

6
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
POLICARBOFOSFAZENOS"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
ANTONIO BUITRON PERALTA



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México



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. Elvia Pilar Martínez Izaguirre.

Vocal: Prof. Mirna Rosa Estrada Yáñez.

Secretario: Prof. Miguel Angel Muñoz Hernández.

1^{er} suplente: Prof. Araceli Tovar Tovar.

2^{do} suplente: Prof. Claudia Angélica García Zacarías.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales.



Asesor

Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez



Sustentante

Antonio Buitrón Peralta

A pesar de los pesares y de mi propia miseria, continué sin desanimarme; como aquello no era mío, se fue abriendo camino en medio de las dificultades. ¡ gracias, Dios mío, porque hubo mucho que sufrir y mucho que amar !

En esta etapa de mi vida conocí a muchas personas que me ofrecieron su generosamente su tiempo, experiencia, conocimientos y estímulos. Gracias por su paciencia y sabiduría.

Quiero agradecer especialmente a la Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez por su asesoría y dirección en este bello trabajo. A todos sus estudiantes por el aprecio, entusiasmo y ayuda que me brindaron. A PAPIIT IN-100395 por su apoyo económico durante el desarrollo de este proyecto. A todos mis compañeros de carrera y afectuosamente a José Alvarez Tlacomulco y Mauro Calixto Cano, con los que integré el Trío Alborada y a Enrique Guaxochitl quien me ayudó en la elaboración y diseño de los detalles finales de impresión.

Quiero hacer una dedicatoria especial a todos los profesores que contribuyeron en mi formación profesional y cariñosamente a:

Eugenio Roldán Parrodi
María Asunción Castellanos
Olimpia Jiménez Lignan
José Agustín Texta Mena
Mirna Estrada Yáñez
María Luisa García Diego

Alberto Rosas Pérez
Margarita Chávez Martínez
Gisela Hernández Milán
Martha Elena Sosa Torres
Ernestina Cervera Flores
Selma Sosa Sevilla

Queridos Padres:

Esta es la extensión de sus vidas y uno más de sus tantos triunfos, gracias por su formación, por su paciencia y por creer siempre en mí.

Hermanos míos, ¡ **Todo es posible !**

Myrna de mi corazón... ¡ **Te amo !**

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	3
2	ANTECEDENTES	5
2.1	RUTAS DE SÍNTESIS	11
2.1.1	Sustitución nucleofílica en el policloroheterofosfazeno	12
2.1.2	Polimerización de cicloorganoheterofosfazenos	13
2.1.3	Síntesis de poliorganoheterofosfazenos por reacciones de condensación	13
2.1.4	Mecanismos de polimerización por apertura de anillos	14
2.2	ENLACES EN LOS FOSFAZENOS	15
2.3	APLICACIONES	17
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
3.1	SÍNTESIS	19
3.1.1	Generalidades experimentales	19
3.1.2	Bis(trimetilsilil)amida de Litio. $\text{LiN}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	19
3.1.3	Tris(trimetilsilil)benzamidina $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	20
3.1.4	1,3,5,7,9-Pentafenil-2,4,6,8-tetraaza- $1\lambda^5,5\lambda^5,9$ -trifosfabciclo [3.3.1.] nona-1,3,5,7-tetraeno.	21
3.1.5	2,6-Dicloro -2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7- $2\lambda^5,6\lambda^5$ -tetraazadifosfazeno.	21
3.1.6	p-tris(trimetilsilil)benzabisamidina $\text{p-C}_6\text{H}_4[\text{C}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2]_2$	22
3.1.7	Poli 1,3,5,7,9-pentafenil-2,4,6,8-tetraaza- $1\lambda^5,5\lambda^5,9$ -trifosfabciclo [3.3.1.]nona-1,3,5,7-tetraeno.	23

3.1.8	Poli 2,6-dicloro-2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7-2λ ⁵ ,6λ ⁵ -tetraazadifosfazeno.	24
3.1.9	Poli 2,6-Bisfenoxi-2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7-2λ ⁵ ,6λ ⁵ -tetraazadi-fosfazeno.	24
3.1.10	Poli 2,6-bisfenilamina-2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7-2λ ⁵ ,6λ ⁵ -tetraaza-difosfazeno.	24
4	RESULTADOS	28
4.1	ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE INFRARROJO.	28
4.2	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.	34
4.3	ANÁLISIS ELEMENTAL.	35
5	CONCLUSIONES	40
6	BIBLIOHEMEROGRAFÍA	42

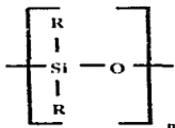
1. INTRODUCCIÓN

La química y tecnología de los polímeros forma una de las mayores áreas de la ciencia en materiales^{1,2}

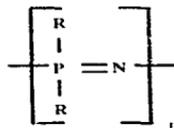
La clase de materiales conocidos como polímeros comprende una gran variedad de compuestos donde se incluyen compuestos naturales como las proteínas (como la seda), polisacáridos (como el almidón y la celulosa), el hule o caucho, los ácidos nucleicos y polímeros sintéticos como la ropa que usamos de poliéster, las sillas de polivinilo donde nos sentamos, los paracaídas de nylon que usan los aviadores, las pinturas de látex, los pisos de poliuretano, los neumáticos de hule sintético y tapicerías de polivinilo que se usan en los automóviles, las vajillas de melamina y otros compuestos poliméricos que incluyen envolturas para alimentos, revestimientos de teflón para sartenes, cepillos de pelo y de dientes, pegamentos, aislantes eléctricos, válvulas para el corazón, etc.³

Además de la extendida importancia de los polímeros orgánicos, se ha incrementado la atención hacia los polímeros que contienen elementos inorgánicos en sus cadenas estructurales (esqueleto), al grado de haberse desarrollado una nueva química, que explora las posibilidades de síntesis de nuevas macromoléculas: Los polímeros inorgánicos^{1,2,4}.

Uno de los principales intereses en la química de los polímeros inorgánicos es el unir los campos clásicos de las cerámicas, los metales y los polímeros orgánicos a través de la preparación de nuevas sustancias que combinen las propiedades de los tres. Así, los polímeros inorgánicos proveen una oportunidad para la expansión del conocimiento fundamental, y al mismo tiempo, para el desarrollo de nuevos materiales necesarios en el avance de la tecnología.



Polisiloxano
estructura 1.1

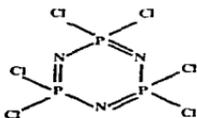


Polisfazeno
estructura 1.2

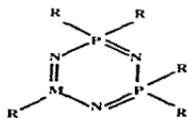
Entre los polímeros inorgánicos que más se han desarrollado se encuentran los polisiloxanos, (estructura 1.1) y los polifosfazenos, (estructura 1.2). Los polisiloxanos contienen en su esqueleto átomos de Si y O alternadamente con dos sustituyentes, normalmente orgánicos, sobre los átomos de Si, los polifosfazenos alternan, en cambio, átomos de P con número de oxidación 5, P(V), y N con un doble enlace en su cadena principal, (estructura 1.2).

2. ANTECEDENTES

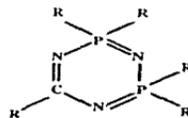
El fosfazeno comercial del que se derivan infinidad de polímeros es el ciclotrifosazeno, (estructura 2.1). Los cicloheterofosfazenos son anillos que además de fósforo y nitrógeno contienen un tercer elemento M, (estructura 2.2) y tienen un especial interés desde el punto de vista estructural y del enlace como precursores de nuevos polímeros y por lo tanto de nuevos materiales. Cuando el heteroátomo M en la estructura 2.2 es un carbono tenemos a los ciclocarbofosfazenos, (estructura 2.3), donde R puede ser grupo orgánico (CH_3 -, C_6H_5 -), NHR , OR , elementos inorgánicos (Cl, algún metal), o grupos organometálicos como el ferroceno.⁵



Estructura 2.1



Estructura 2.2

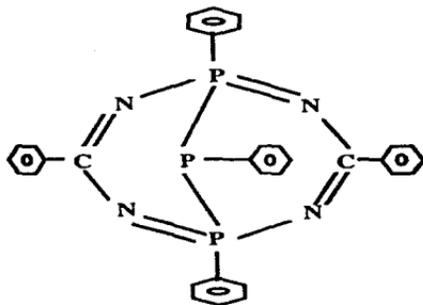


Estructura 2.3

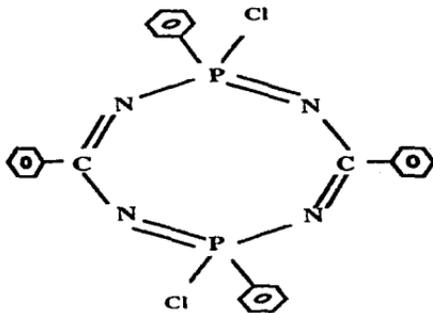
En este trabajo nos concentramos en los derivados fosfazénicos, siendo el objetivo central la síntesis y caracterización de nuevos policicloheterofosfazenos, para lograr más específicamente:

- 1.- Seguir la ruta de síntesis del carbofosfazeno bicíclico (estructura 2.4) y su oxidación hacia un anillo reactivo de ocho miembros, (estructura 2.5), con reactivos bifuncionales para obtener el polímero correspondiente.
- 2.- Sintetizar y caracterizar el polímero poli 2,6-dicloro-2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7- $2\lambda^5,6\lambda^5$ -tetraazadifosfazeno, policiclocarbofosfazeno, siguiendo una ruta de oxidación a la descrita en el punto anterior.
- 3.- Sintetizar los polímeros poli 2,6-bisfenoxi-2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7- $2\lambda^5,6\lambda^5$ -tetraazadifosfazeno, y poli 2,6-bisfenilamin-1,3,5,7- $2\lambda^5,6\lambda^5$ -tetraazadifosfazeno a través de la reacción de sustitución nucleofílica del policlorocarbofosfazeno del punto 2.

El estudio de los ciclocarbofosfazenos es muy reciente. El primer reporte de polimerización por apertura de anillo del monómero cíclico (estructura 2.3), donde R está sustituido por Cl, aparece en 1989⁶, y desde entonces hay unos cuantos reportes de su reactividad química hacia diversos agentes nucleófilos y de su polimerización^{7, 8}, que solo han estudiado anillos de seis miembros.⁹



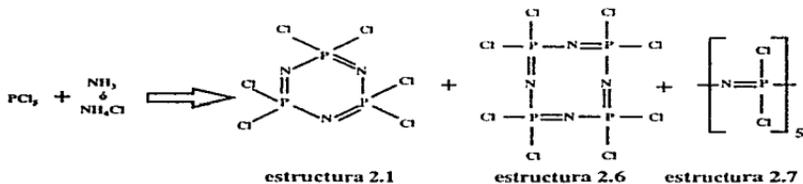
Estructura 2.4



Estructura 2.5

La polimerización por apertura de anillo es la principal vía de síntesis a la química de los polifosfazenos⁵; sin embargo, también pueden obtenerse por reacciones de condensación¹⁰. La reactividad de las aminas trisiladas con compuestos de fósforo organodlorados, producen compuestos bicíclicos de 9 miembros con puente P(V)-P(III)-P(V)¹¹ (estructura 2.4), con la posibilidad de ser oxidado en presencia de cloruro de sulfito para formar compuestos heterocíclicos clorados de ocho miembros (estructura 2.5), con enlaces P=N y C=N conjugados y en posiciones alternadas¹² y muy susceptibles a la polimerización por apertura de anillo o por condensación para obtener una nueva clase de policarbofosfazenos que han sido estudiados en algunas de sus propiedades térmicas.¹³

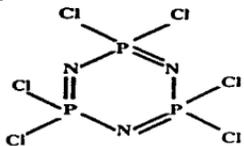
La primera publicación sobre la síntesis de un fosfazeno aparece en 1834 debiéndose a las observaciones hechas por Liebig¹⁴ y Rose.¹⁵ Ambos investigadores estudiaron la reactividad entre pentacloruro de fósforo y amoníaco, obteniéndose un producto al que se llamó goma inorgánica.



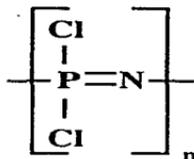
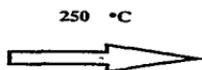
Ec. 2.1

Desde el punto de vista de la química de los polímeros inorgánicos, el trabajo de Stokes¹⁶⁻¹⁹ en 1896-1898, dió paso al estudio moderno de la química de los fosfazenos, reportándose por primera vez la estructura cíclica para el compuesto $(\text{NPCl}_2)_3$ (estructura 2.1), para homólogos cíclicos, $(\text{NPCl}_2)_4$, y $(\text{NPCl}_2)_5$ (estructuras 2.6 y 2.7 respectivamente), así como los cambios que sufre el trímero $(\text{NPCl}_2)_3$ al ser calentado, fundido y transformado en un material gomoso, la goma inorgánica, ecuación 2.2.

Los clorofosfazenos son muy reactivos debido a que los enlaces P-Cl contenidos en su esqueleto se sustituyen con agentes nucleofílicos. Con el agua tienden a hidrolizarse rompiendo su estructura polimérica hasta formar ácido fosfórico, amoníaco y ácido clorhídrico.²⁰



estructura 2.1

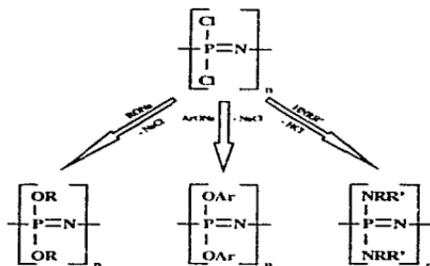


(n = 10,000 - 15,000)

estructura 2.8

Ec. 2.2

El trabajo que describe la polimerización del hexaclorociclofosfazeno por apertura térmica del anillo, para obtener un polímero soluble en disolventes orgánicos, fue reportado por Allcock en 1965²¹, y su reactividad fué descrita casi simultáneamente obteniéndose los poli(alcoxi y ariloxi)fosfazenos²²⁻²³.

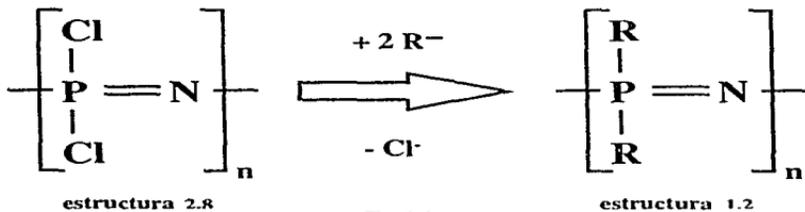


Rutas de síntesis para la preparación de polifosfazenos sustituidos

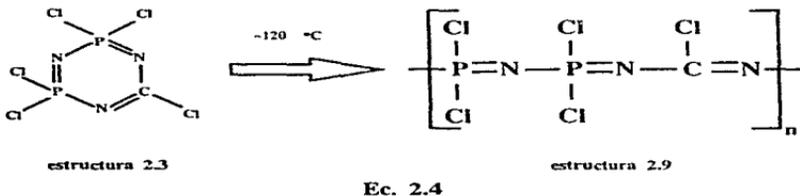
Actualmente los ciclofosfazenos se polimerizan por fusión o en disolución, empleándose como reactivo principal al hexaclorociclotrifosfazeno, (NPCl₂)₃ (estructura 2.1), para producir el polidiclorofosfazeno, ecuación 2.2.

La polimerización por fusión induce la apertura del anillo. Posteriormente se disuelve el producto y se realiza la sustitución de los átomos de cloro por

otros grupos orgánicos, organometálicos, o inorgánicos en el polímero lineal, produciéndose una gran variedad de compuestos con propiedades completamente diferentes²⁴, ecuaciones 2.2 y 2.3.

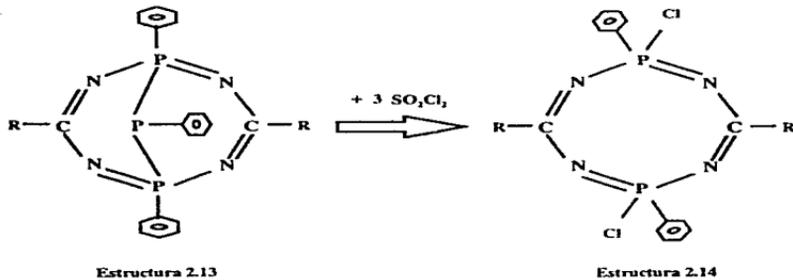


Recientemente se está desarrollando una nueva clase de polifosfazenos conteniendo en su esqueleto elementos distintos al fósforo, los poliheterofosfazenos. En 1989 se reportó la primera polimerización de una especie que contenía átomos de carbono en adición a los de nitrógeno y fósforo, proveyendo el acceso a una nueva clase de macromoléculas organoinorgánicas, los poli(carbofosfazenos)²⁵, (estructura 2.9).



La síntesis de los derivados de policarbofosfazenos es muy similar a la de los polifosfazenos, (ecuación 2.3), y al igual que el polidiclorofosfazeno, el policlorocarbofosfazeno es muy reactivo a la sustitución nucleofílica, (ecuación 2.5).

punte P(V)-P(III)-P(V) y dos unidades amidínicas además de las dos fosfazénicas, (estructura 2.13), ecuación 2.6, y cuyo P(III) puente puede eliminarse por oxidación para formar un heterociclo de ocho miembros¹², (estructura 2.14), ecuación 2.7, conteniendo exclusivamente P(V), con la posibilidad de sufrir una polimerización, por condensación, con reactivos difuncionales que sustituyan a los átomos de cloro.

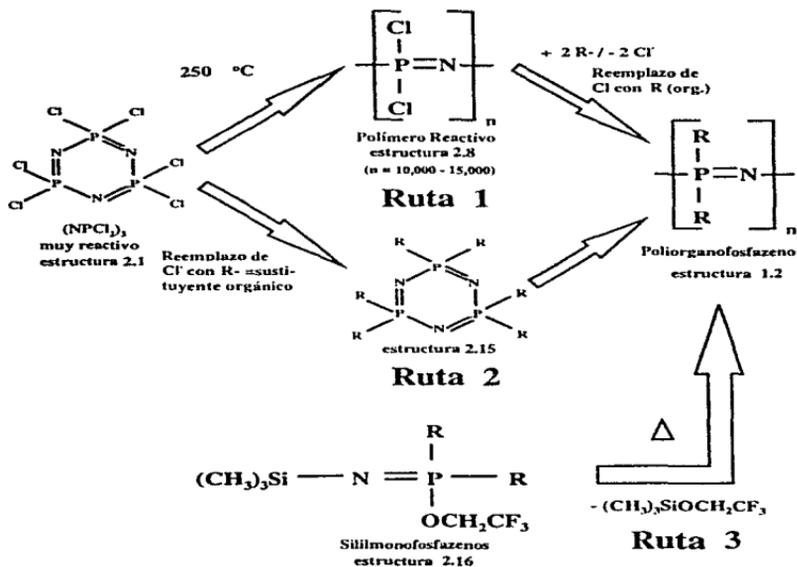


2.1 Rutas de Síntesis

El hexaclorociclotrifosfazeno, (NPCl₂)₃ (estructura 2.1), se prepara a escala industrial por la interacción de pentacloruro de fósforo con cloruro de amonio en un disolvente orgánico como el clorobenceno o el tetracloroetano. Al calentarse entre 210 y 250 °C se induce la polimerización de este por apertura de anillo.

Existen dos métodos para la síntesis de los polifosfazenos partiendo del trímero (NPCl₂)₃ por apertura del ciclofosfazeno y otra más utilizando reacciones de condensación¹⁻⁵, esquema 2.1.

- * Sustitución nucleofílica. (ruta 1)
- * Polimerización de organociclos. (ruta 2)
- * Síntesis por reacciones de condensación. (ruta 3)



Esquema 2.1

2.1.1 Sustitución nucleofílica en el policloroheterofosfazeno, (ruta 1).

Este es el método más estudiado y el que más se ha desarrollado químicamente en la síntesis de los polifosfazenos⁹. El paso inicial para esta polimerización es la apertura de los anillos $(\text{NPCl}_2)_3$, $(\text{NPCl}_2)_4$, etc., para formar un polímero intermedio muy reactivo que funciona como sustrato en una gran variedad de reacciones de sustitución nucleofílica, generando poliorganofosfazenos estables, (ruta 1, esquema 2.1). Este método se usa para preparar polifosfazenos, policarbofosfazenos^{9, 26} y politiofosfazenos^{9, 27} quí-

micamente diferentes. Una de las pocas limitaciones de este proceso es la dificultad que presentan algunos grupos orgánicos voluminosos hacia la rápida sustitución de los átomos de cloro producida por impedimento estérico, por lo que la introducción de unidades multianulares u ortoariloxisustituidas requieren de condiciones de reacción más severas, con la consecuente alteración en la longitud de la cadena de la macromolécula.

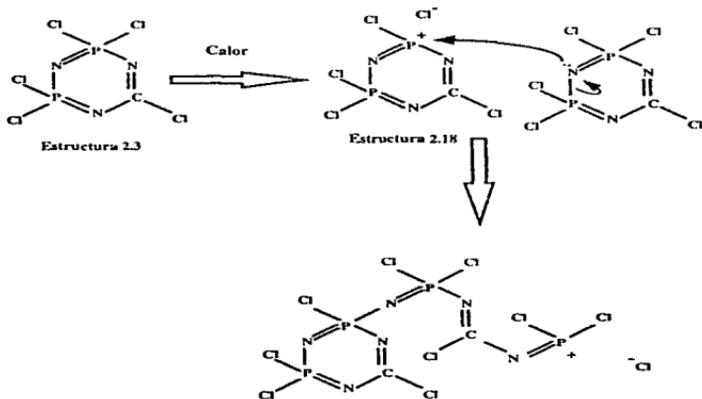
2.1.2 Polimerización de cicloorganoheterofosfazenos, (ruta 2).

Esta polimerización involucra la introducción inicial de nucleófilos orgánicos al trímero ($\text{NP}(\text{Cl}_2)_3$), o al tetrámero ($\text{NP}(\text{Cl}_2)_4$), seguidos por la polimerización del organofosfazeno cíclico, (ruta 2, esquema 2.1). Las reacciones de sustitución, la purificación y la caracterización de los productos son más sencillas que las que corresponden a los polímeros sintetizados por la ruta 1; además de que se eliminan los problemas que por impedimento estérico afectan la sustitución de ciertos nucleófilos. La limitante de esta ruta es que se obtienen polímeros de menor peso molecular, comparados a los de la ruta 1⁵, por lo que su estudio no ha sido tan extendido y exitoso como el alcanzado en la sustitución de los policloroheterofosfazenos, sección 2.1.2.

2.1.3 Síntesis de poliorganoheterofosfazenos por reacciones de condensación, (ruta 3).

Los polímeros que se obtienen mediante esta ruta aprovechan la reacción de reactivos bifuncionales y se preparan con la intervención de compuestos de silicio y la posterior eliminación de silanos, (ruta 3, esquema 2.1) por lo que el estudio de esta ruta ha sido enfocado principalmente a la síntesis de polisilanos, polisilazanos, carborasiloxanos, escazamente para polifosfazenos⁹ y por primera vez en este trabajo, para la síntesis de poliheterofosfazenos. La primera evidencia de que los fosfazenos podían ser preparados por procesos de condensación con eliminación de silanos fue informada en 1977²⁸ y desarrollada en 1988^{10, 29, 30} por Wisian y Neilson. Los silanos se presentan como subproductos de la reacción de síntesis sin interferirla y en ellos, el silicio forma enlaces muy fuertes con varias entidades químicas que son potencialmente buenos grupos salientes hacia la sustitución, al formarse moléculas estables se favorece la condensación, suprimiendo la reversibilidad que pudiera presentar la reacción.

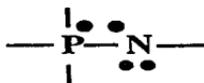
Para el caso de los heterofosfazenos, específicamente el carbosofazeno, podemos proponer un mecanismo muy similar al del esquema 2.2 donde se puede apreciar una polimerización electrofílica, esquema 2.2-A



Esquema 2.2-A

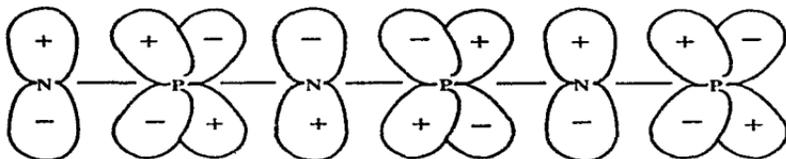
2.2 Enlaces en los fosfazenos.

Para entender el enlace en los fosfazenos es necesario considerar la disposición de los electrones de valencia en un segmento corto de la cadena, (estructura 2.19). Cada átomo de fósforo y cada átomo de nitrógeno poseen cinco electrones en su capa de valencia por unidad repetitiva. Si dos electrones del nitrógeno no están confinados al enlace, par libre, y dos electrones se asignan para el enlace sigma en el esqueleto, se tienen dos electrones sin considerar para el enlace, uno perteneciente al fósforo y otro perteneciente al nitrógeno (electrones representados como puntos sobre cada símbolo en la estructura 2.19).



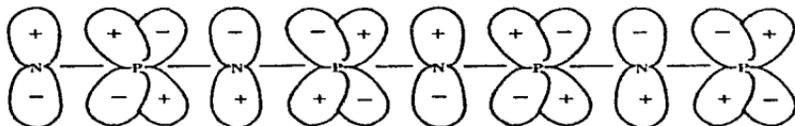
estructura 2.19

Estos electrones no permanecen desapareados. Se propone que el electrón perteneciente al nitrógeno se acomoda en un orbital $2p_x$ y el del fósforo en un orbital $3d$ para generar un arreglo como el que se muestra en el esquema 2.3³¹. en este tipo de enlace es probable que el orbital $3d_{yz}$ del fósforo se enlace débilmente con el $2p_x$ del nitrógeno para formar las interacciones $d\pi-p\pi$ ³⁴.



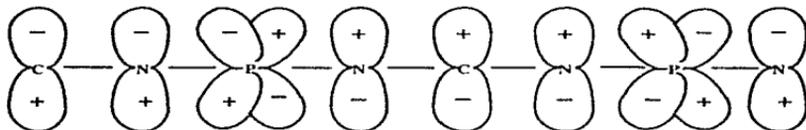
Esquema 2.3

Se puede suponer el enlace de los fosfazenos muy semejante al del benceno, con los electrones perfectamente deslocalizados; sin embargo, en el anillo fosfazénico de seis miembros se presenta un nodo que rompe la resonancia, (esquema 2.3)³⁵. Tal nodo no se presentaría en un anillo fosfazénico de ocho miembros, (esquema 2.4), y la supuesta aromaticidad en este anillo dependería de otros factores como el cumplimiento en la regla de Hückel y la planaridad de la molécula³⁶.



Esquema 2.4

cuando se tiene un heteroátomo como el carbono, se hace presente un enlace $2p_z$ entre el nitrógeno y el carbono, sin existir algún nodo, lo que provee mayor estabilidad al ciclo deslocalizando perfectamente a los electrones justificándose la posible aromaticidad del ciclo, (esquema 2.5).



esquema 2.5

2.3 Aplicaciones.

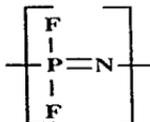
En contraste con los polímeros orgánicos, donde el procedimiento es preparar macromoléculas estables partiendo de monómeros insaturados, en el campo inorgánico se preparan polímeros intermediarios reactivos que se utilizan para preparar derivados de estos por medio de reacciones de sustitución a partir de agentes nucleofílicos como alcóxidos, arilóxidos, aminas primarias y secundarias, halogenuros, etc. Así, se tiene un diverso arsenal de derivados²⁴.

Las cuatro principales clases de poliorganofosfazenos son¹:

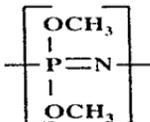
- 1.- Si los grupos R son átomos como fluor, cloro ó bromo, (estructura 2.20).
- 2.- Si los grupos R son grupos orgánicos como $-CH_3$, $-OC_2H_5$, $-OC_3H_7$, $-OC_6H_9$, $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-NHCH_3$, $-NHC_2H_5$, etc. (estructura 2.21).
- 3.- Si los grupos R son dos o más diferentes unidades alcoxi, ariloxi u organosilados, unidos a las cadenas del polímero, (estructuras 2.22 y 2.23).
- 4.- Si los grupos R contienen grupos laterales organosilados como cosustituyentes, (estructura 2.23).

Se pueden introducir dos o más diferentes grupos laterales simultáneamente o por sustitución secuencial para obtener varios sustituyentes sobre los átomos de fósforo similares a los mostrados en las estructuras 2.20 a 2.23. Este método permite la obtención de un ilimitado número de polímeros, y dependiendo del grupo o grupos laterales, se pueden diseñar moléculas más o menos flexibles que pueden ser usadas como materia prima para sintetizar

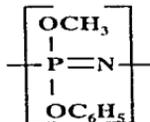
películas y fibras similares al polietileno o con propiedades elastómeras con estabilidad térmica desde $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, resistentes al fuego y a disolventes orgánicos^{37, 38}, o como membranas³⁹ que enriquezcan el aire con oxígeno⁴⁰⁻⁴², como polímeros conductores^{43,44}, como materiales biológicos inertes para implantes subcutáneos⁴⁵ y fijadores de heparina⁴⁶, en pinturas marinas y resistentes al fuego⁴⁷, como adhesivos y endurecedores de resinas epoxi^{48,49}, como retardantes de flama⁵⁰, etc.



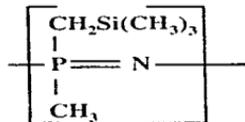
estructura 2.20



estructura 2.21



estructura 2.22



estructura 2.23

Para el tipo de polímeros que incorporan macrociclos en su esqueleto, se les ha encontrado una variedad de aplicaciones en la separación de iones metálicos, de conducción de iones, etc.⁵¹

3. Desarrollo experimental

3.1 Síntesis:

3.1.1. Generalidades experimentales de síntesis

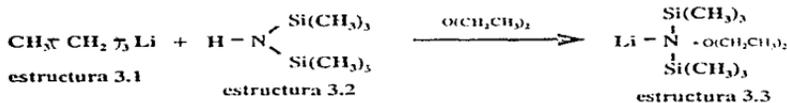
Todas las manipulaciones se llevaron a cabo con exclusión de humedad y en atmósfera inerte. En todas las síntesis que corresponden a esta sección los disolventes se usaron anhidros⁵². Se usó sodio metálico para los disolventes aromáticos (tolueno) y éteres (THF, Et₂O), hidruro de calcio para las aminas (anilina), y pentóxido de fósforo para los disolventes clorados como el diclorometano y el tetracloruro de carbono. Se pueden encontrar otras técnicas en algunos de los artículos que acompañan las síntesis en esta sección.

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo para las especies sintetizadas con un equipo Nicolet modelo 510 P. FTIR, suspendidas en KBr.

El análisis termogravimétrico, TGA, se realizó en un analizador térmico modelo 951, marca Du-Pont. El análisis de calorimetría diferencial de barrido, DSC, se realizó en un instrumento modelo 910, marca Du-Pont, y una impresora para análisis térmico modelo 2100 de la misma marca.

El análisis elemental de los polímeros sintetizados fue realizado por Desert Analytics en Tucson, Arizona.

3.1.2. Bis(trimetilsilil)amida de Litio. LiN[(CH₃)₃Si]₂O(CH₂CH₃)₂. (Amida de Litio, estructura 3.3)^a, ecuación 3.1⁵³.



Ec. 3.1

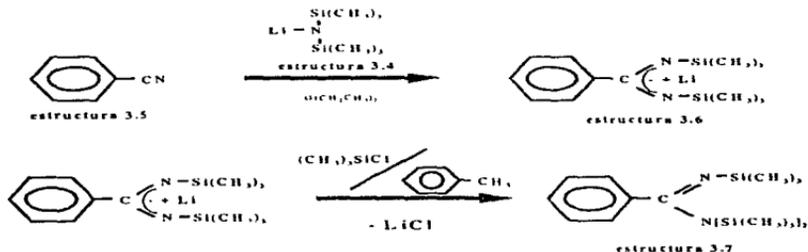
En un matraz de tres bocas de 1000 ml. con 150 ml (114.5 g, 0.71 mol) de hexametildisilazano y 100 ml. de éter dietílico anhidro, se agrega lentamente bajo agitación magnética y conservando un reflujo controlado de éter, 44.5 ml (45.48 g, 0.71 mol) de una solución 1.6 M de n-butililitio en hexano. Al terminar la adición se mantiene el reflujo por espacio de 1 h. La disolución

^a En esta sección se asigna a cada síntesis, después de su fórmula, un nombre no acorde con las reglas de nomenclatura IUPAC para un mejor y sencillo manejo de la información en toda la tesis.

adquiere una coloración ligeramente amarilla. Al enfriar a 0 °C, un precipitado blanco indica la presencia de la amida de litio, que se filtra para obtener su aducto etéreo: $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$. La amida recién sintetizada se usa sin purificación adicional. Si se impurifica con el tiempo produce un compuesto amarillo que puede lavarse con éter dietílico anhidro frío, o destilarse a presión reducida. Se produce un sólido incoloro sin la molécula de éter La amida de litio $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2^-$, (estructura 3.4).

3.1.3 Tris(trimetilsilil)benzamidina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, (Amidina, estructura 3.7)⁵⁴, ecuación 3.2

En un matraz de tres bocas de 500 ml se pone una mezcla de 51.6 g (0.309 mol) de amida de litio (estructura 3.4) suspendidos en 350 ml. de éter dietílico anhidro. En una boca se coloca un embudo de adición de 100 ml para adicionar lentamente y con agitación 31.5 ml (31.82 g, 0.309 mol) de benzonitrilo disueltos en 45 ml de éter dietílico anhidro a la mezcla anterior. Otra boca sostiene el refrigerante con una entrada T en la parte superior para mantener el flujo de nitrógeno. La mezcla se deja 18 h con agitación a temperatura ambiente, la mezcla se torna amarilla translúcida. Se destila la mayor parte del éter y se sustituye por 200 ml de tolueno. Posteriormente se le



Ec. 3.2

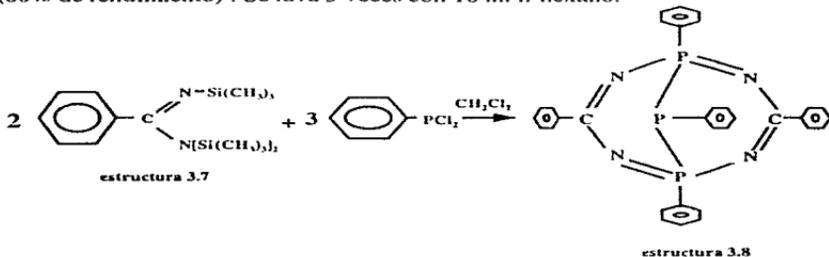
agregan 39.2 ml (33.52 g, 0.309 mol) de trimetilclorosilano $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ en 50 ml. de tolueno y se calienta a reflujo por espacio de 3.5 h. Al enfriarse se

⁵⁴ Para disponer de este producto puede fundirse y medir los ml., su densidad es aproximadamente 1.0 g/ml.

presentan dos fases, una líquida de color anaranjado con la amidina, y una sólida de color blanco del subproducto LiCl, que se separa por filtración. Se destila el disolvente a presión reducida, se pasa el residuo a un matraz más pequeño y se destila el producto también a presión reducida. La amidina es un líquido amarillo, que solidifica a temperatura ambiente (Se obtiene alrededor del 30 % de rendimiento).

3.1.4 1,3,5,7,9-Pentafenil-2,4,6,8-tetraaza-1 λ^5 ,5 λ^5 ,9-trifosfabciclo [3.3.1.] nona-1,3,5,7-tetraeno, (carbofosfazenobicíclico, estructura 3.8)¹¹, ecuación 3.3.

Se coloca en un matraz de dos o tres bocas de 500 ml una solución de 17.92 g (0.053 mol) de amidina en 300 ml. de CH₂Cl₂ anhidro, y se le adicionan lentamente 10.9 ml (14.32 g, 0.082 moles) de diclorofenilfosfina, (C₆H₅)PCL₂, disuelta en 30 ml de CH₂Cl₂ anhidro con agitación lenta y a una temperatura de -60 °C. Se permite que el sistema llegue a temperatura ambiente sin quitar el baño frío. Se destila el disolvente a presión reducida y se obtiene un sólido amarillo, el carbofosfazenobicíclico de la estructura 3.8, (80% de rendimiento) : Se lava 3 veces con 10 ml n-hexano.

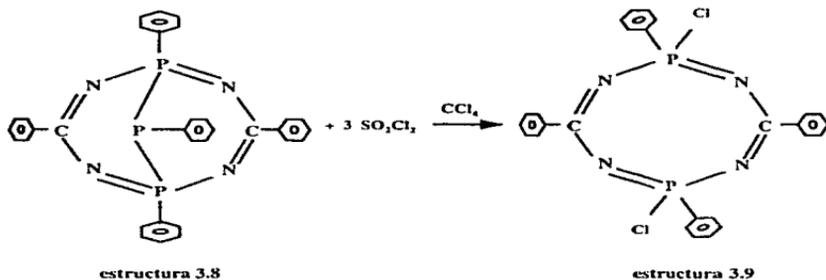


Ec. 3.3

3.1.5 2,6-Dicloro -2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7-2 λ^5 ,6 λ^5 -tetraazadifosfazeno, (estructura 3.9)¹², ecuación 3.4

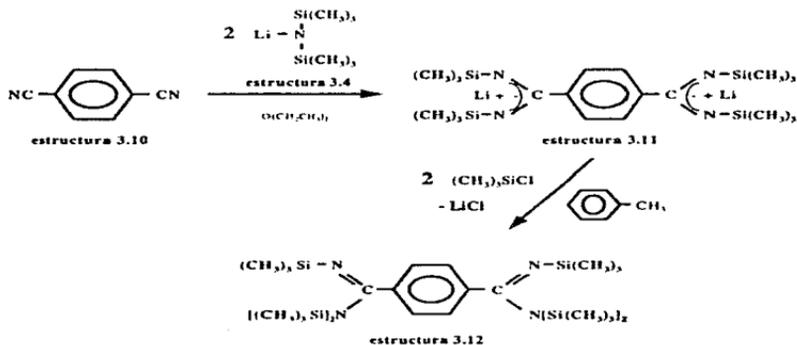
Se colocan en un matraz de 100 ml. 3.35 g (0.006 mol) del carbofosfazenobicíclico, estructura 3.8, en 20 ml de CCl₄ seco, se le agrega bajo agitación constante y con baño de hielo, 1.8 ml (2.43 g, 0.018 mol) de cloruro de sulfuro, SO₂Cl₂, disueltos en 25 ml de CCl₄ en un tiempo

aproximado de 5 minutos. Se obtienen 1.42 g (45.4 % en rendimiento) de un compuesto sólido amarillo, estructura 3.9, que se recrystaliza de acetonitrilo anhidro.



Ec. 3.4

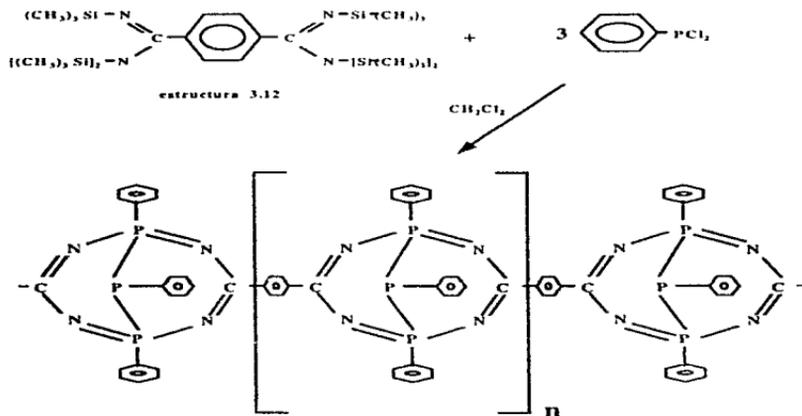
3.1.6 p-tris(trimetilsilil)benzabisamidina $p\text{-C}_6\text{H}_4[\text{C}(\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$, (Bisbenzamidina, estructura 3.12), ecuación 3.5.



Ec. 3.5

A un matraz de tres bocas de 500 ml. conteniendo 12 g (0.071 mol) de amida de litio diluida en 350 ml. de éter dietílico anhidro, se le adiciona con agitación magnética, 4.59 g (0.035 mol) de p-dicianobenceno en 45 ml. de éter dietílico anhidro. Al cabo de 22 h de reacción la mezcla es amarilla translúcida. Se procede a destilar el éter y a sustituirlo por tolueno para añadir una solución de 9.2 ml (7.85 g, 0.072 mol) de trimetilclorosilano $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ en 200 ml de tolueno anhidro. La mezcla de reacción se deja 4.5 h. a reflujo Al suspender el reflujo se pueden observar dos fases, sólida y líquida, que se separan por filtración en caliente. La fase sólida se lava con tolueno caliente para quitar el LiCl , se deja enfriar y se forman en su seno pequeños cristales como agujas que se separan por filtración. Se lavan con tolueno anhidro y frío y se secan obteniéndose 3.8 g (18.27 % en rendimiento) de bisbenzamidina, estructura 3.12.

3.1.7 Poli 1,3,5,7,9-pentafenil-2,4,6,8-tetraaza-1 λ^5 ,5 λ^5 ,9-trifosfabioclo [3.3.1.]nona-1,3,5,7-tetraeno, (Policarbofosfabioclo, estructura 3.13), ecuación 3.6.



Ec. 3.6

En un matraz de dos bocas de 250 ml. con 2.23 g (0.0037 mol) de bisbenzamidina, estructura 3.12, en 200 ml. de diclorometano anhidro (CH_2Cl_2), se adicionan 2.069 g (0.011 mol) de diclorofenilfosfina en 20 ml. de CH_2Cl_2 anhidro, a goteo lento con agitación y a $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Se deja agitando la reacción hasta llegar a temperatura ambiente. Se destila el disolvente a presión reducida obteniéndose 1.7 g (94.4 % en rendimiento) de un polvo amarillo anaranjado de policarbofosfazeno bicíclico, estructura 3.13.

3.1.8 Poli 2,6-dicloro-2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7- $2\lambda^5$, $6\lambda^5$ -tetraazadifosfazeno, (Polidiclorocarbofosfazeno, estructura 3.14), ecuación 3.7.

Para esta síntesis se sigue el procedimiento descrito en 3.1.6 usando una disolución de 2.45 g (0.005 mol) de policarbofosfazeno, estructura 3.13, en 20 ml. de tetracloruro de carbono anhidro y 1.9 ml (2.53 g, 0.018 mol) de cloruro de sulfurilo SO_2Cl_2 disueltos en 25 ml. de CCl_4 en un tiempo de 5 minutos. Después de 24 h de reacción se obtiene un polvo amarillo crema de menor densidad que el disolvente. Se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose 2.12 g (93.8 % en rendimiento) de polidiclorocarbofosfazeno, estructura 3.14.

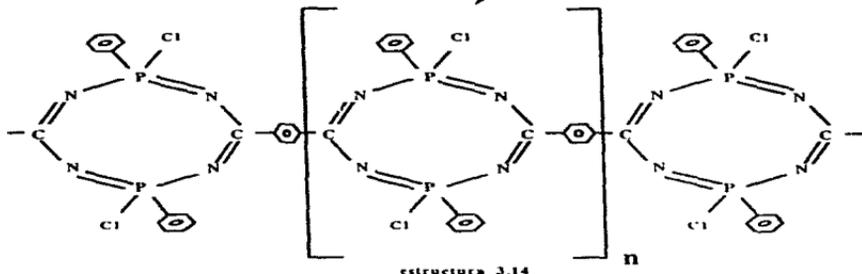
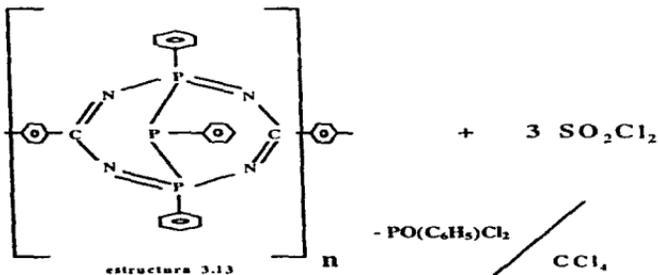
3.1.9 Poli 2,6-Bisfenoxi-2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7- $2\lambda^5$, $6\lambda^5$ -tetraazadifosfazeno, (Polibisfenoxicarbofosfazeno, estructura 3.15), ecuación 3.8.

A un matraz de 100 ml. con 1.13 g (0.0025 mol) de polidiclorocarbofosfazeno en 50 ml. de tetrahidrofurano anhidro (THF), se agrega un exceso de fenóxido de sodio, 0.6 g (0.005 mol) en 25 ml. de THF, que se prepara con 0.5 g (0.005 mol) de fenol y 0.122 g (0.005 mol) de sodio metálico en THF a reflujo. Se pone a reflujo la mezcla por espacio de 5 h. El sólido obtenido, ligeramente violeta, se lava tres veces, con porciones de 10 a 15 ml. de THF. Se evapora el disolvente a presión reducida y se lava el producto con 15 ml. de agua destilada tres veces para eliminar el cloruro de sodio formado como subproducto de la reacción. Se seca a presión reducida y se obtienen 0.39g (27.4 % en rendimiento) de un polvo violeta de polibisfenoxicarbofosfazeno, estructura 3.15.

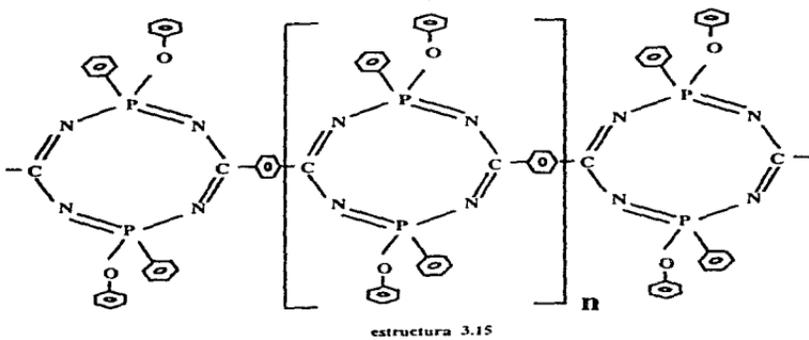
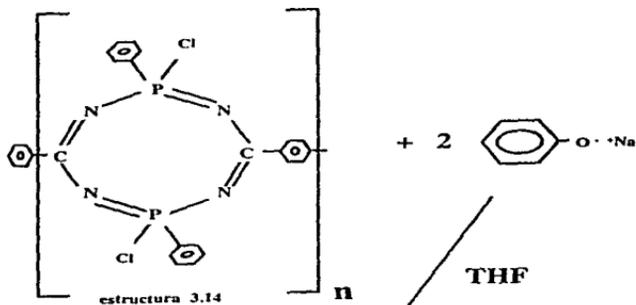
3.1.10 Poli 2,6-bisfenilamina-2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7- $2\lambda^5$, $6\lambda^5$ -tetraazadifosfazeno, (Polibisfenilaminocarbofosfazeno, estructura 3.16), ecuación 3.9.

En un matraz de 100 ml se ponen 1.04 g (0.0023 mol) de polidiclorocarbofosfazeno, estructura 3.13, suspendidos en 50 ml. de tolueno anhidro. Se

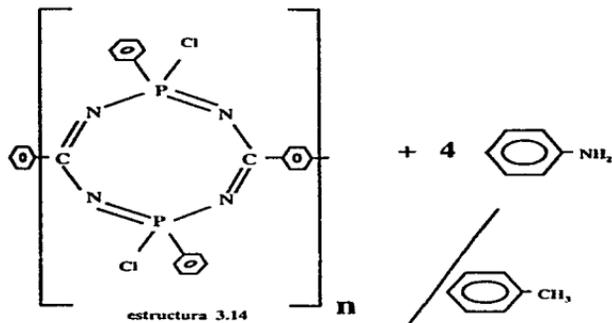
le adiciona anilina en exceso, 2 ml (2.044 g, 0.022 mol) en 20 ml de tolueno y se ponen a reflujo alrededor de 6 h. Se enfría la mezcla, se separa el disolvente por filtración y se lava tres veces con 10 ml. de tolueno para eliminar el exceso de anilina sin reaccionar. Se evapora el disolvente y se lava tres veces con 10 a 15 ml. de agua destilada para eliminar el clorhidrato de anilina formado como subproducto en la reacción. Se seca el compuesto durante 4 h para eliminar la humedad hasta obtener 0.78 g (60 % en rendimiento) de un polvo blanco, ligeramente amarillo; el polibisfenilamino-carbofosfazeno, estructura 3.16.



Ec. 3.7



Ec. 3.8



Ec. 3.9

4. RESULTADOS

En este trabajo se buscó una ruta de síntesis que involucrara compuestos bifuncionales precursores de poliheterociclofosfazenos. En particular se sabe que la bis(trimetilsilil)amida de litio, (estructura 3.3), reacciona con distintos nitrilos, (estructura 3.5), para formar una gran variedad de N,N,N'-tris(trimetilsilil)amidinas, (estructura 3.7, ecuación 3.2)⁵⁴, y dada la excelente reactividad de esta trimetilsililamidina, se prevé como buen reactivo precursor de los poliheterofosfazenos, donde el heteroátomo es el carbono. El punto de partida al estudio de los heterofosfazenos parte de los trabajos realizados por el grupo de Roesky en 1989¹¹ con la síntesis de un carbofosfazeno bicíclico de 9 miembros con un puente P(V)-P(III)-P(V) que posee dos unidades amidínicas además de las fosfazénicas, (estructura 2.13 ecuación 2.6), y cuyo P(III) se elimina por una reacción de oxidación para formar el heterociclo de 8 miembros, (estructura 2.14, ecuación 2.7), conteniendo exclusivamente P(V) y átomos de cloro muy susceptibles a reacciones de sustitución. Con estas referencias se hizo posible en este trabajo la síntesis de 4 policarbociclofosfazenos, que se muestran en el cuadro 4.1.

- | |
|--|
| 1.- Carbofosfazenobicíclico, estructura 3.8, ecuación 3.3 |
| 2.- Policarbociclobisfosfazeno, estructura 3.13, ecuación 3.6 |
| 3.- Polidiclorocarbociclobisfosfazeno, estructura 3.14, ecuación 3.7 |
| 4.- Polibisfenoxycarbociclobisfosfazeno, estructura 3.15, ecuación 3.8 |
| 5.- Polibisfenilaminocarbociclobisfosfazeno, estructura 3.16, ecuación 3.9 |

CUADRO 4.1

4.1. Análisis Espectroscópico de Infrarrojo.

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo para el carbofosfazenobicíclico, estructura 3.8, ecuación 3.3, y para los policarbociclofosfazenos sintetizados que se muestran en el cuadro 4.1. Las figuras 4-1,4-2 a 4-5, muestran los espectros de infrarrojo en por ciento de transmitancia contra número de onda.

ESPECTRO DE INFRARROJO
CARBOFOSFAZENOBICÍCLICO

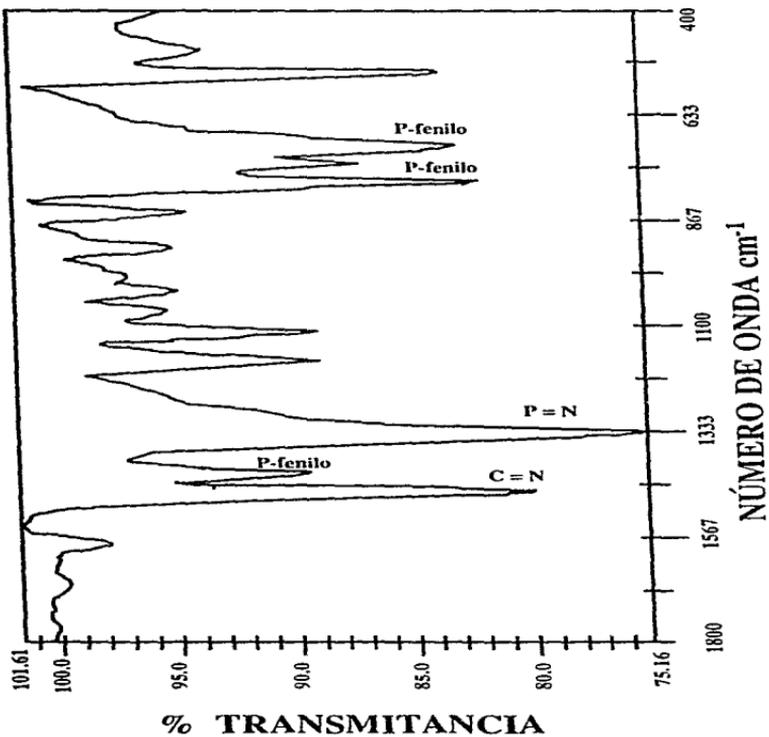


Figura 4.1

ESPECTRO DE INFRARROJO
POLICARBOFOSFABICICLO

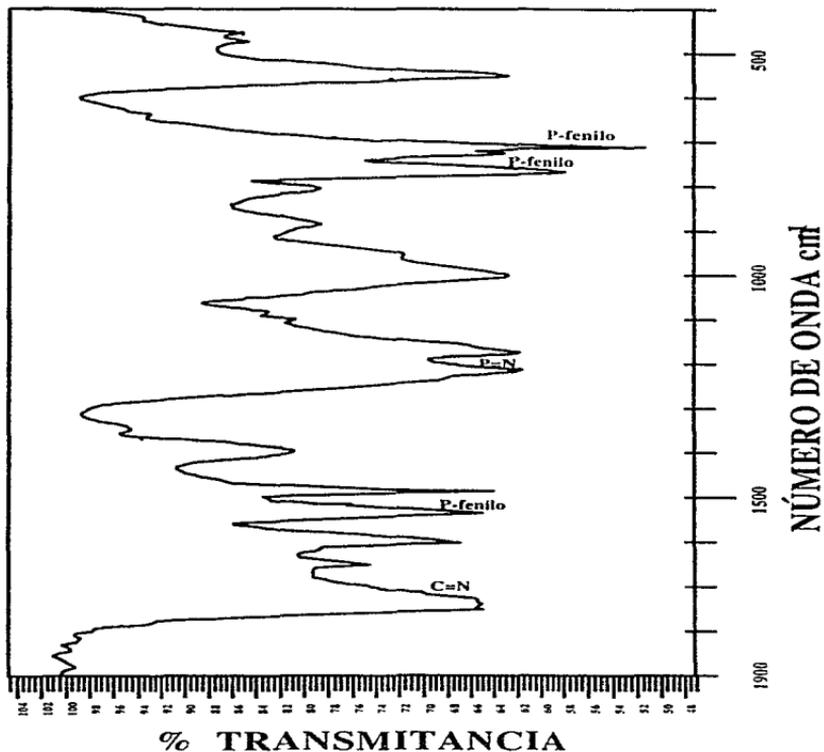


Figura 4.2

**ESPECTRO DE INFRARROJO
POLIDICLOROCARBOFOFAZENO**

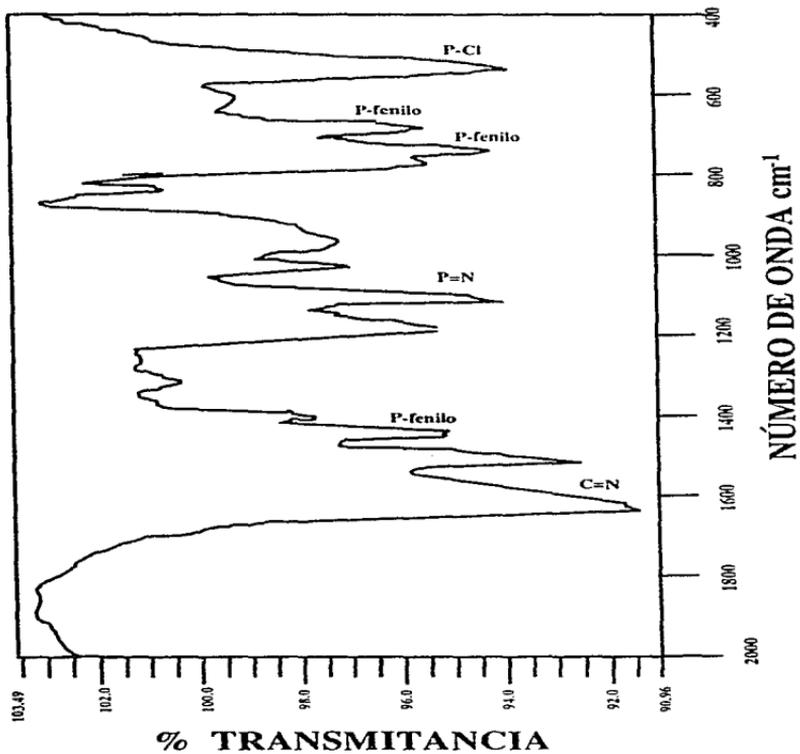


Figura 4.3

ESPECTRO DE INFRARROJO
POLIBISFENOXICARBOFOSFAZENO

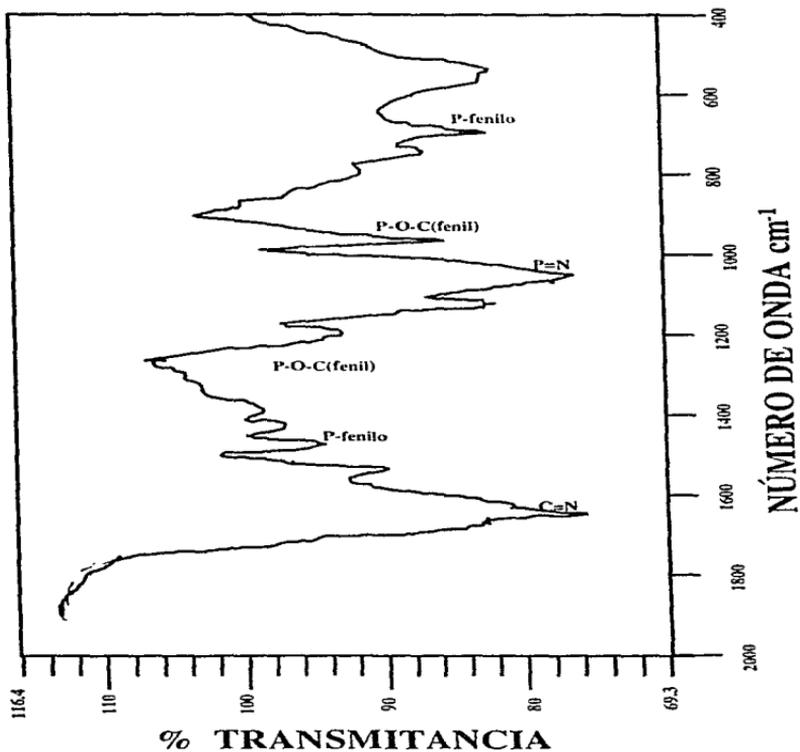


Figura 4.4

**ESPECTRO DE INFRARROJO
POLIBISFENILAMINOCARBOFOSFAZENO**

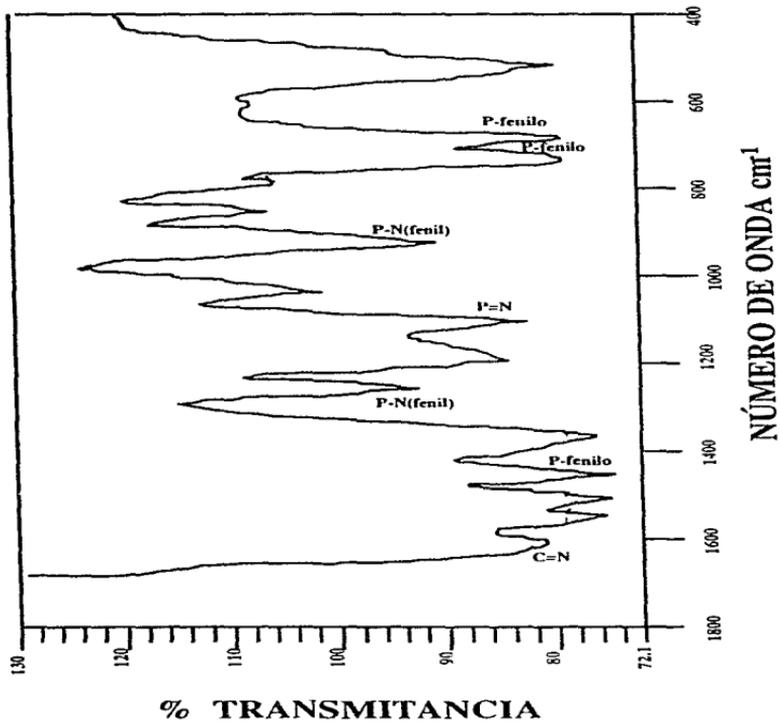


Figura 4.5

En el cuadro 4.2 se muestran las señales reportadas para los grupos por determinar en nuestros compuestos según Colthup⁵⁵ y las que se obtuvieron experimentalmente.

Vibración	C=N	P-C(fenil)	P=N	P-Cl	P-O-fenilo	P-N-fenilo
teórico	1685-1582 1480-1400	1450-1425 750 y 700	1300-1250	587-435	1260-1160 994-914	1290 932
Carbofosfazenobicclico	1480	1450, 750 y 700	1333			
Policarbolfosfabicclico	1680	1480, 750 y 690	1180			
Polidiclorocarbolfosfazeno	1650	1450, 700 y 650	1150	500		
Polibisfenoxicarbofosfazeno	1650	1450, 700	1100		1200 y 950	
Polibisfenilaminocarbofosfazeno	1650	1450, 750 y 600	1150			1300 y 900

CUADRO 4.2

La figura 4-3, que corresponde al polidiclorocarbolfosfazeno, contiene una señal entre 587 y 435 cm^{-1} que se debe a la vibración producida por el enlace P-Cl. En forma similar, la figura 4-4 correspondiente al polibisfenoxicarbofosfazeno, además de contener las señales de vibración para los enlaces C=N, P-fenilo y P=N presenta dos señales entre los intervalos 1260-1160 y 994-914 correspondientes a la vibración producida por el enlace P-O-fenilo.

La figura 4-5 nos muestra el espectro para el polibisfenilaminocarbofosfazeno. En esta se observan las señales de vibración para el enlace P-N-fenilo que aparecen en 1290 y 932 cm^{-1} .

Otras señales comunes a todos los espectros que se pueden localizar mediante un análisis detallado de los espectros, incluyen aquellas correspondientes a los anillos aromáticos de los fenilos, localizadas en las regiones 1800-1600 y 910-565 cm^{-1} .

4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA y DSC)*.

Para obtener información sobre la estabilidad térmica del anillo sin descomposición de este, se realizaron a cada una de las 5 muestras del cuadro 4.1 el análisis termogravimétrico, (TGA), que presenta la estabilidad térmica de los compuestos en función de la temperatura, mostrando una pérdida de

* TGA y DSC. Thermogravimetric Analysis y Differential Scanning Calorimeter respectivamente por sus siglas en inglés.

peso porcentual como consecuencia de la pérdida gradual de grupos volátiles en la descomposición térmica de la molécula.

El cuadro 4.3 muestra las temperaturas de descomposición para algunos de los compuestos del cuadro 4.1. Las figuras 4-6 y 4-7 muestran los análisis TGA para el carbosofazenenobíclico y el polibisfenoxicarbosofazeno.

Compuesto	Temperatura de descomposición °C	% de compuesto	Temperatura de descomposición continua °C	% de compuesto sin degradar
Carbosofazenenobíclico	148.46	100	220.57	99.16
Policarbosofabíclico			52.16	99.44
			99.28	97.72
			178.37	92.67
			256.72	86.55
Polibisfenoxicarbosofazeno			142.16	92.55
			238.31	75.93
			320.06	59.59
			483.51	32.54
Polibisfenilaminocarbosofazeno			67.33	95.49
			205.55	73.38
			271.66	63.59

CUADRO 4.3

El DSC nos muestra que no tienen punto de fusión ni T_g (temperatura de transición vítrea) en el intervalo de temperatura ambiente a temperatura de descomposición. La figura 4-8 muestra el DSC para el policarbosofabíclico.

4.3 Análisis Elemental.

Se realizó el análisis elemental de composición para elementos químicos a los policiclocarbosofazenos. Los elementos químicos a analizar fueron C, H, N, P y Cl. Los resultados calculados y experimentales, estos últimos subrayados, se muestran en el cuadro 4.4.

MUESTRA	% C	% H	% N	% P	% Cl	% O
Policarbosofabíclico	65.00	3.95	11.66	19.37		
	<u>61.04</u>	<u>2.57</u>	<u>3.66</u>	<u>14.39</u>		
Policiclocarbosofazeno	54.17	3.16	12.64	13.99	16.02	
	<u>42.24</u>	<u>3.52</u>	<u>2.85</u>	<u>10.29</u>	<u>20.12</u>	
Polibisfenoxicarbosofazeno	68.81	4.30	10.03	11.11		5.73
	<u>53.08</u>	<u>4.53</u>	<u>6.11</u>	<u>6.78</u>	<u>1.29</u>	
Polibisfenilaminocarbosofazeno	69.06	4.67	15.10	11.15		
	<u>60.38</u>	<u>5.12</u>	<u>9.70</u>	<u>6.72</u>	<u>1.29</u>	

CUADRO 4.4

ESPECTRO TGA
CARBOFOSFAZENOBICICLICO

Deriv. Peso (%/°C)

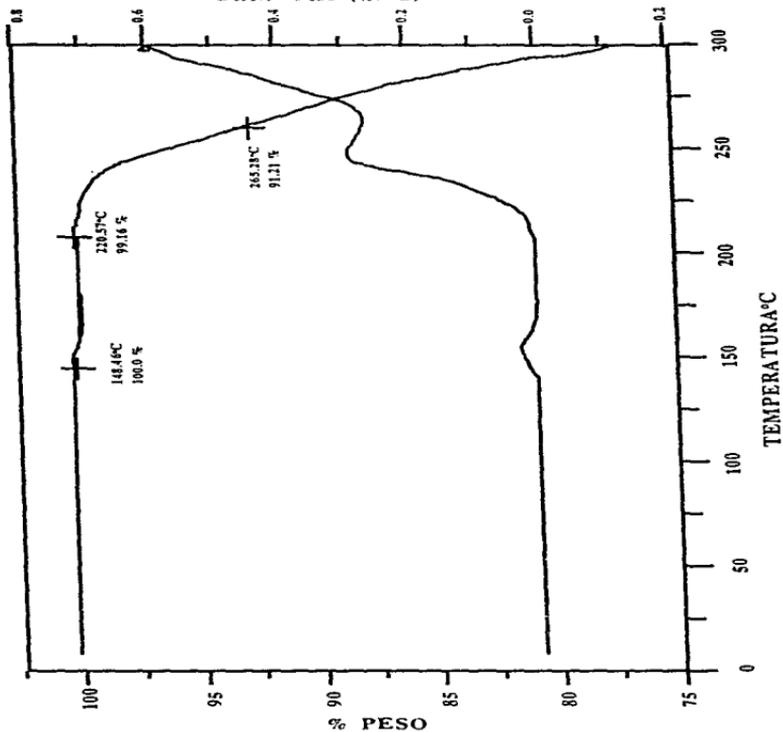


Figura 4.6

ESPECTRO TGA
POLIBISFENOXICARBOFOSFAZENO

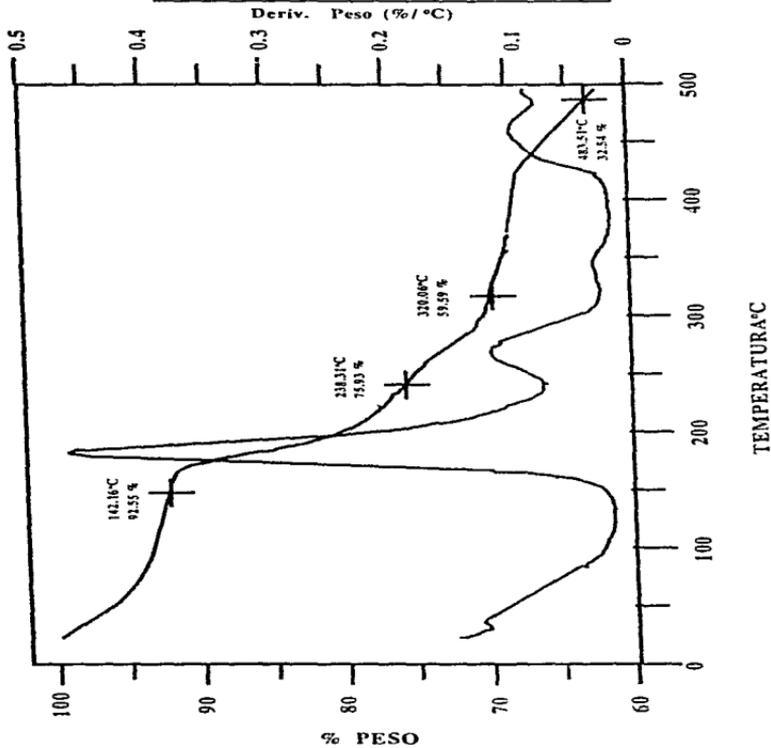


Figura 4.7

ESPECTRO DSC
POLICARBOFOSFABICICLO

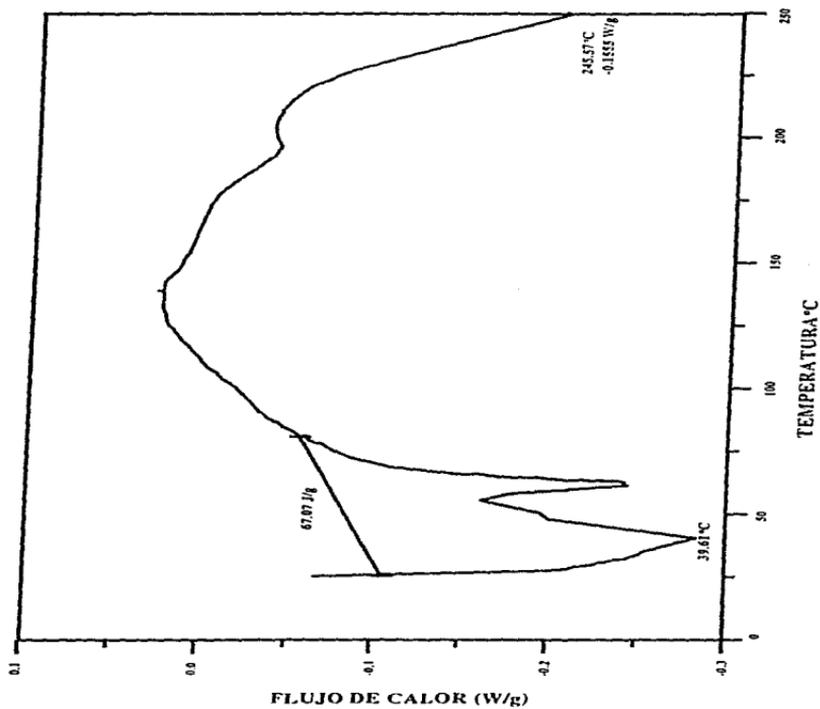


Figura 4.8

En el cuadro 4.4 la suma de los porcentajes de los elementos para cada compuesto nos da una aproximación al 100%, lo que no sucede en la tabla 4.2 y que se deba, quizá, a la aportación que pudieran haber hecho trazas de los distintos disolventes que se usaron durante las síntesis y que quedaron atrapados en el proceso de la polimerización (tolueno, THF) o incluso reactivos como la anilina.

Comparando tanto los resultados teóricos con los experimentales, los que más se aproximan entre sí son los correspondientes al policarbofosfabiociclo; sin embargo, hay una diferencia entre los porcentajes del nitrógeno y del fósforo para obtener un rendimiento aproximadamente de 74 %.

La síntesis del polidiclorocarbofosfazeno se logra prácticamente al 100%. Esto se puede verificar si se realiza el cálculo porcentual de nitrógeno y de fósforo que se pierde en la síntesis de cloración del polibiciclo. (comparar resultados en el cuadro 4.4). El porcentaje de cloro que se presenta entre el polidiclorocarbofosfazeno y los polibisfenoxi, y polibisamín carbofosfazenos, nos puede ayudar a determinar el porcentaje de él mismo que quedó sin reaccionar en los procesos de síntesis de las reacciones de sustitución de cloro, por fenóxido y fenilamín, (secciones 3.1.10 y 3.1.11), y tal como se muestra en el cuadro 4.4, se observa un remanente de 1.39 % tanto para polibisfenoxicarbofosfazeno como para polibisamín carbofosfazeno. Si se considera que este 1.39 % no debe ser composición de los dos últimos polímeros sintetizados, como lo indica la tabla 4.1, se puede especular este 1.39 % como un 8.67% de cloro sin reaccionar, es decir, las reacciones de sustitución para la síntesis del polibisfenoxicarbofosfazeno y de polibisamín carbofosfazeno muestran un rendimiento de 91.32 %.

ESTA
SALIR
TESTES
DE LA
NO DEBE
BIBLIOTECA

5. CONCLUSIONES

Basándose en el trabajo de investigación y los resultados obtenidos, se establecen las siguientes conclusiones:

* Siguiendo una ruta de síntesis similar a la del carbofosfazenobiciclo, se sintetizó el Poli 1,3,5,7,9-Pentafenil-2,4,6,8-tetraaza-1 λ^5 ,5 λ^5 ,9-trifosfabiciclo [3.3.1.]nona-1,3,5,7-tetraeno (Policarbofosfabiciclo), sección 3.1.7.

* Se realizó la cloración y ruptura del Policarbofosfabiciclo aprovechando la reactividad del cloruro de sulfuro para sintetizar Poli 2,6-Dicloro-2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7-2 λ^5 ,6 λ^5 -tetraazadifosfazeno (Polidiclorocarbofosfazeno), sección 3.1.8 respectivamente.

* Se realizaron las reacciones de sustitución al Polidiclorocarbofosfazeno con:

Fenóxido de sodio para sintetizar poli 2,6-Difenoxi-2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7-2 λ^5 ,6 λ^5 -tetraazadifosfazeno (Polibisfenoxicarbofosfazeno), sección 3.1.9.

Anilina para sintetizar 2,6-Difenilamin-2,4,6,8-tetrafenil-1,3,5,7-2 λ^5 ,6 λ^5 -tetraazadifosfazeno (polibisfenilaminocarbofosfazeno), sección 3.1.10.

* Se caracterizaron cuatro productos de síntesis (Policarbofosfabiciclo, Polidiclorocarbofosfazeno, Polibisfenoxicarbofosfazeno y Polibisfenilaminocarbofosfazeno) por análisis de Infrarrojo, TGA y DSC, obteniéndose la siguiente información:

Infrarrojo. Para los cuatro compuestos son claramente localizables las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces entre P=N, C=N y P-C(fenilo).

El Polidiclorocarbofosfazeno muestra una señal adicional para la vibración P-Cl.

El Polibisfenoxicarbofosfazeno presenta claramente las señales correspondientes a la vibración producida por el enlace O(fenilo).

El Polibisfenilaminocarbofosfazeno muestra las señales de vibración para el enlace P-N-fenilo.

Ninguno de los polímeros presenta estabilidad térmica superior a los 100 °C y se descomponen sin presentar puntos de fusión.

* El análisis elemental realizado a los cuatro compuestos, destaca la efectividad de las reacciones y nos proporciona los rendimientos de cada una, asegurando que a partir del policarbofosfabiciclo se sintetizaron el polidicloro-carbofosfazeno y de este último las sustituciones para obtener los polibisfenoxi y polibisamín carbofosfazenos. Los rendimientos fueron los siguientes:

Del policarbofosfabiciclo a Polidiclorocarbofosfazeno prácticamente 100 %.

Del Polidiclorocarbofosfazeno a cada sustitución 74.1 %.

* La continuidad a este trabajo se puede efectuar realizando el estudio de propiedades elastoméricas⁵⁶⁻⁵⁸, eléctricas^{59, 60}, retardantes de flama^{61, 62}, ópticas⁶³, catalizadoras⁶⁴, etc., así como el estudio del costo de esta ruta de síntesis, que puedan desbordar las aplicaciones de estos compuestos que han resultado novedosos en el área de la Química Inorgánica.

6. BIBLIOHEMEROGRAFÍA

- ¹ Mark, J. E.; Allcock, H. R.; West, R. *Inorganic Polymers*. Prentice Hall 1992 pp 61-139
- ² Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry*. Plenum Press, New York 1995
- ³ Fessenden, R. J.; Fessenden, J. L. *Química Orgánica*. Grupo Editorial Iberoamericana 1983 p. 435.
- ⁴ Manners, I. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, **35**, 1602.
- ⁵ Allcock, H. R. *Chem. Eng. News*, 1985, **63**, 22.
- ⁶ Manners, I.; Renner, G.; Nuyken, O.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, **111**, 5478.
- ⁷ Allcock, H. R.; Coley, S. M.; Manners, I.; Nuyken, O.; Renner, G. *Macromolecules*, 1991, **24**, 2024.
- ⁸ Allcock, H. R.; Coley, S. M.; Manners, I.; Visseher, K. B.; Parvez, M.; Nuyken, O.; Renner, G. *Inorg. Chem.* 1993, **32**, 5088.
- ⁹ Allcock, H. R. The current state of the art in the synthesis of inorganic and organometallic polymers. pp 43-64 en Laine, R. M. *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties*. Kluwer Academic Publishers (1992) The Netherlands.
- ¹⁰ Neilson, R. H.; Hani R.; Wisian-Neilson, P.; Meister, J. J.; Roy, A. K.; Hagnauer, G. L. *Macromolecules*, 1987, **20**, 910
- ¹¹ Roesky, H. W.; Scholz, U.; Schmidpeter, A.; Karathiosoff, K.; Sheldrick, W. S. *Chem. Ber.* 1988, **121**, 1681.
- ¹² Estrada-Yáñez, M. R.; Roesky, H. W.; Scholz, W.; Noltemeyer, M. *Phosphorus, Sulfur, & Silicon*, 1990, **47**, 142-145
- ¹³ Estrada-Yáñez, M. R.; Vázquez, C. *Phosphorus, Sulfur, & Silicon*, 1993, **76**, 265-268.
- ¹⁴ Liebig, J. *Ann. Chem.* 1834, **11**, 39
- ¹⁵ Rose, H. *Ann. Chem.* 1834, **11**, 131
- ¹⁶ Stokes, H. N. *Amer. Chem. J.* 1896, **18**, 629
- ¹⁷ Stokes, H. N. *Amer. Chem. J.* 1896, **18**, 780
- ¹⁸ Stokes, H. N. *Amer. Chem. J.* 1897, **19**, 782
- ¹⁹ Stokes, H. N. *Amer. Chem. J.* 1898, **20**, 740
- ²⁰ Young, S. G. Tesis: *Preparation, Characterization, and Properties of some selected Polyphosphazenes*. University of Pittsburgh 1990, p 4
- ²¹ Allcock, H. R.; Kugel, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 4216.
- ²² Allcock, H. R.; Kugel, R. L.; Valan, K. L. *Inorg. Chem.* 1966, **5**, 1709.
- ²³ Allcock, H. R.; Kugel, R. L. *Inorg. Chem.* 1966, **5**, 1716.
- ²⁴ Potfn, P.H.; De Jaeger, B. *Eur Polym. J.* 1991, **27**, 341
- ²⁵ Manners, L.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, **111**, 5478
- ²⁶ Allcock, H. R.; Coley, S. M.; Manners, Y.; Visseher, K. B.; Parvez, M. *Inorg. Chem.* 1993, **32**, 5088-5094
- ²⁷ Ni, Y.; Park, P.; Liang, M.; Massey, J.; Wadding, C.; Manners, I. *Macromolecules* 1996, **29**, 3401-3408
- ²⁸ Wisian-Neilson, P.; Neilson, R. H.; Cowley, A. H. *Inorg. Chem.* 1977, **16**, 1460.
- ²⁹ Wisian-Neilson, P.; Neilson, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, **102**, 2848
- ³⁰ Neilson, R. H.; Wisian-Neilson, P. *Chem. Rev.* 1988, **88**, 541
- ³¹ Allcock, H. R.; Gardner, J. E.; Smeltz, K. M. *Macromolecules*, 1975, **8**, 36.
- ³² Semett, M. S.; Hagnauer, G. L.; Singles, R. E. *Polymer. Mater. Sci. Eng.* 1983, **49**, 297.
- ³³ Deward, M. J. S.; Lucken, E. A. C.; Whitehead, M. A. *J. Chem. Soc.* 1960, 2423.
- ³⁴ Mitchell, R. A. K. *Chem. Rev.* 1969, **69**, 157.
- ³⁵ Cea, O. R. Tesis " Obtención de compuestos de fosfazenos con sales de Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Sn". Facultad de Química. U. N. A. M. 1974
- ³⁶ Craig, P. D. *Chem. Ind.* 1958, 3
- ³⁷ Rose, S. H. *U. S. Pat.* 1970, 3 515 688.
- ³⁸ Berber, A. H.; Reynard, K. A.; Rose, S. H. *U. S. Pat.* 1975, 3 896 058
- ³⁹ Murphy, M. K. *U. S. Pat.* 1988, 4 728 345.
- ⁴⁰ Asahi Glass Co. *Jap Pat.* 1984, 59/154 105. Kamo, J.; Tomita, N.; Uchida, M. *Jap. Pat.* 63/256.

- ⁴¹ Kajiwara, N. *Jap. Pat.* 1985, 60/87 829.
- ⁴² Kamo, J.; Tomita, N.; Uchida, M. *Jap. Pat.* 1987, 63/256 118.
- ⁴³ Nakacho, Y.; Tada, Y.; Yamada, S. *Eur. Pat.* 1988, 294 495.
- ⁴⁴ Tada, Y.; Nakanage, T.; Yamada, S. *Jap. Pat.* 1986, 63/162 724.
- ⁴⁵ Wade, C. W. R.; Gourlay, S.; Rice, R.; Heggli, R. E.; Singler; White, J. *Organometallic Polymers*. Academic Press, New York 1988, pp. 283.
- ⁴⁶ Neenan, T. X.; Allcock, H. R. *Biomaterials* 1978, 3, 2.; *U. S. Pat.* 4 495 174.
- ⁴⁷ Nanishi, K.; Nakayama, H. *Br. Pat.* 1986, 2 183 240.
- ⁴⁸ Hornbaker, E. D.; Li, H. M. *U. S. Pat.* 1975, 3 896 058.
- ⁴⁹ Chang, S. C.; De Poortere, M. *Eur Pat.* 1989, 0 344 090.
- ⁵⁰ Brossas, J.; Clouet, G.; Tissot, M. *Fr. Pat.* 1981, 2 510 128.
- ⁵¹ Shane, S. H.; Don Tilley, T. *Macromolecules* 1996, 29, 6362
- ⁵² Heiz, S. O. B. *Organikum*. Interdruck Grafischeer. BDR Berlin 1976.
- ⁵³ Wannagat, U.; Niederprüm, H. *Chem. Ber.* 1961, 94, 1540.
- ⁵⁴ Boeré, R. T.; Oakley, R. T.; Reed, R. W. J. *Organomet. Chem.*, 1987, 161, 331
- ⁵⁵ Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberly, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* 2nd edition. Academic Press Inc. 1975
- ⁵⁶ Allcock, H. R. *Science* 1992, 255, 1106
- ⁵⁷ Penton, H. R. *Kautsch. Gummi, Kunststoff.* 1986, 39, 301
- ⁵⁸ Allcock, H. R.; Kim, Y. B. *Macromolecules* 1994, 27 (14), 3933.
- ⁵⁹ Allcock, H. R.; Kuharcik, S. E.; Reed, C. S.; Napierala, M. E. *Macromolecules* 1996, 29, 3384-3389
- ⁶⁰ Allcock, H. R.; Napierala, M. E.; Cameron, C. G.; O'Connor, S. J. M. *Macromolecules* 1996, 29, 1951
- ⁶¹ Kumar, D.; Fohlen; G. M.; Parker, J. A. *U. S. Patent* 4,634,759 1987
- ⁶² Cerecero, J. S. Estudio en proceso para tesis de licenciatura en el Instituto de Investigaciones en Materiales, U. N. A. M., bajo la dirección de la Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez.
- ⁶³ Allcock, H. R.; Cameron, C. G.; Skloss, T. W.; Taylor-Mayers, S.; Haw, J. F. *Macromolecules* 1996, 29, 233-238
- ⁶⁴ Fieldhouse, J. M.; Fenske, S. L., *U. S. Patent* 4,327,064 1982