poliimida con grupo lateral acetamida y poliisoimida con grupo lateral trifluoroacetamida.

Para la síntesis de la poliimida con grupo lateral acetamida se sumergió una película de ácido poliamino-ámico en una mezcla de anhídrido acético y piridina (1:1) durante 48 h. La síntesis se detalla en la sección II. 2. 2. 2. El espectro de la película obtenida se muestra en la Fig. 3. 14, con el cual se comprueba la formación del heterociclo imida por la presencia de las siguientes bandas:

- ◊ Imida I: $\nu(\text{C}=\text{O})$ en fase y fuera de fase a 1780 y 1718 cm^{-1} , respectivamente
- ◊ Imida II : $\nu(\text{CNC})$ axial a 1372 cm^{-1}
- ◊ Imida III: $\nu(\text{CNC})$ transversal a 1107 cm^{-1}
- ◊ Imida IV: $\nu(\text{CNC})$ fuera del plano a 719 cm^{-1}

Pero además de la imidación se lleva a cabo una reacción de acetilación del grupo amino de manera simultánea. Esto se observa a través del espectro, debido a la ausencia de las bandas características del grupo $-\text{NH}_2$, y con la presencia de una banda a 3240 cm^{-1} característica del grupo NH y también las bandas amida I a 1678 cm^{-1} y amida II a 1528 cm^{-1} con lo cual es posible confirmar la presencia de un grupo acetamida.

La síntesis de la poliisoimida con grupo lateral trifluoroacetamida se realizó sumergiendo la película en anhídrido trifluoroacético. Los detalles de la síntesis se presentan en la sección II. 2. 2. 3. El espectro de infrarrojo de la película obtenida se muestra en la Fig. 3. 15, en el cual se indican sus bandas características.

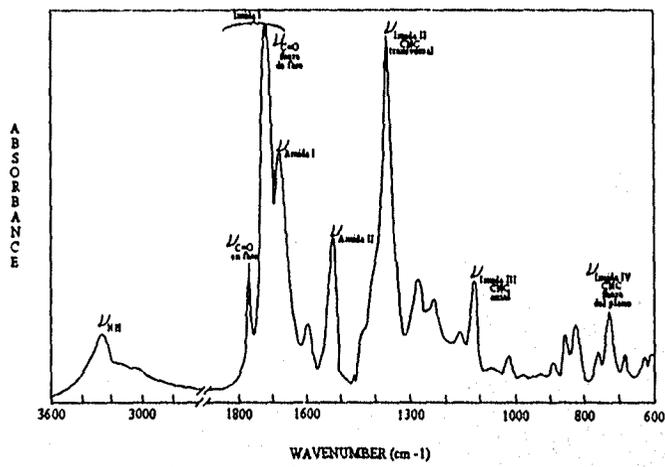


Fig. 3.14. Espectro de infrarrojo de la poliimida con grupo lateral acetamida.

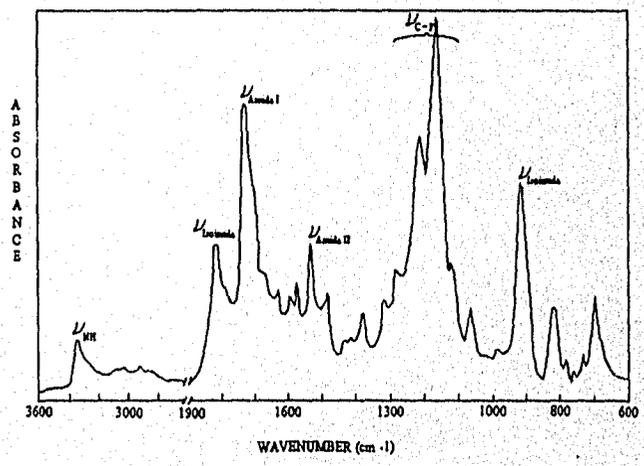


Fig. 3.15 Espectro de infrarrojo de la poliisoimida con grupo lateral trifluoroacetamida.

En este espectro no se observan las bandas características del heterociclo imida, sin embargo, sí es posible observar una banda en 1809cm^{-1} y otra en 912cm^{-1} , ambas características de la isoimida. Una banda en 3270cm^{-1} característica de $\nu(\text{NH})$, las señales de $\nu(\text{C-F})$ en la región de 1160cm^{-1} , así como las bandas amida I y amida II en 1725 y 1527cm^{-1} , respectivamente, confirman la presencia del grupo trifluoroacetamida.

Ambos polímeros, en los cuales se lleva a cabo un proceso simultáneo de imidación y acetilación, no habían sido sintetizados anteriormente. Al realizarles pruebas de solubilidad se encontró que son solubles en disolventes orgánicos comunes, lo cual se atribuye a la presencia de los grupo laterales. Los resultados de solubilidad se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Solubilidad de los polímeros con grupo lateral sintetizados

Polímero	Disolvente			
	DMF	Acetona	THF	Piridina
Poliimida con grupo lateral acetamida	MS	S	PS	S
Poliisoimida con grupo lateral trifluoroacetamida	MS	NS	MS	MS

MS = Muy soluble, a concentraciones mayores a 25 % en menos de una hora a temperatura ambiente; S = Soluble hasta una concentración del 10 % en peso a temperatura ambiente durante 24 h; PS = Parcialmente soluble; SW = Hinchado; NS = No soluble.

Un problema muy común en la producción de poliimidas aromáticas es su insolubilidad que no permite que puedan ser transformadas a producto final. Para evitar

ésto, se utiliza un proceso de dos pasos.²⁵ En el primero se forma un intermediario con alto grado de solubilidad, lo que permite que sea transformado a producto final, y en el segundo se realiza la imidación del polímero. Para este proceso se necesita desarrollar equipo especial, lo que implica un proceso más costoso. Así, el grado de solubilidad que presentan estos polímeros hace que resulten interesantes para el área industrial, ya que ésto facilita su procesabilidad.

En 1990^{25, 27}, DuPont patentó polímidas aromáticas con alto grado de solubilidad, las cuales presentaban grupos laterales haluro o alquilo. La desventaja que presentan estas poliimidadas es el complicado método de síntesis de los monómeros.

El grado de solubilidad que presentan la poliimida con grupo lateral acetamida y la poliisoimida con grupo lateral trifluoroacetamida, es comparable con el de las poliimidadas patentadas por DuPont. Sin embargo, los primeros presentan la ventaja de ser sintetizados a partir de monómeros fáciles de obtener.

En conclusión, los polímeros con grupo lateral sintetizados presentan la posibilidad de ser aplicables por sí mismos a nivel industrial, debido a la facilidad de síntesis y solubilidad en disolventes orgánicos comunes.

En la siguiente sección se analiza la otra posible aplicación de estos polímeros: el ser utilizados como intermediarios para la formación de polipirronas.

III. 2. 4. Posibilidad de formación de polipirronas

III. 2. 4. 1. De ácido poliamino-ámico

Al realizar el análisis térmico de la película de ácido poliamino-ámico obtenida anteriormente, se obtuvo el termograma que se muestra en la Fig. 3.16. En él se observan tres zonas principales de pérdida de peso.

Para identificar la estructura presente en cada una de las zonas, se calentó la película a la temperatura en la cual se produjo una pérdida de peso y posteriormente se le realizó espectroscopía de infrarrojo. De acuerdo a los resultados obtenidos, en la primer zona de la Fig. 3.16, la cual inicia a 150 °C, se lleva a cabo la ciclodeshidratación primaria del ácido poliamino-ámico, pero después de 1 h a la misma temperatura se inicia la formación de polipirrona.

Aunque fue difícil interpretar la transformación en la segunda zona por espectroscopía de infrarrojo, por analogía con los resultados obtenidos en el estudio de la reacción modelo, en esta zona se lleva a cabo la ciclodeshidratación secundaria del policarboxibenzimidazol a polipirrona.

En la tercer zona, que inicia a una temperatura superior a los 500 °C, se produce la descomposición térmica de la polipirrona.

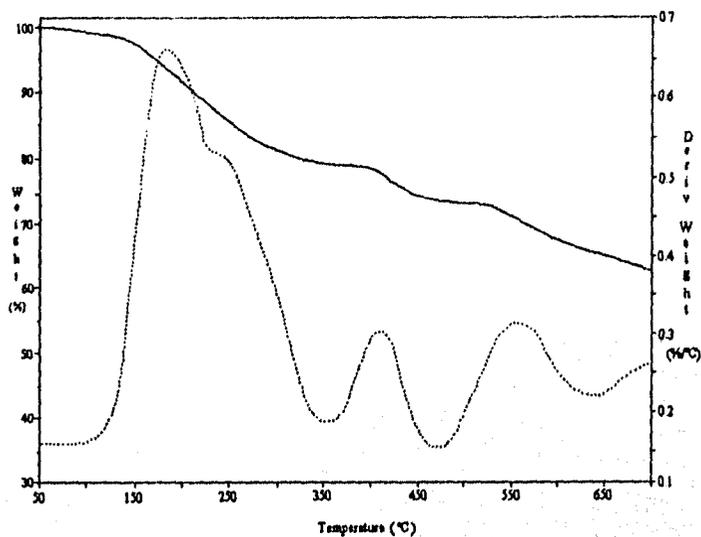


Fig. 3.16. TGA del ácido poliamino-ámico

El espectro de infrarrojo de la polipirrona obtenida se muestra en la Fig. 3.17,

donde se pueden observar las siguientes bandas:

- ◊ $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1759 y 1733 cm^{-1}
- ◊ $\nu(\text{C}=\text{N})$ a 1620 cm^{-1}
- ◊ $\nu(\text{NC}=\text{N})$ a 1437 cm^{-1}
- ◊ $\nu(\text{CNC})$ axial a 1369 cm^{-1}
- ◊ $\nu(\text{CNC})$ transversal a 1105 cm^{-1}
- ◊ $\nu(\text{CNC})$ fuera del plano a 719 cm^{-1}

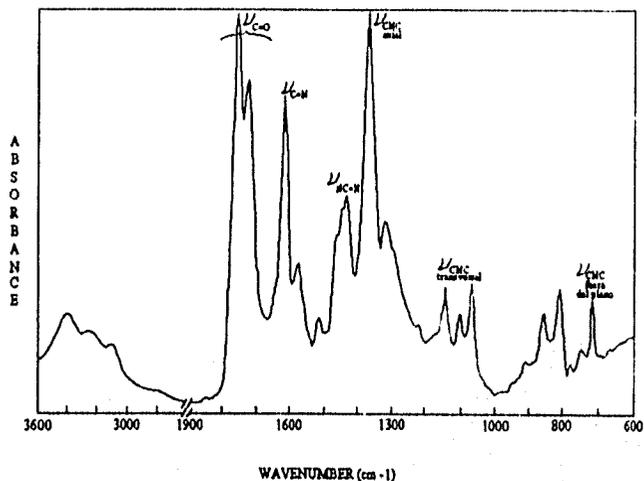


Fig. 3.17. Espectro de infrarrojo de la polipirrona.

Dichas bandas son características del heterociclo pirrona.²⁶ De esta manera se confirma que la estructura que presenta la película de color rojo muy intenso obtenida por tratamiento térmico del ácido poliamino-ámico, corresponde a la polipirrona, formándose la poliaminoimida como intermediario de la transformación.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

III. 2. 4. 2. De poliimida con grupo lateral acetamida y de poliisoimida con grupo lateral trifluoroacetamida

Después de realizar la síntesis de los polímeros con grupo lateral acetamida y trifluoroacetamida, se realizó su análisis térmico. Los termogramas correspondientes se muestran en las Fig. 3. 18 y 3.19, respectivamente.

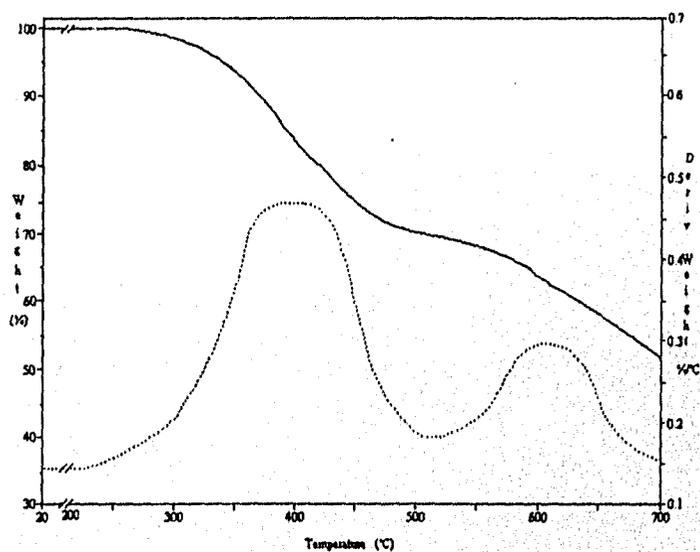


Fig. 3. 18. TGA de la poliimida con grupo lateral acetamida.

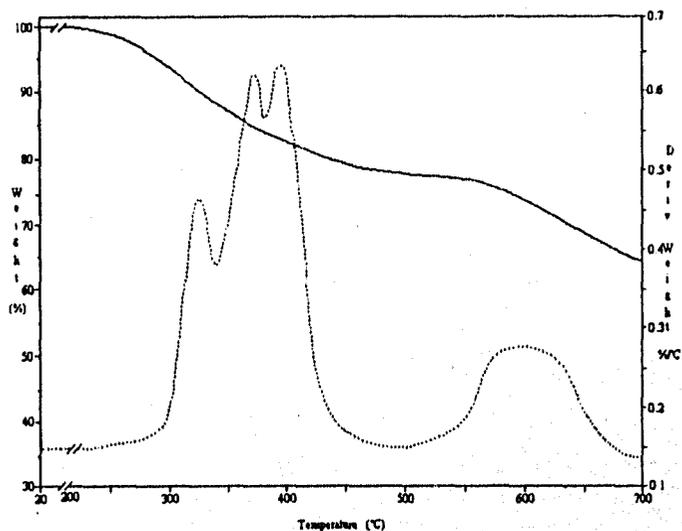


Fig. 3.19. TGA de la poliisimida con grupo lateral trifluoroacetamida.

En el termograma de la poliimida con grupo lateral acetamida se presentan dos zonas principales de pérdida de peso. El análisis de las transformaciones se realizó por espectroscopia de infrarrojo. La primer zona, en 300 °C, corresponde a la ciclización secundaria de la poliimida, reaccionando el grupo lateral acetamida con el ciclo imida. Con esto se demuestra que sí es posible la transformación a polipirrona, cuya descomposición corresponde a la segunda zona arriba de los 500 °C.

La formación de polipirrona a partir de la poliisimida con grupo lateral trifluoroacetamida también se realiza en temperaturas superiores a 300 °C, como se observa

en la primer zona del termograma correspondiente (Fig. 3.19), pero con la previa isomerización del polímero.

Al calentar la película de poliisoimida a temperaturas inferiores de 300 °C por espectroscopía de infrarrojo se determinó que se lleva a cabo una isomerización de la poliisoimida muy común en este tipo de compuestos, la cual no es completa por un efecto de interrupción cinética,^{28,29} quedando aproximadamente 5 % de trazas de poliisoimida.

Arriba de 300 °C se presenta la ciclodeshidratación secundaria de la poliimida con grupo lateral trifluoroacetamida. En esta zona se presentan tres inflexiones que corresponden a los tres picos observados en las derivadas, lo cual se explica por la existencia de un sistema no homogéneo.

Con los resultados obtenidos no es posible determinar si la poliisoimida es un intermediario directo a polipirrona. Sin embargo, como la transformación no se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 300 °C y por esto no hay ventaja en utilizar la poliisoimida como intermediario, no se requiere analizar la factibilidad de esta transformación. La última zona, al igual que en los termogramas mostrados anteriormente, corresponde a la descomposición de la polipirrona.

Así, se concluye que sí es posible la formación de polipirrona a partir de las poliimidias con grupo lateral acetamida y trifluoroacetamida, esta última producto de la isomerización de la poliisoimida correspondiente. Sin embargo, la transformación no se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 300 °C, por lo que no existe ventaja en utilizar estos polímeros.

CAPITULO IV
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Del estudio termodinámico y experimental realizado en el presente trabajo sobre la reacción modelo de 1,2-diaminobenceno y anhídrido ftálico para la formación de pirrona, se concluye:

- ◊ Para obtener una mayor conversión a ácido N-(o-aminofenil)ftalámico se requiere realizar la síntesis con cantidades estequiométricas de los reactivos. Cuando la síntesis se realiza en condiciones no estequiométricas se favorece la formación de compuestos trinucleares con grupos imida y carboxifenilbenzimidazol, la cual es análoga al proceso de reticulación en los sistemas poliméricos.
- ◊ Los productos más favorables a formarse de la ciclodeshidratación primaria del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico son la N-(o-aminofenil)ftalimida y el 2-(o-carboxifenil)benzimidazol.
- ◊ Se presenta un fenómeno de ciclodeshidratación espontánea del ácido N-(o-aminofenil)ftalámico a baja temperatura y sin el uso de deshidratantes, tratando el ácido con etanol o medio acuoso. La formación del 2-(o-carboxifenil)benzimidazol se favorece cuando la solución del ácido se diluye con etanol o agua a 0 °C. Si la dilución se mantiene a temperatura ambiente se favorece la formación de la N-(o-aminofenil)ftalimida.
- ◊ Los compuestos N-(o-aminofenil)ftalimida y 2-(o-carboxifenil)benzimidazol son los intermediarios más favorables para la formación de pirrona, presentando la ciclodeshidratación secundaria a 200 y 250 °C, respectivamente.

Al realizar el estudio correspondiente en los sistemas poliméricos, se concluyó lo siguiente:

◊ La síntesis del ácido poliamino-ámico se debe realizar a 0 °C y con cantidades estequiométricas de los reactivos para disminuir el efecto de entrecruzamiento en el sistema.

◊ El fenómeno de ciclodeshidratación espontánea observado en compuestos modelo, también se lleva a cabo en el ácido poliamino-ámico. Cuando se trata a temperatura ambiente en etanol o medio acuoso se presenta la ciclodeshidratación del ácido a poliamino-imida.

◊ La formación de la poliamino-imida por ciclodeshidratación espontánea del ácido poliamino-ámico, realizada a baja temperatura y sin el uso de deshidratantes presenta opciones interesantes en el área de polímeros:

a) Para el desarrollo de una ruta más selectiva en la obtención de un polímero intermediario para la formación de polipirronas.

b) Para la preparación de poliimidas funcionales que presenten diversas propiedades como procesabilidad, permeabilidad selectiva de gases o líquidos, y fotoresistividad, entre otras.

- ◊ Cuando se trata el ácido poliamino-ámico con una mezcla de anhídrido acético y piridina se lleva a cabo un proceso simultáneo de ciclización a imida y acetilización del grupo amino, formándose una poliimida con grupo lateral acetamida.

- ◊ Al ser tratado el ácido poliamino-ámico con anhídrido trifluoroacético, se forma una poliisoimida con grupo lateral acetamida, producto de un proceso simultáneo de ciclización a isoimida y acetilación del grupo amino.

- ◊ Es posible obtener polipirrona a partir de la poliimidias con grupo sustituyente acetamida y trifluoroacetamida, esta última producto de la isomerización de la poliisoimidacorrespondiente. Sin embargo, la ciclización se lleva a cabo a temperaturas superiores a 300 °C, lo que no existe ventaja en utilizar estos polímeros.

De esta manera se cubrieron los objetivos planteados al inicio de la investigación, ya que se estudio el mecanismo de la reacción de ciclodeshidratación para la formación de polipirronas a partir de compuestos modelo y se analizó la posibilidad de obtener polipirronas con más alta conversión y mayor peso molecular, utilizando polímeros precursores con grupos laterales que permitieran disminuir la temperatura de ciclodeshidratación.

Pero además se obtuvieron resultados muy interesantes al caracterizar los polímeros con grupos laterales acetamida y trifluoroacetamida, concluyendo:

◊ La poliimida con grupo lateral acetamida y la poliisolimida con grupo lateral trifluoroacetamida presentan una alta resistencia térmica, así como solubilidad en disolventes orgánicos comunes, por lo que presentan la posibilidad de ser aplicables a nivel industrial debido a su facilidad de síntesis, ya que son obtenidas a partir de monómeros que no son difíciles de sintetizar, pero también a su solubilidad la cual facilita su procesabilidad.

APENDICE

ABREVIATURAS

AMI	Austin Model 1
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DMAc	N, N-dimetilacetamida
DMF	N, N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
6F-OH	2, 2- Bis(3-amino-4-hidroxifenil)hexafluoropropano
HPM	Hexametilfosforamida
Lit.	Literatura (Referencia)
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NMP	1-Metil-2-pirrolidona
PAA	Acido poliámico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
T _f	Temperatura de fusión
TGA	Análisis termogravimétrico
TMS	Tetrametil silicio

BIBLIOGRAFIA

1. J. Haggin, *Chem Engineering News*, **8**, 26 (1994).
2. L.R. Dalton, A.W. Harper, R. Ghosn, W.H. Steir, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R.V. Mustacich, A.K.-Y. Jen, and K.J. Shea, *Chem Mater.*, **7**, 1060 (1995).
3. W.J. Bailey, In *Encyclopedia of Polym Sci. Eng.*, 2nd De., **Index Vol. 158**, John Wiley, N. Y., 1988.
4. V.L. Bell and G.F. Pezdirtz, *J. Polym. Sci. Part. B* **3**, 977 (1965).
5. F. Dawans and C. S. Marvel. *J. Polymer Sci. A*, **3**, 3549 (1965).
6. R. Young, *J. Heterocyclic Chem.*, **9**, 371(1972).
7. V. L. Bell and R. A. Jewell. *J. Polymer Sci.*, A-1, **5**, 3043 (1967).
8. G. Colson, R. H. Michel and R. J Paufler. *Polymer Sci. A-1*, **4**, 59 (1966).
9. E. Arnold and R. L. Van Deusen. *Macromolecules*, **2**, 497 (1969).
10. G. C. Berry and K.A. Rumon, *J. Polymer Sci.*, **8**, 2089 (1970).
11. E. Arnold and R. L. Van Deusen. *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 2035 (1971).
12. J. Sicree, F. E. Arnold and R. L. Van Deusen. *J. Polymer Sci.*, **12**, 265 (1974).
13. W. Zhou and F. Lu. *J. Appl. Polymer Sci.*, **58**, 1561 (1995).
14. P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1518 (1939).
15. G Sykes and P. Young. *J. Appl. Polymer Sci.*, **21**, 2393 (1977).
16. A. N. Pravednikov, Y. Ye. Kardash, E.N. Teleshov, and B.V. Kotov, *Polym Sci. USSR*, **13**, 483 (1971).
17. C. Arnold, Jr., *Macromol. Rev.*, **14**, 265 (1979).

18. K. Horie. Photophysics, Photochemistry, and Photo-optical Effects in Polymer Solids. *American Chemical Society Symposium*. Japón (1993).
19. P. M. Hergenrother. *J. Polymer Sci.*, **34**, 2067 (1996).
20. D. Likhatchev, C. Gutierrez-Wing, Y. Kardash, and R. Vera-Graziano. *J. Appl. Polymer Sci.*, **59**, 725 (1996).
21. I. Ye. Kardash, D. Yu. Likhatchev, M.B. Krotovich, N.V. Kozlova, Y. I. Zhuravleva, Yu. S. Bogachev and A. N. Pravednikov. *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **29**, 1498 (1987).
22. A. Bistrzycki and A. Lecco, *Helv. Chim. Acta*, **4**, 425, (1921).
23. W. W. Paudler and A.G. Zeile. *J. Org. Chem.*, **34**, 2138 (1969).
24. D. Likhatchev and R. Vera-Graziano, In *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone Ed., 1st de., CRC Press: Boca Raton, Fl., **8**, 6275, (1996).
25. C.E. Sroog, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561 (1991).
26. L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, John Wiley and Sons, Inc., (1975).
27. R. Hayes; Highly Soluble Aromatic Polyimides; Patente No. 4935490 E I DuPont de Nemours and Company; Hockessin, DE (Deleware), U.S.; Junio 19, 1990.
28. K. Kurita, In *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone Ed., 1st de., CRC Press: Boca Raton, Fl., **8**, 6312, (1996).
29. R. N. Nurmukhametov, D. Yu. Likhatchev, S.V. Lavrov and J. Ye. Kardash, *Polym Sci. U.S.R.R.*, **31**, 434 (1989).