



**“NUEVOS POLÍMEROS BASADOS EN  
PENTAFLUOROBENZALDEHÍDO Y COMPUESTOS  
AROMÁTICOS”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS E  
INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

**I.Q.VICTOR MANUEL VELASCO PANALES**

Tutor: Dr. Mikhail Zolotukhin





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	Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
Primer Vocal	Dr. Manuel Salmón Salazar
Segundo Vocal	Dr. Mikhail Zolotukhin
Tercer Vocal	Dra. Martha Eugenia Albores Velasco
Secretario	Dra. Patricia Guadarrama Acosta

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.  
Paseo de la investigación científica, Edificio E.  
Ciudad Universitaria.

**SUSTENTANTE:**

---

**VICTOR MANUAL VELASCO PANALES**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. MIKHAIL ZOLOTUKHIN**

---

---

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por la asesoría y por todo su apoyo que me brindo para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo que me brindo a través de una beca, para realizar mi trabajo de investigación correspondiente a mi tesis.

Al M. en C. Salvador López Morales por todo su apoyo que me brindó para la determinación de pesos moleculares por GPC para el presente proyecto de investigación.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por toda su ayuda y apoyo que me dio para la realización de los análisis por RMN para la realización de mi proyecto de investigación.

Al I.Q. Esteban Fregoso Israel por las determinaciones de DSC y TGA

Al instituto de Investigaciones en Materiales por apoyarme con todos los equipos de análisis, biblioteca e instalaciones en general, para poder realizar el presente trabajo de investigación.

A mi familia: mi papá Felipe Velasco Gómez, mi mamá Rosa María Panales Montoya y mi hermana Rosa María Velasco P. por todo su apoyo incondicional, paciencia y por enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el único camino para alcanzar los objetivos.

A la familia Villanueva Flores: al Sr. José Luis Villanueva, a la Sra. Feli Flores, José Luis Villanueva F. y muy en especial a el amor de mi vida Betsabé Villanueva Flores por su amistad, cariño y constante estimulo que han tenido para con mi persona. ¡¡ Muchas gracias!!

---

---

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	1
OBJETIVO GENERAL.....	5
OBJETIVOS PARTICULARES.....	5
<b>CAPITULO 1. ANTECEDENTES.....</b>	<b>7</b>
1.1 REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA (S.E.A).....	8
1.2 ALQUILACIÓN DE FRIEDEL- CRAFTS.....	9
1.3 ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS.....	10
1.4 REACCIÓN DE HIDROXIALQUILACIÓN SUPERELECTROFÍLICA.....	12
<b>CAPITULO 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>21</b>
2.1 PURIFICACIÓN DE MONÓMEROS.....	24
2.1.1 Síntesis de Monómeros.....	26
2.1.2 Síntesis de bis(4-fenoxifenil)metanona.....	26
2.2 METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS.....	28
2.2.1 Preparación de <b>1a</b> .....	30
2.2.2 Preparación de <b>1b</b> .....	31
2.2.3 Preparación de <b>1c</b> .....	31
2.2.4 Preparación de <b>1d</b> .....	32
2.2.5 Preparación de <b>1e</b> .....	33
2.2.6 Preparación de <b>1f</b> .....	34
2.3 TÉCNICA DE ANALISIS.....	35
2.3.1 Pruebas de Solubilidad de Polímeros.....	35
2.3.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	35

---

---

2.3.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y $^{19}\text{F}$ (RMN).....	35
2.4 ANÁLISIS TERMICO.....	36
2.4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	36
2.4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	36
2.4.3 Medición de la Viscosidad Inherente.....	36
<b>CAPITULO 3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>37</b>
3.1 SÍNTESIS DE POLÍMEROS.....	37
3.1.1 Síntesis de <b>1a</b> .....	38
3.1.2 Síntesis de <b>1b</b> .....	41
3.1.3 Síntesis de <b>1c</b> .....	43
3.1.4 Síntesis de <b>1d</b> .....	51
3.1.5 Síntesis de <b>1e</b> .....	53
3.1.6 Síntesis de <b>1f</b> .....	57
<b>CAPITULO 4 PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS.....</b>	<b>62</b>
4.1 Solubilidad de los polímeros.....	62
4.2 Viscosidad Inherente y Pesos Moleculares de los Polímeros.....	63
4.3 Propiedades Térmicas de los Polímeros.....	64
<b>CAPITULO 5 CONCLUSIONES.....</b>	<b>67</b>
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
APÉNDICES.....	72

---



---

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Monómeros de Estudio.....	23
Tabla 2. Solubilidad de los Polímeros.....	62
Tabla 3. Caracterización de los Polímeros.....	63
Tabla 4. Propiedades Térmicas de los Polímeros.....	64

## ÍNDICE DE APÉNDICES

APÉNDICE A.....	73
A-1 Recristalización con carbón activado.....	73
A-2 Destilación a presión ambiente.....	74
A-3 Destilación a presión ambiente con atmósfera inerte.....	75
A-4 Destilación con vacío en atmósfera inerte.....	76
APÉNDICE B.....	78
B-1 Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	78
B-2 Espectroscopía de resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{19}\text{F}$ .....	79
B-3 Análisis Térmico.....	80
B-3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido ( DSC).....	80
B-3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	81
B-4 Medición de la viscosidad Inherente.....	82
APÉNDICE C.....	84
C-1 Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ .....	84
C-2 ESPECTROS DE RMN $^{19}\text{F}$ .....	86
APÉNDICE D.....	88
D-1 TGA para 1a en Aire y $\text{N}_2$ .....	88
D-2 TGA para 1e en Aire y $\text{N}_2$ .....	88
D-3 TGA para 1f en Aire y $\text{N}_2$ .....	89

APÉNDICE E.....	90
E-1 DSC para 1a.....	90
E-2 DSC para 1b.....	90
E-3 DSC para 1c.....	91
E-4 DSC para 1d.....	91
E-5 DSC para 1e.....	92
E-6 DSC para 1f.....	92



## RESUMEN

La ciencia y la tecnología de materiales han experimentado en los últimos años una importante transición desde la Edad de los Materiales Sintéticos durante la segunda guerra mundial hasta la Edad de los Materiales Inteligentes de hoy en día. Estos nuevos materiales avanzados tienen la particularidad de contener estructuras multifuncionales que pueden proporcionar un avance en la industria automovilística, petrolera, aeroespacial, biomédica y de la construcción, por mencionar sólo algunas de sus aplicaciones [1].

La parte esencial de esto es que la mayoría de estos nuevos materiales, que tienen una amplia aplicación en varios sectores de la industria, son polímeros que han sido desarrollados para cubrir las necesidades y exigencias que implica la vida moderna [2].

En los últimos 20 años, ha habido un progreso muy importante en muchas áreas de la ciencia de polímeros, ya que se desarrollaron nuevas rutas de polimerización, apareció un nuevo concepto: “Síntesis de Formación de Anillos” en polimerizaciones por etapas por lo que actualmente hay un gran interés por el estudio de la química supramolecular y de los polímeros nanoestructurales. Asimismo, el desarrollo de nuevas reacciones de formación de polímeros sigue siendo un campo con grandes expectativas de crecimiento.

Durante las últimas dos décadas ha habido un aumento en el interés por el estudio de los polímeros que contienen flúor debido a sus propiedades únicas y su estabilidad térmica [3]. La incorporación de átomos de flúor (o grupos que contengan átomos de flúor) dentro de las macromoléculas conlleva

a que los polímeros incrementen su solubilidad, temperatura de transición vítrea, estabilidad térmica y resistencia química, mientras que por otro lado disminuye la absorción de humedad, constante dieléctrica y color. Recientemente los polímeros que contienen flúor han sido investigados para su aplicación en membranas para la separación de gases, esta aplicación es muy utilizada dentro de la industria química y petrolera.

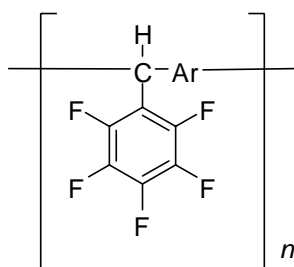
Generalmente hay dos métodos por los que es incorporado el flúor dentro de la matriz polimérica. La primera es la polimerización de los monómeros que contienen flúor o grupos  $\text{CF}_3$  como sustituyentes en el núcleo aromático. La segunda es la polimerización en donde los monómeros contienen fragmentos de hexafluoroisopropilideno (6F) ó 1,1,1-trifluoro-2,2,2-trifeniletano (3F), una combinación de estos dos métodos es también posible. Desafortunadamente existen inconvenientes para explotar el potencial de este tipo de síntesis, por ejemplo, los monómeros utilizados para la preparación de estos polímeros son muy caros y pocos de ellos están comercialmente disponibles [3]. De aquí la importancia de nuestro trabajo, la innovación en cuanto a la obtención de nuevos polímeros basados en una técnica que pocos grupos de investigación han utilizado para obtener polímeros lineales, con resultados interesantes y que resulta ser un reto prometedor.

El objetivo de esta tesis fue desarrollar nuevos materiales basados en el pentafluorobenzaldehído y compuestos aromáticos para una aplicación práctica en un futuro como es la separación de gases mediante membranas poliméricas que contienen flúor, ya que este tipo de polímeros en donde se incorporan átomos de flúor (o grupos que contienen átomos de flúor) mejoran en sus

propiedades fisicoquímicas (solubilidad, temperatura de transición vítrea, estabilidad térmica).

Un aspecto importante que debemos mencionar es que todos los polímeros que se sintetizaron y caracterizaron exitosamente no han sido reportados anteriormente.

Durante nuestro trabajo fueron obtenidos una serie de nuevos polímeros aromáticos fluorados, lineales, solubles en diversos disolventes y con un alto peso molecular de acuerdo como se describe en el esquema de la figura 1:



donde Ar puede ser:

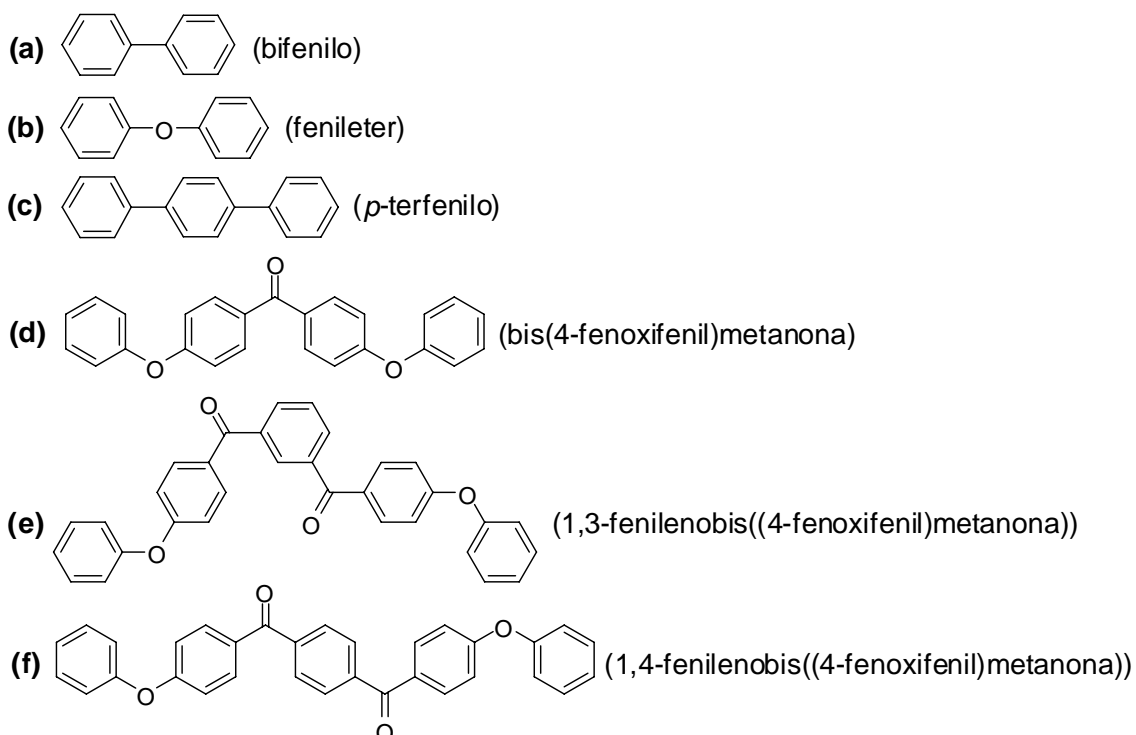


Figura 1. Estructura química de los polímeros preparados.

Para ello se usó la reacción de polihidroalquilación que, para nuestro caso, consistió en hacer reaccionar el 2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehído con diferentes hidrocarburos aromáticos como: : bifenilo (**a**), fenileter (**b**), *p*-terfenilo (**c**), bis(4-fenoxifenil)metanona (**d**), 1,3-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona) (**e**) y 1,4-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona) (**f**); en presencia de un catalizador superácido (TFSA, MSA, TFA) ó una mezcla de ellos.

Las estructuras de todos los polímeros obtenidos fueron caracterizadas mediante técnicas espectroscópicas moleculares, éstos son métodos instrumentales basados en la interacción de la radiación electromagnética, u otras partículas, en donde el material sufre procesos de absorción, emisión o luminiscencia, por ejemplo: se caracterizaron las estructuras de nuestros polímeros mediante la espectroscopía infrarroja, espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  [4]. También los nuevos polímeros fueron analizados mediante técnicas termoanalíticas para caracterizar sus propiedades físicas, como por ejemplo: la calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC) y el análisis termogravimétrico (Termogravimetric Análisis, TGA) en donde la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. Se realizaron además pruebas de solubilidad con distintos disolventes, los resultados preliminares para el caso de la formación de membranas están en proceso.

Cabe mencionar que la reacción de hidroalquilación para la obtención de polímeros lineales no ha sido estudiada a profundidad, pero es importante el desarrollo de este campo de estudio para la creación de nuevos materiales con

estructuras y propiedades químicas ó físicas que sean útiles para el desarrollo de aplicaciones en diferentes campos.

Hay que señalar que esta tesis está comprometida con la ideología que ha venido mostrando la Universidad Nacional Autónoma de México en conjunto con el Instituto de Investigaciones en Materiales para la creación de nueva tecnología y materiales que beneficien a la sociedad y faciliten ó amorticen los costos de los procesos industriales.

## OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y estudiar la policondensación del 2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehído (PBA) con compuestos aromáticos no activados como: (a) bifenilo, (b) fenileter (c) *p*-terfenilo (d) bis(4-fenoxifenil)metanona, (e) 1,3-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona), (f) 1,4-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona), mediante la reacción de sustitución superelectrofílica aromática catalizada por ácido trifluorometansulfónico, así como la investigación de las propiedades de los nuevos polímeros obtenidos para evaluar la aplicación de los mismos.

## CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

La paulatina exigencia de tecnología moderna y de la sociedad en todos los campos de la investigación aunada a los factores económicos y las restricciones ambientales en la producción de nuevos materiales, hacen que la investigación en el área de la química de polímeros sea una parte fundamental e ineludible de nuestra vida diaria, lo que se traduce en métodos de síntesis simples, versátiles, eficientes y muy importante a bajo costo, para la obtención de polímeros que sean funcionales y de gran procesamiento [5].

Teniendo en cuenta que muchos polímeros, como los electrolíticos en celdas de combustible, los dieléctricos de capas internas con bajas constantes dieléctricas, los absorbentes, los de liberación de medicinas, los electro y ópticamente activos, los diodos orgánicos de emisión de luz (LEDs), los fotovoltaicos orgánicos, los que funcionan como membranas para efectuar separaciones gas-líquido, las membranas de nanofiltración químicamente resistentes u ósmosis inversa, los de membranas para reducir emisiones contaminantes, los que se emplean como sustratos para reconocer y seleccionar agentes quirales, las membranas reticuladas e inclusive biopolímeros compatibles, son los elementos clave de la tecnología innovadora moderna, por todas y cada una de estas aplicaciones es de extrema importancia la investigación en el área de polímeros [6].

La mayor parte de los polímeros anteriormente mencionados, son preparados por medio de polimerización por etapas (policondensación). Entre las diferentes reacciones químicas que pueden darse en las reacciones de

polimerización por etapas podemos mencionar a las reacciones de sustitución electrofílica aromática (S.E.A.), cuyo uso dentro de la policondensación puede ser muy prometedor ya que normalmente pueden usarse con ellas monómeros comerciales y muy baratos, algunos ejemplos de estas reacciones son la acilación y la polialquilación.

### 1.1 Reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática (S.E.A.)

En este tipo de reacción se da el ataque al anillo bencénico por un reactivo electrofílico, el cual acepta un par de electrones del anillo aromático actuando este último como nucleófilo [8]. Algunos tipos de reacciones que se consideran del tipo S.E.A pueden observarse en la figura 2.

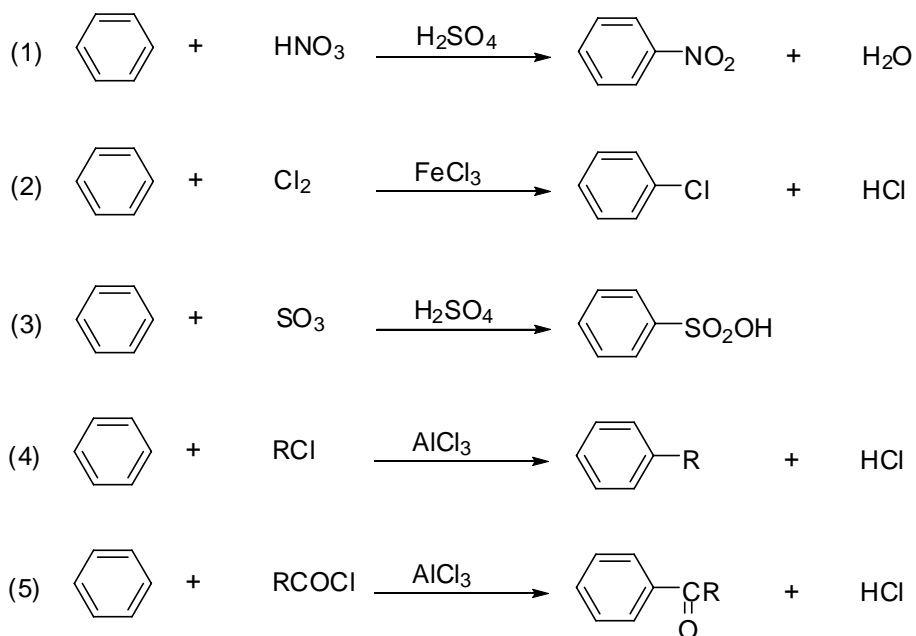


Figura 2. Reacciones de sustitución electrofílica aromática: (1) nitración, (2) halogenación, (3) sulfonación, (4 y 5) reacciones de Friedel-Crafts.

Una de las síntesis que tienen un futuro prometedor para la obtención de nuevos polímeros lineales y de alto peso molecular es la reacción de alquilación y acilación de Friedel-Crafts [9].



## 1.2 Alquilación de Friedel-Crafts

La reacción de alquilación de Friedel-Crafts es el método más importante para unir cadenas laterales alquílicas con anillos aromáticos, si se agrega cloruro de aluminio anhidro a una mezcla de benceno y cloruro de metilo, se produce una reacción vigorosa, se desprende cloruro de hidrógeno gaseoso y se puede aislar tolueno de la mezcla, éste es el ejemplo más sencillo de la reacción descubierta en 1877, en la Universidad de París, por los químicos Charles Friedel y James Crafts [8].

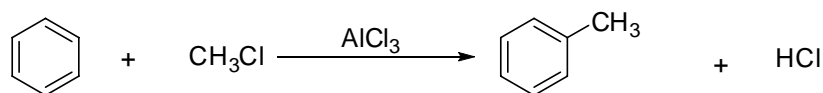


Figura 3. Reacción de alquilación de Friedel-Crafts.

Se pueden variar cada uno de los componentes del ejemplo anterior: el halogenuro de alquilo puede tener un grupo más complejo que el metilo y otro halógeno distinto del cloro, en algunos casos se utilizan alcoholes o especialmente en la industria alquenos; también pueden usarse halogenuros de alquilo sustituidos, como cloruro de bencilo, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl. Debido a la baja reactividad del halógeno unido a un anillo aromático, no pueden emplearse halogenuros de arilo en lugar de los de alquilo. El anillo aromático al que se une la cadena lateral puede ser el del benceno, o bien, ciertos bencenos sustituidos (principalmente alquil sustituidos). En lugar del cloruro de aluminio puede utilizarse otros ácidos de Lewis, principalmente BF<sub>3</sub>, HF y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

La reacción procede por simple mezcla de los tres componentes, generalmente los únicos problemas que surgen se relacionan con la necesidad de moderar la reacción por refrigeración y fijar el halogenuro de hidrógeno gaseoso. Puesto que la unión de una cadena lateral alquílica hace al anillo más

susceptible a un ataque posterior es preciso adoptar medidas para limitar la sustitución a la monoalquilación. Un ejemplo de ello es el caso de la halogenación de alcanos, en esta reacción se consigue la monoalquilación empleando un exceso del hidrocarburo ya que en tales condiciones el carbocatión en busca de un anillo aromático tiene mayor posibilidad de encontrar uno no sustituido que uno sustituido.

Por otro lado las limitaciones de la alquilación de Friedel-Crafts son tres: (a) peligro de polisustitución, (b) posibilidad de transposición del grupo alquilo, y (c) el hecho de que los halogenuros de arilo no pueden reemplazar a los de alquilo.

Además debe de tomarse en cuenta que un anillo aromático menos reactivo que el de los halobencenos no experimenta la reacción de Friedel-Crafts; evidentemente el carbocatión  $R^+$  es un electrófilo menos poderoso que el  $NO_2^+$  y que los demás reactivos deficientes en electrones capaces de proceder a la sustitución electrofílica aromática.

A pesar de estas limitaciones, la reacción de Friedel-Crafts en sus diversas modificaciones es una herramienta de síntesis de enorme utilidad.

### **1.3 Acilación de Friedel-Crafts**

La acilación de Friedel-Crafts utiliza los cloruros de ácido en vez de los halogenuros de alquilo. Un grupo acilo ( $RCO-$ ) se une a un anillo aromático para formar una cetona. Como es usual en la reacción de Friedel-Crafts, el anillo aromático que sufre la sustitución debe de ser, por lo menos, tan reactivo como el de un halobenceno; además de que requiere la catálisis con cloruro de

aluminio u otro ácido de Lewis [10], en la figura 3 puede observarse el mecanismo de reacción de la acilación de Friedel-Crafts.

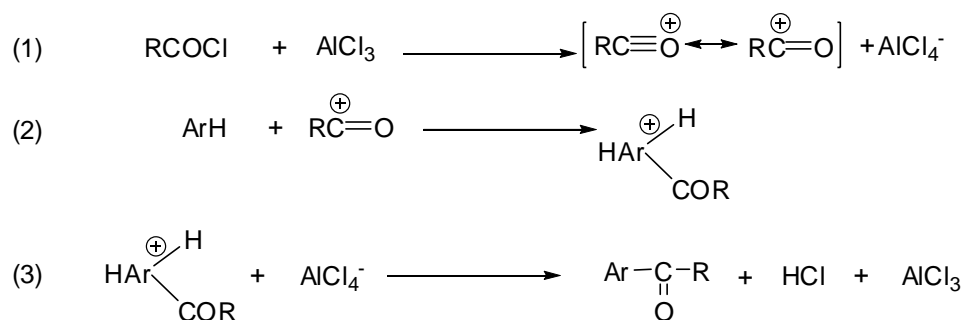


Figura 4. Reacción de acilación de Friedel-Crafts.

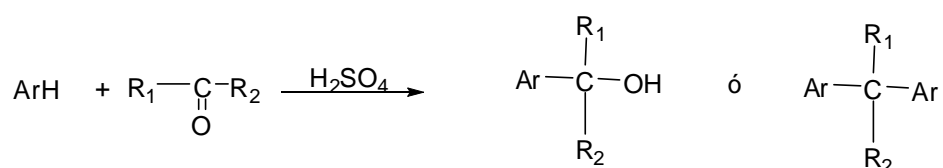
Este tipo de reacción tiene un buen rendimiento ya que no se presenta el caso de transposiciones. Aunque el catalizador utilizado para la formación del ión acilo es preferentemente el tricloruro de aluminio también pueden emplearse otros ácidos de Lewis como: el cloruro de hierro (III), cloruro de estaño (IV), cloruro de cinc, fluoruro de boro, ácido fluorhídrico anhidro, ácido sulfúrico concentrado o ácido fosfórico.

La gran variedad de aplicaciones de polímeros que se pueden obtener a partir de monómeros que están comercialmente disponibles y a un bajo costo en el mercado ha incitado en los últimos años a que varios grupos de investigación tengan gran interés en el estudio de esta área. Como ya se ha mencionado la síntesis de polímeros por medio de la reacción de Friedel-Crafts puede presentar varios inconvenientes, debido a que puede generar una mezcla de isómeros y requiere grandes cantidades de catalizador, el cual no es fácil de eliminar posteriormente, principalmente en las reacciones en las cuales se emplea el tricloruro de aluminio, por lo que en mucho tiempo las reacciones de Friedel-Crafts no fueron consideradas como procesos de alta regioselectividad.

Sin embargo durante la última década, han sido reportados muchos polímeros lineales de alto peso molecular preparados por medio de las reacciones de Friedel-Crafts e incluso se han desarrollado tecnologías comerciales para algunos, como el “Xylox” (un alquileo polihidroxiarileno), y “Declar”, “Stilan”, y “Ultraprek” (policetonas aromáticas) [10], esto confirma el gran potencial de la síntesis de Friedel-Crafts en la química de polímeros.

#### 1.4 Reacción de Hidroxialquilación Superelectrofílica

La hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática, del tipo de Friedel-Crafts, en donde la reacción procede a través de intermediarios electrofílicos siendo catalizada por ácidos de Lewis ó ácidos protónicos (como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [11].



donde:

R<sub>1</sub>: H.      R<sub>2</sub>: alifático, aromático

Figura 5. Reacción de hidroxialquilación.

En esta área ha habido un notable progreso en los últimos años (sobre todo en lo que respecta a la química de carbocationes), debido a la intensa investigación desarrollada por G. A. Olah por su formulación del concepto de superelectrofiliidad que lo hizo acreedor al Premio Nóbel en 1994, con lo que explicó la gran reactividad de estos intermediarios en las reacciones de sustitución electrofílica, vía la formación de superelectrófilos, como los dicaciones [12].

Las reacciones de hidroxialquilación de aldehídos y cetonas catalizadas por ácido no han sido estudiadas en detalle como las correspondientes que involucran alcoholes, halogenuros de alquilo o arilo. La razón principal para lo anterior es que las reacciones que involucran compuestos carbonílicos dan bajos rendimientos ya que se pueden formar subproductos oligoméricos, aunque los productos de adición no puedan ser generados por otros medios. Un ejemplo es la síntesis comercial de bisfenol A, un monómero importante en la síntesis de polímeros tan importantes como los policarbonatos, la reacción consiste en hacer reaccionar fenol con acetona en catálisis ácida como se muestra en la figura 6:

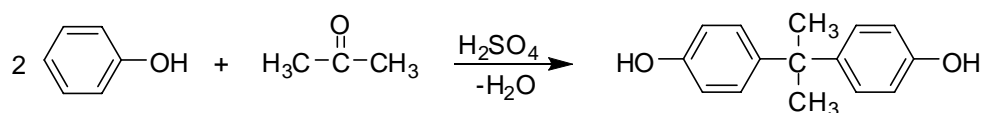


Figura 6. Síntesis del bisfenol A.

Otro ejemplo importante es la reacción entre formaldehído y fenol, en la producción de bakelita, que fue el primer polímero sintético comercializado.

Es importante hacer notar que en estos casos se utilizan compuestos muy reactivos como el fenol o anilina en la reacción de condensación de compuestos carbonílicos. A pesar de lo importante que es esta reacción, nosotros al realizar una rigurosa investigación bibliográfica, no encontramos reportes en donde se sintetizen polímeros lineales de alto peso molecular, obtenidos vía reacciones de condensación de compuestos carbonílicos con anillos aromáticos desactivados. Debido a ésto se cree que el desarrollo de un método de preparación simple, confiable y en un solo paso para la preparación

de polímeros usando compuestos carbonílicos y anillos aromáticos es de gran importancia en la química de polímeros y ciencia de materiales.

Al respecto, las reacciones de aldehídos aromáticos con hidrocarburos aromáticos pueden ser candidatos importantes para el desarrollo de esta síntesis para la formación de polímeros.

Desde el descubrimiento de la reacción de benzaldehídos con benceno en 1872 [12], la reacción ha sido estudiada por varios grupos de investigación. Desde un punto de vista mecánico, la interpretación de los resultados no es simple. De este modo, en la reacción de sustitución de benzaldehído con un exceso de benceno se obtienen también productos que no contienen anillos aromáticos del aldehído (figura 7) [12].

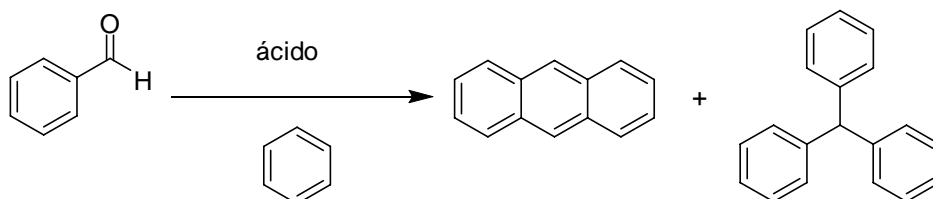


Figura 7. Reacción del benzaldehído con benceno.

Los resultados muestran que el enlace [(C-aromático)-(C-formil)] se rompe durante la reacción. Se ha estudiado esta reacción en detalle reportándose la formación de monóxido de carbono en la reacción y concluyéndose que el monóxido de carbono liberado del benzaldehído es el paso importante [13] en la protonación para la reacción con el benceno. Sin embargo, el rendimiento de la reacción de benzaldehído con benceno es generalmente superior que en la reacción de monóxido de carbono con benceno, y el mecanismo de reacción de sustitución de benzaldehído con benceno queda claramente demostrado.

G. A. Olah, en 1994 presentó el concepto de activación superelectrofílica, para explicar la reactividad de algunos electrófilos en soluciones superácidas (los superácidos son compuestos que tiene más acidez que el ácido sulfúrico al 100%) [14]. De acuerdo con la teoría de Olah, la activación superelectrofílica puede ocurrir cuando el electrófilo catiónico reacciona con un ácido de Bronsted o Lewis para producir un electrófilo dicatiónico [13].

G. A. Olah demostró que los superácidos pueden ser usados como catalizadores en la reacción de hidroxialquilación, creando una intensa investigación en esta área.

Subsecuentemente, G. A. Olah estudió hace varios años la reacción de benzaldehído con benceno catalizada por superácidos en detalle y concluyó que la diprotonación del benzaldehído es el paso importante en la reacción figura 8 [13].

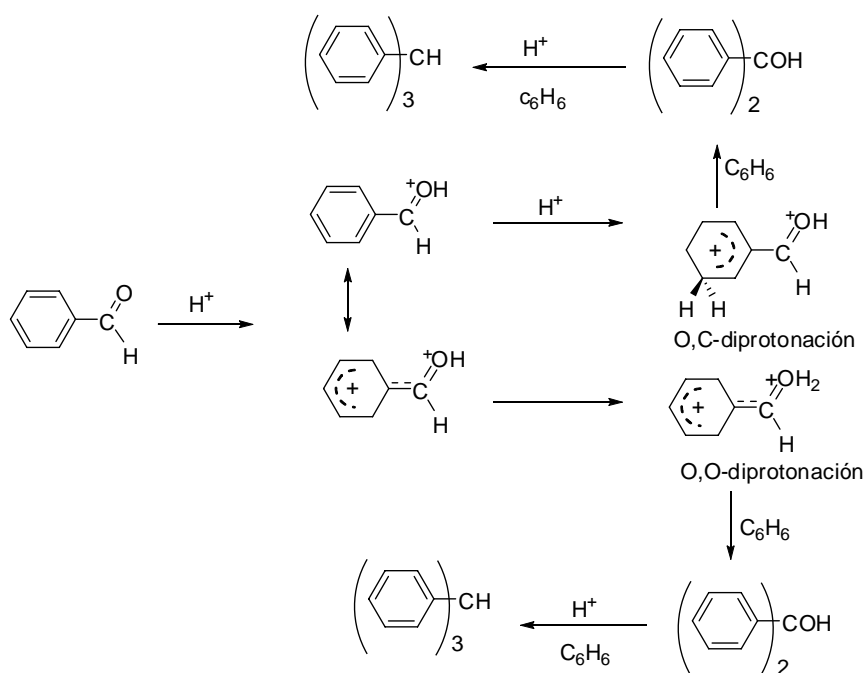


Figura 8. Posible mecanismo de reacción para la diprotonación del benzaldehído.

La O,O-diprotonación del benzaldehído es el electrófilo importante en la reacción de benzaldehído con benceno bajo condiciones altas de acidez. Esta reacción es otro ejemplo de la reacción de compuestos carbonílicos que pueden convertirse en superelectrófilos por diprotonación. Los resultados aportados por Olah fueron de gran importancia para el establecimiento del concepto de superelectrófilo que ha llegado a ser una importante idea en el campo de la química.

Se sabe que la reacción de Friedel-Crafts de benzaldehído con benceno fue descubierta hace más de 100 años pero sus rendimientos son generalmente bajos (rendimiento total 30-60%), además de que se obtiene una gran cantidad de productos finales [12]. En 1995, basándose en la previa investigación realizada por G. A. Olah sobre el importante rol que juegan las condiciones de acidez en la reacción, los investigadores japoneses T. Ohwada y K. Shudo estudiaron con mayor detalle la relación entre el rendimiento y la acidez en la reacción de benzaldehído con benceno, demostrando que el efecto de la acidez en la reacción cumple un papel muy importante para la obtención de altos ó bajos rendimientos; así por ejemplo cuando la reacción es efectuada en un ambiente poco ácido (TFA,  $H_o^a = -2.6$ ) los rendimientos son muy bajos (menores al 1%), sin embargo cuando las condiciones de acidez son altas (TFSA,  $H_o^a = -14$ ) los rendimientos aumentan considerablemente (alrededor del 83%), ésto demuestra la gran importancia del tipo de superácido que se utilice, es importante hacer notar que también las condiciones altamente ácidas (superiores a las mostradas por el ácido trifluorometansulfónico, TFSA) afectan directamente, reduciendo el tiempo de la reacción, pero disminuyendo



el rendimiento el cual es considerablemente menor [15]. La diprotonación del benzaldehído (o protosolvatación ) explica la gran reactividad de esta.

Después de una cuidadosa investigación sobre la dependencia entre las condiciones ácidas y el rendimiento de la reacción de benzaldehído con benceno, recientemente se publicó un artículo, en el cual se desarrolló una amplia experimentación con benzaldehídos sustituidos con diferentes grupos funcionales como algunos grupos nitrados, fluorados (grupos electroattractores), obteniendo resultados muy interesantes en cuanto a la cantidad de los diferentes productos finales y sus rendimientos [12].

De esta forma se pudo entender mejor la alta o baja selectividad en este tipo de reacciones y que la forma más sencilla de aumentar la regioselectividad en la reacción de hidroxialquilación del tipo Friedel-Crafts es aumentando el número de sustituyentes en el anillo aromático para protegerlo de un posible ataque que podría dar como resultado un bajo rendimiento y la formación de subproductos.

Así por ejemplo, en la reacción de 4-fluorobenzaldehído con benceno catalizada por ácido trifluorometansulfónico (TFSA) se obtienen varios productos y bajos rendimientos derivados de la poca selectividad de la reacción, por otro lado la reacción de 4-nitrobenzaldehído con benceno catalizada por ácido trifluorometansulfónico (TFSA) sólo se obtuvo un producto derivado de la reacción con un alto rendimiento [7], ésto es debido principalmente a la alta selectividad de la reacción cuyo efecto está dado por la alta electrofilicidad del grupo sustituyente (ver figura 9).

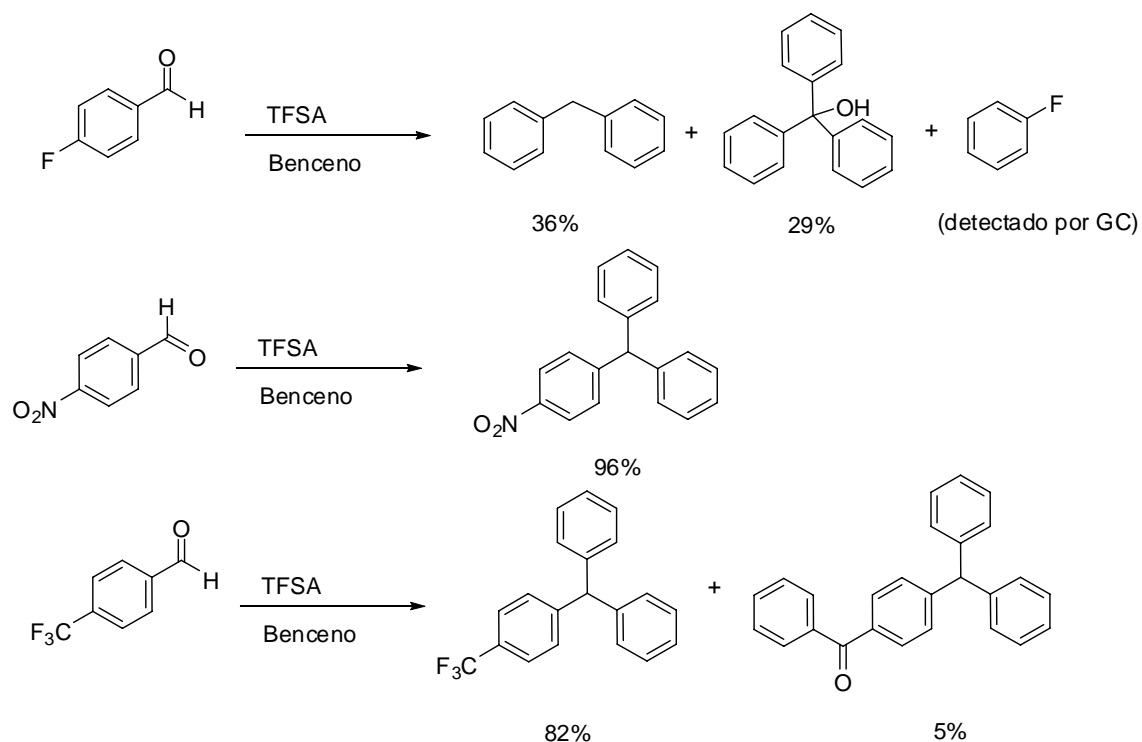
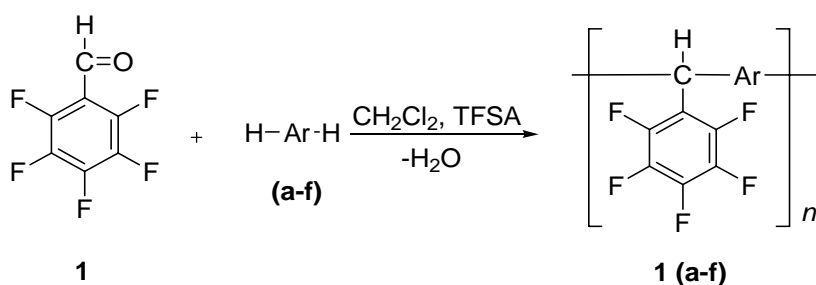


Figura 9. Reacciones de benzaldehídos sustituidos con benceno.

Recientemente se reportó la formación de polímeros lineales de alto peso molecular por condensación de trifluoroacetofenona con bifenilo en la presencia de ácido trifluorometansulfónico, lo cual es muy importante debido a que con ellos se demostró la aplicabilidad de la reacción de hidroxialquilación en síntesis de polímeros, donde una especie poco reactiva como el bifenilo es susceptible de sufrir una condensación directa con la trifluoroacetofenona [16].

Nosotros creemos que se puede aplicar la teoría desarrollada por G. A. Olah y los datos obtenidos por Ohwada y Shudo para la obtención de polímeros con estructuras lineales y de alto peso molecular, ésto debido a los siguientes motivos: la desactivación de los anillos aromáticos como consecuencia directa de contar con uno o varios grupos sustituyentes en el aldehído, puede inhibir el ataque del electrófilo al anillo aromático dejando

como única posibilidad que el electrófilo en busca de un nucleófilo sólo pueda encontrarlo en el carbono del grupo carbonilo, lo que se traduce en la obtención de una estructura lineal; los grupos flúor en el pentafluorobenzaldehído (que será nuestro monómero principal) garantizan la formación de polímeros lineales debido a su gran poder electrofílico protegiendo al anillo aromático de un ataque de otro electrófilo, estos grupos flúor desactivan al anillo aromático y, además de obtener polímeros lineales, también se obtiene un sólo producto de la reacción como resultado del gran poder del grupo electroattractor que evita la interacción del anillo con los otros electrófilos participantes reduciendo la posibilidad de obtener una variedad de productos diferentes. Bajo estos lineamientos pensamos sintetizar los polímeros propuestos de acuerdo al esquema general de la figura 10:



donde Ar puede ser:

- (a) bifenilo
- (b) fenileter
- (c) *p*-terfenilo
- (d) bis(4-fenoxifenil)metanona
- (e) 1,3-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona)
- (f) 1,4-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona)

Figura 10. Esquema general de la reacción de polimerización.

Como podemos observar del esquema anterior (figura 10) puede proponerse la obtención de una gran variedad de polímeros que, a su vez

pueden obtenerse a partir de monómeros que están comercialmente disponibles y a un bajo costo en el mercado, esto es un incentivo más para estudiar esta ruta de síntesis y a los polímeros que se obtienen de esta.

Lo anterior plantea retos muy interesantes de investigación. El esfuerzo se debe dirigir no sólo hacia el desarrollo de nuevos materiales con mejores relaciones productividad/calidad, sino hacia al desarrollo de materiales que cumplan dicha condición y que además produzcan nuevos materiales mecánica y térmicamente estables [17] y esta tesis busca realizar esta meta.

## OBJETIVOS PARTICULARES

Para desarrollar el presente trabajo se han planteado los siguientes objetivos particulares:

- a) Investigar el efecto de las condiciones de reacción en la policondensación de PBA con *p*-terfenilo con el fin de ayudar a preparar otros polímeros y tener una mejor comprensión del proceso de policondensación.
- b) Obtener polímeros de alto peso molecular en la reacción de pentafluorobenzaldehído y compuestos aromáticos ((a) bifenilo, (b) fenileter (c) *p*-terfenilo (d) bis(4-fenoxifenil)metanona, (e) 1,3-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona),(f) 1,4-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona).
- c) Establecer la estructura de los polímeros obtenidos usando técnicas como: NMR.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , IR, UV.
- d) Determinar el peso molecular de los polímeros obtenidos utilizando la Cromatografía de permeación en gel (GPC), así como la solubilidad y las propiedades térmicas.
- e) Realizar interrelaciones entre la estructura de los polímeros y sus propiedades.

## CAPÍTULO 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo tiene la finalidad de explicar de forma clara y concisa la metodología experimental desarrollada para la purificación de los monómeros utilizados en la obtención de los diferentes polímeros, la purificación del catalizador (superácido TFSA), así como, el procedimiento de síntesis que se llevó a cabo y las condiciones de cada una de las reacciones; el orden que se siguió para el desarrollo experimental es como sigue: primero se realizó la purificación de los reactivos empleados para esto se utilizaron diversas técnicas como son; la destilación (a presión ambiental, al vacío) y recristalización, posteriormente se sintetizaron los monómeros y los polímeros, se prosiguió a su purificación. Finalmente se realizó la caracterización, confirmando la obtención del polímero.

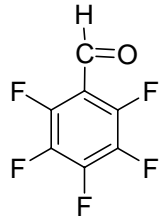
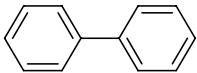
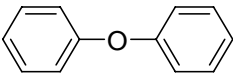
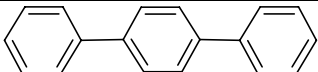
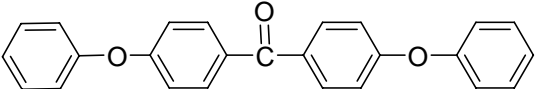
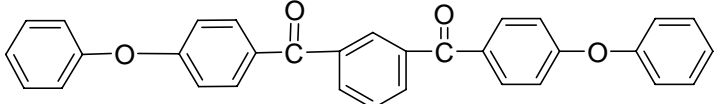
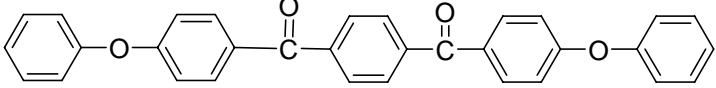
Se detallan los métodos de caracterización de los polímeros (NMR, I.R, DSC, TGA, GPC, Viscosidad, etc.), la metodología para la obtención de membranas.

Los monómeros usados durante la investigación se muestran en la tabla 1, donde se enlistan los nombres, la estructura y el laboratorio de procedencia, así como la pureza y la nomenclatura que se usará para referirse a ellos en este trabajo.

Para la caracterización de los polímeros se utilizó: la determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido), la temperatura de descomposición ( $T_d$ ) por TGA (Análisis termogravimétrico), la viscosidad inherente, utilizando un viscosímetro de tipo Ubbelohde y NMP (1-metil-4-pirrolidona) como disolvente y la caracterización

de las diferentes estructuras usando NMR de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , también se empleó la espectroscopia infrarroja para determinar los grupos funcionales en el material. Se utilizó un cromatógrafo Alliance HPLC-GPC Waters 2695 para obtener el índice (dN/dC) y el peso molecular del polímero utilizando cromatografía de permeación en gel y dispersión de luz a multiángulos (MALS).

Tabla 1 Monómeros de Estudio

Monómero	Estructura	Abreviatura	Laboratorio	Pureza reportada %
2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehído		PBA	Aldrich	98
Bifenil		BP	Aldrich	99.5
Fenileter		FNE	Aldrich	99
p-Terfenilo		<i>p</i> -TP	Aldrich	99+
bis(4-fenoxifenil)metanona		BPM	IIM	98
1,3-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona)		<i>m</i> -trimero	IIM	98
1,4-fenilenobis(4-fenoxifenil)metanona)		<i>p</i> -Trimero	IIM	98



## 2.1 Purificación de Monómeros

Los cuatro primeros monómeros de la tabla 1, así como el catalizador superácido (TFSA) se adquirieron en la empresa Sigma-Aldrich, los tres últimos se sintetizaron en el laboratorio del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Fue necesaria la purificación del catalizador superácido (el ácido Trifluorometansulfónico (TFSA)), para garantizar que no contenga impurezas, evitando que afecten a las reacciones en las que se utilizó, la purificación se realizó por destilación en atmósfera inerte ( $N_2$ ).

En cada reacción primero se coloca el catalizador superácido en un matraz de fondo redondo, se coloca sobre el matraz una columna vigreux y el refrigerante, se monta una conexión apropiada para recoger el producto destilado, junto con un recipiente por lo regular una ampollita de vidrio que nos ayudará después a almacenar el producto destilado, finalmente son conectadas las mangueras del refrigerante a las tomas de agua.

El ácido Trifluorometansulfónico ( $CF_3SO_3H$ ) se calienta con agitación por varios minutos para favorecer su evaporación y por medio de un refrigerante del tipo rosario (dispositivo de reflujo) se condensa para ser colectado en una ampollita de vidrio. Las condiciones de la destilación son: agitación 300 rpm y calentamiento de aproximadamente  $400^\circ C$ . Después de aproximadamente una hora de destilación, el ácido Trifluorometansulfónico está completamente destilado (Figura 9).



Figura 9. Destilación de TFSA

La purificación del monómero 2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehído (PBA), requiere de destilarse a vacío con agitación. Es un montaje muy parecido al proceso de destilación anteriormente mencionado, con la salvedad de que el sistema se conecta a una bomba de vacío y además de contar con una trampa de nitrógeno. Para que la ebullición sea homogénea y no se produzcan proyecciones, se introduce en el matraz un agitador magnético que mantenga la ebullición homogénea (Figura 10).



Figura 10. Destilación de (PBA)

Los otros tres reactivos mencionados en la tabla 1 (BPM, *m*-Trimer, *p*-Trimer) se purificaron por recristalización.

Se debe disolver la sustancia, en la mínima cantidad de disolvente en caliente a reflujo, si los cristales de partida presentan coloración intensa debido a la presencia de impurezas, se añade carbón activado para eliminarlas, posteriormente se calienta la mezcla hasta ebullición, comprobando que se haya disuelto completamente el producto a recristalizar.

La solución se filtra en caliente con un embudo Buchner de vidrio, al que se le coloca una capa gruesa de celita y se deja en la estufa por 40 min. Se filtra para eliminar las impurezas insolubles y el carbón activado que se desecha. Finalmente se dejó enfriar la solución para que se formen los cristales del producto, y una vez que el filtrado se enfría, los cristales se filtran al vacío y se lavan en un filtro Buchner de porcelana. Para eliminar las aguas madres adheridas. Se dejan secar los cristales para eliminar trazas de disolvente (si la cristalización no fue exhaustiva, se concentran las aguas madres, calentando y dejando evaporar parte del disolvente y se repite todo el proceso).

### 2.1.1 SINTESIS DEL MONÓMERO

#### 2.1.2 Síntesis de bis (4-fenoxifenil)metanona

La síntesis de bis-(4-fenoxifenil)metanona se realizó siguiendo la siguiente secuencia representada en el esquema (figura 11).

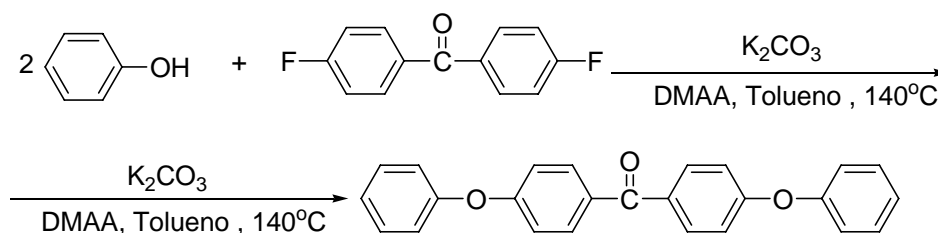


Figura 11. Esquema de síntesis de bis(4-fenoxifenil)metanona

En un matraz de tres bocas de 500 mL, se añaden 140 mL de N, N'-dimetilacetaamida, 34.5 g (158.3 mmol) de bis(4-fluorofenil)metanona, 29.787 g (316.5 mmol) de fenol y 54.599 g (395.6 mmol) de carbonato de potasio anhidro, la mezcla se calienta a 138° C y después de 4 horas termina la reacción. En esta síntesis de bis-(4-fenoxifenil)metanona se obtuvo un rendimiento de 76% (44.267 g) al tratar las aguas madres.

Al producto obtenido, se le determinaron las propiedades físicas y se caracterizo por métodos espectroscópicos usando;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  ppm): 7.04 (d, 4H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{4'}$ ), 7.11 (d, 4H,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^{7'}$ ), 7.21 (t, 2H,  $\text{H}^9$ ,  $\text{H}^{9'}$ ), 7.41 (t, 4H,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^{8'}$ ), 7.81 (d, 4H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{3'}$ ),  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 194.34 ( $\text{C}^1$ ), 161.41 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^{5'}$ ), 155.61 ( $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^{6'}$ ), 132.26 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^{3'}$ ,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^{2'}$ ), 130.07 ( $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8'}$ ), 124.56 ( $\text{C}^9$ ,  $\text{C}^{9'}$ ), 120.14 ( $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^{7'}$ ), 117.20 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^{4'}$ ), p.f= 145° C-147.35° C.

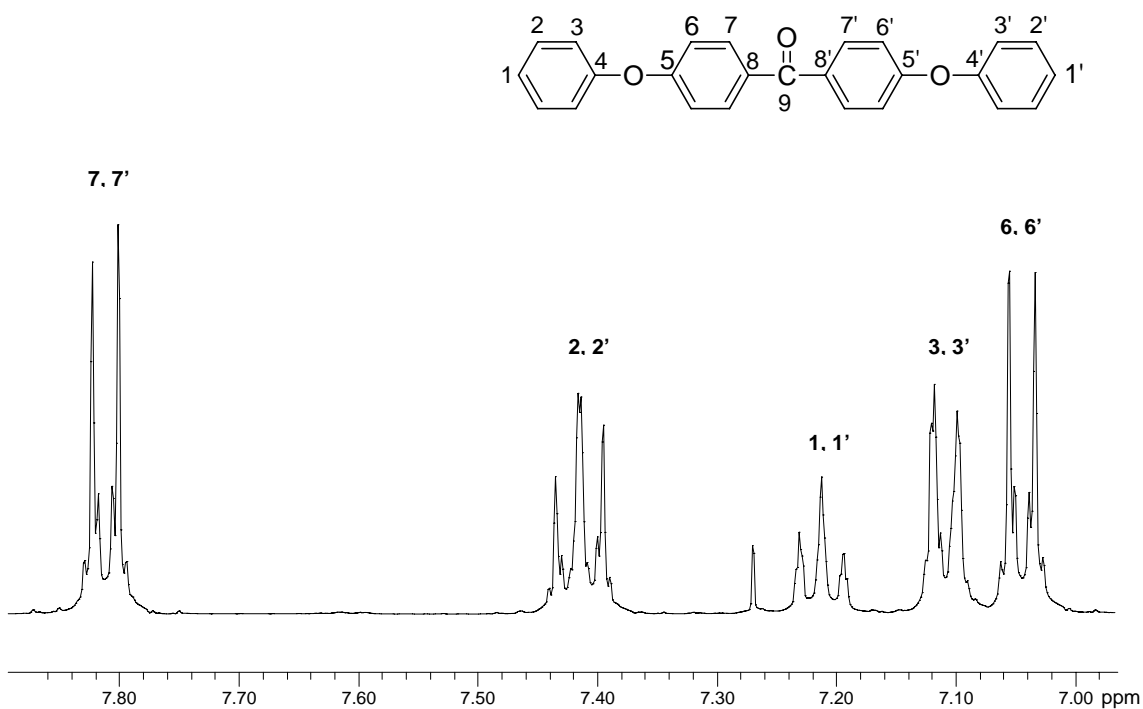
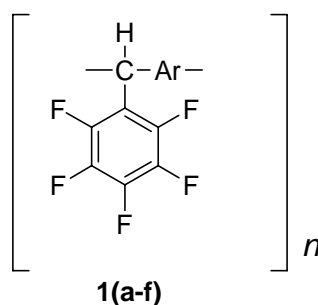


Figura 12. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para bis-(4-fenoxifenil)metanona (solución de  $\text{CDCl}_3$ )

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la bis-(4-fenoxifenil)metanona se observa un doblete que corresponde a los protones  $\text{H}^{7, 7'}$ , dos tripletes pertenecientes a los protones  $\text{H}^{2, 2'}$ ,  $\text{H}^{1, 1'}$  y dos dobletes que corresponden a las señales de los protones  $\text{H}^{3, 3'}$ ,  $\text{H}^{6, 6'}$ , estas señales pertenecientes a cada uno de los protones presentes en la estructura del monómero (BPM) que se observan bien definidos en el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ).

## 2.2. METODOLOGÍA PARA LA SINTESIS DE POLÍMEROS

En esta sección nosotros discutimos la preparación de los siguientes polímeros:



donde Ar son los siguientes compuestos:

- a:** bifenil
- b:** fenileter
- c:** p-terfenilo
- d:** bis(4-fenoxifenil)metanona
- e :** 1,3-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona)
- f:** 1,4-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona)

Figura 13. Estructura química de los polímeros preparados.

### Reactivos:

Los reactivos utilizados para la obtención de los polímeros pueden resumirse en: un monómero carbonílico (PBA), un monómero de un compuesto aromático (bifenil, p-terfenilo, fenileter, bis-(4-fenoxifenil)metanona, 1,3-fenilenobis-((4-fenoxifenil)metanona), 1,4-fenilenobis-((4-fenoxifenil)metanona), un catalizador superácido que puede ser; ácido trifluorometanosulfónico (TFSA),

ácido trifluoroacético (TFA), ácido metanosulfónico (MSA) y se utiliza como disolvente diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### Procedimiento General:

Todas las síntesis de polímeros se realizaron en matraces erlenmeyer de 10 mL con una barra magnética para mantener una agitación constante. Se utilizó una relación estequiométrica (1:1) de monómero (pentafluorobenzaldehído (PBA)) y de monómero derivado de compuestos aromáticos; se manejaron diferentes condiciones de reacción, como son: atmósfera inerte, enfriamiento con nitrógeno líquido ó hielo, diferentes relaciones molares de disolvente y catalizador, ó una mezcla de catalizadores.

El esquema del equipo usado en la síntesis se muestra en la figura 14. La técnica general utilizada para realizar las polimerizaciones es la siguiente: se agrega la cantidad de reactivo PBA (debido a que el reactivo PBA tiene un punto de fusión bajo, se agrega en fase líquida para tener la menor pérdida de reactivo posible y después se recalcula el peso del PBA) en un matraz erlenmeyer de 10 mL, posteriormente el monómero aromático (Ver tabla 1) y se monta el sistema de reacción mostrado en la figura 14.

### Equipo:

- 1.- Parrilla con agitación
- 2.- Matraz de reacción de 10mL
- 3.-Pinzas
- 4.-Soporte universal

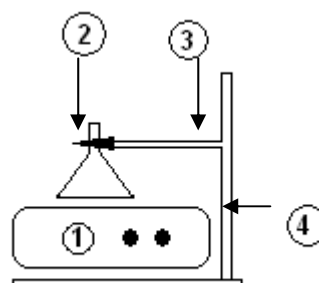


Figura14. Sistema de reacción.

Se añade el disolvente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), y por último el catalizador correspondiente, se agita por unos minutos ó varias horas según sea el caso

vigilándose continuamente, si la reacción es muy reactiva se enfría para reducir un poco la velocidad de la reacción. Al término de la reacción se precipita el producto añadiendo metanol, que pasa de una solución viscosa a una fibra normalmente de color blanco y películas transparentes.

Finalmente se purifica lavándose a reflujo con metanol por varias horas, como última etapa, se seca en la estufa a 90°C durante 4 ó 12 horas, se pesa y se guarda para realizar los análisis posteriores.

### 2.2.1 Preparación de 1a

La síntesis se llevó a cabo en un matraz erlenmeyer de 10 mL con agitación y enfriado con hielo. Se mezclaron 0.588 g (3 mmol) de PBA con 0.462 g (3 mmol) de BP, se agregó 2.2 mL de disolvente (diclorometano) y 3 mL de ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), que se utilizó como catalizador.

Después de treinta horas y media se precipitó la reacción con metanol, es una solución de color verde viscosa que al precipitar en metanol forma un sólido en su gran mayoría polvo de color blanco, este producto se lavó con metanol al filtrarse.

El producto obtenido se dejó secar por 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente en la estufa a 90 °C por tres horas. El polímero se disuelve parcialmente en cloroformo y el sólido se filtra utilizando un filtro de tela; se concentró la solución que presentó una coloración amarillenta transparente dejando evaporar el disolvente ( $\text{CHCl}_3$ ) para reprecipitar con metanol y obtener un sólido que forma fibras blancas delgadas. El rendimiento fue 79% (0.836 g),  $M_w = 95,150$  g/mol,  $M_n = 26,490$  g/mol,  $M_w/M_n = 3.59$ ,  $\eta_{inh} = 0.104$  dL/g,  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  ppm): 5.94 (s, 1H,  $\text{H}^1$ ), 7.26 (d, 4H,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^7$ ), 7.56 (d, 4H,  $\text{H}^8$ ,

H<sup>8'</sup>), <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCL<sub>3</sub> ppm): 45.40 (C<sup>1</sup>), 117.38 (C<sup>2</sup>), 127.56 (C<sup>7</sup>, C<sup>7'</sup>), 129.02 (C<sup>8</sup>, C<sup>8'</sup>), 136.80 (C<sup>5</sup>), 138.98 (C<sup>6</sup>, C<sup>6'</sup>), 139.65 (C<sup>9</sup>, C<sup>9'</sup>), 144.13 (C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup>), 146.62 (C<sup>4</sup>, C<sup>4'</sup>).

### 2.2.2 Preparación de 1b

En un matraz erlenmeyer de 10 mL con agitación y enfriado con nitrógeno líquido, se mezclaron 0.529 g (2.7 mmol) de PBA, con 0.459 g (2.7 mmol) de FNE; se agregó 2.4 mL de disolvente diclorometano, 0.6 mL de ácido trifluorometansulfónico (TFSA) y 1 mL de ácido trifluoroacético (TFA).

La reacción forma un producto que después de seis horas al agregarle metanol a la solución del polímero precipita, obteniendo un sólido blanco quebradizo.

Este producto se lavó con metanol, el producto se dejó secar a temperatura ambiente y posteriormente en la estufa por tres horas, obteniéndose 0.914 g de producto que se solubilizó en cloroformo, se concentró la solución dejando evaporar el disolvente (CHCl<sub>3</sub>) para después precipitar con metanol y obtener un sólido que forma un polvo blanco muy fino. El rendimiento fue 58% (0.578 g),  $\eta_{inh}$  = 0.226 dL/g, <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCL<sub>3</sub> ppm): 5.82 (s, 1H, H<sup>1</sup>), 6.95 (d, 4H, H<sup>7</sup>, H<sup>7'</sup>), 7.13 (d, 4H, H<sup>8</sup>, H<sup>8'</sup>), <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCL<sub>3</sub> ppm): 45.75 (C<sup>1</sup>), 119.14 (C<sup>7</sup>, C<sup>7'</sup>), 130.08 (C<sup>8</sup>, C<sup>8'</sup>), 135.00 (C<sup>6</sup>, C<sup>6'</sup>), 156.33 (C<sup>9</sup>, C<sup>9'</sup>).

### 2.2.3 Preparación de 1c

La síntesis se llevó a cabo en un matraz erlenmeyer de 10 mL y enfriado con hielo, se mezclaron 0.529 g (2.7 mmol) de PBA, con 0.621 g (2.7 mmol) de *p*-TP, se agregó 3.7 mL de disolvente diclorometano y 0.3 mL de ácido



trifluorometansulfónico (TFSA). Al inicio de la reacción se tiene una solución de color verde con muy poca viscosidad.

La solución se precipitó con metanol después de 23 horas, pasando de una solución muy viscosa a fibras gruesas de color blanco, este producto final se lavó con metanol a reflujo por 12 horas, posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente; después se seca en la estufa, por último se purificó en metanol solubilizado el polímero en cloroformo. La solución incolora y transparente se precipitó con metanol formando fibras muy blancas y delgadas. El rendimiento fue de 1.082 g (94%),  $M_w = 50,760$  g/mol,  $M_n = 16,190$  g/mol,  $M_w/M_n = 3.13$ ,  $\eta_{inh} = 0.426$  dL/g,  $^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$  ppm): 5.98 (s, 1H,  $H^1$ ), 7.33 (d, 4H,  $H^7$ ,  $H^{7'}$ ), 7.63 (d, 4H,  $H^8$ ,  $H^{8'}$ ), 7.69 (s, 4h,  $H^{11}$ ,  $H^{11'}$ ),  $^{13}C$  RMN (100 MHz,  $CDCl_3$  ppm): 45.44 ( $C^1$ ), 117.43 ( $C^2$ ), 127.43 ( $C^8$ ,  $C^{8'}$ ), 127.65 ( $C^{11}$ ,  $C^{11'}$ ), 129.33 ( $C^7$ ,  $C^{7'}$ ), 136.82 ( $C^5$ ), 139.20 ( $C^6$ ,  $C^{6'}$ ), 139.72 ( $C^{10}$ ,  $C^{10'}$ ,  $C^9$ ,  $C^{9'}$ ), 144.14 ( $C^3$ ,  $C^{3'}$ ), 146.60 ( $C^4$ ,  $C^{4'}$ ).

#### 2.2.4 Preparación de 1d

La síntesis se llevó a cabo en las mismas condiciones de reacción para **1b**; se mezclaron 0.529 g (2.7 mmol) de PBA, con 0.988 g (2.7 mmol) de BPM, se agregó 1.6 mL de disolvente diclorometano, 2.4 mL de ácido trifluorometansulfónico (TFSA), se retiró el baño de nitrógeno líquido después de cinco minutos.

La solución después de treinta y cinco minutos se precipitó con metanol, formando un precipitado muy viscoso y una coloración naranja transparente. El polímero precipita en metanol formando fibras gruesas de color blanco, el producto se lavó con metanol a reflujo por 12 horas, posteriormente se dejó

secar a temperatura ambiente y después se secó en la estufa. Se purificó el polímero disolviendo en cloroformo y precipitando con metanol se obtienen fibras muy blancas y delgadas. El rendimiento fue de 1.485 g (98%),  $M_w=391,400$  g/mol,  $M_n=187,300$  g/mol,  $M_w/M_n=2.09$ ,  $\eta_{inh}=0.615$  dL/g,  $^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$  ppm): 5.88 (s, 1H,  $H^1$ ), 7.04 (d, 4H,  $H^{11}$ ,  $H^{11'}$ ), 7.06 (d, 4H,  $H^8$ ,  $H^8$ ), 7.22 (d, 4H,  $H^7$ ,  $H^7$ ), 7.79 (d, 4H,  $H^{12}$ ,  $H^{12'}$ ),  $^{13}C$  RMN (100 MHz,  $CDCl_3$  ppm): 44.84 ( $C^1$ ), 117.61 ( $C^{11}$ ,  $C^{11'}$ ), 120.28 ( $C^8$ ,  $C^8$ ), 130.36 ( $C^7$ ,  $C^7$ ), 132.46 ( $C^{12}$ ,  $C^{12'}$ ), 132.66 ( $C^{10}$ ,  $C^{10'}$ ), 136.00 ( $C^9$ ,  $C^9$ ), 155.08 ( $C^6$ ,  $C^6$ ), 161.21 ( $C^{13}$ ,  $C^{13'}$ ).

### 2.2.5 Preparación de 1e

La síntesis se llevó a cabo con las mismas condiciones de reacción que **1c**, se mezclaron 0.529 g (2.7 mmol) de PBA, con 1.26 g (2.7mmol) de *m*-Trimer, se agregó 1 mL de disolvente diclorometano y 3 mL de catalizador, ácido trifluorometansulfónico (TFSA),

La solución se precipitó después de tres horas en metanol la cual forma fibras delgadas de color blanco. Este producto se lavó con metanol a reflujo, posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente y después se seco en la estufa, el material seco se purificó en metanol disolviendo el polímero en cloroformo, el polímero es completamente soluble en el disolvente ( $CHCl_3$ ) en este caso se genera una solución de color amarillenta transparente, que es precipitada con metanol formando pequeños cúmulos blancos. El rendimiento fue 96% (1.711 g),  $M_w=75,740$  g/mol,  $M_n=20,430$  g/mol,  $M_w/M_n=3.71$ ,  $\eta_{inh}=0.162$  dL/g,  $^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$  ppm): 5.89 (s, 1H,  $H^1$ ), 7.04 (d, 4H,  $H^8$ ,  $H^8$ ), 7.06 (d, 4H,  $H^{11}$ ,  $H^{11'}$ ), 7.23 (d, 4H,  $H^7$ ,  $H^7$ ), 7.60 (t, 1H,  $H^{17}$ ,  $H^{17'}$ ), 7.82 (d, 4H,  $H^{12}$ ,  $H^{12'}$ ), 7.97 (d, 2H,  $H^{16}$ ,  $H^{16'}$ ), 8.13 ( $C^{18}$ ,  $C^{18'}$ ),  $^{13}C$  RMN (100 MHz,

CDCL<sub>3</sub> ppm): 44.84 (C<sup>1</sup>), 117.58 (C<sup>11</sup>, C<sup>11'</sup>), 120.49 (C<sup>8</sup>, C<sup>8'</sup>), 128.65 (C<sup>17</sup>, C<sup>17'</sup>), 130.40 (C<sup>7</sup>, C<sup>7'</sup>), 130.99 (C<sup>18</sup>, C<sup>18'</sup>), 131.70 (C<sup>9</sup>, C<sup>9'</sup>), 132.74 (C<sup>12</sup>, C<sup>12'</sup>), 133.26 (C<sup>16</sup>, C<sup>16'</sup>), 136.21 (C<sup>10</sup>, C<sup>10'</sup>), 138.26 (C<sup>15</sup>, C<sup>15'</sup>), 154.78 (C<sup>6</sup>, C<sup>6'</sup>), 161.84 (C<sup>13</sup>, C<sup>13'</sup>), 194.69 (C<sup>14</sup>, C<sup>14'</sup>).

### 2.2.6 Preparación de 1f

La síntesis se llevó a cabo en un matraz erlenmeyer de 10 mL con agitación, se mezclaron 0.529 g (2.7 mmol) de PBA , 1.247 g (2.7 mmol) de *p*-Trimer, 1.1 mL de disolvente diclorometano y 2.9 mL de ácido trifluorometansulfónico (TFSA).

Se precipitó la solución después de una hora y media de reacción al añadir metanol, el producto forma fibras delgadas de color blanco, que se lavan con metanol a reflujo por 12 horas. Y posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente y después en la estufa, el material se purificó con metanol, el polímero se disuelve en cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) y se obtiene una solución de color amarillenta transparente, que se precipitó con metanol formando fibras blancas. El rendimiento fue de 1.708 g (96%), M<sub>w</sub>= 109,300 g/mol, M<sub>n</sub>= 20,200 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>= 5.41, η<sub>inh</sub>= 0.311 dL/g, <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCL<sub>3</sub> ppm): 5.90 (s, 1H, H<sup>1</sup>), 7.06 (d, 4H, H<sup>8</sup>, H<sup>8'</sup>), 7.08 (d, 4H, H<sup>11</sup>, H<sup>11'</sup>), 7.23 (d, 4H, H<sup>7</sup>, H<sup>7'</sup>), 7.85 (d, 4H, H<sup>16</sup>, H<sup>16'</sup>), 7.86 (d, 4H, H<sup>12</sup>, H<sup>12'</sup>), <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCL<sub>3</sub> ppm): 44.85 (C<sup>1</sup>), 117.60 (C<sup>11</sup>, C<sup>11'</sup>), 120.49 (C<sup>8</sup>, C<sup>8'</sup>), 129.67 (C<sup>7</sup>, C<sup>7'</sup>), 130.42 (C<sup>16</sup>, C<sup>16'</sup>), 131.70 (C<sup>6</sup>, C<sup>6'</sup>), 132.80 (C<sup>12</sup>, C<sup>12'</sup>), 136.21 (C<sup>9</sup>, C<sup>9'</sup>), 141.02(C<sup>10</sup>, C<sup>10'</sup>), 154.80 (C<sup>13</sup>, C<sup>13'</sup>), 161.90 (C<sup>15</sup>, C<sup>15'</sup>), 194.82 (C<sup>14</sup>, C<sup>14'</sup>).

## **2.3 Técnicas de análisis**

### **2.3.1 Pruebas de solubilidad de polímeros**

En todos los casos se tomó 0.01 g de polímero y se solubilizó en 1 mL de disolvente, los que no se disolvieron se calentaron para disolver el polímero.

### **2.3.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FT-IR)**

Los grupos funcionales de los polímeros obtenidos se determinaron mediante su espectro infrarrojo. Todos los espectros de las muestras se determinaron en un intervalo de 500 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, con un espectrómetro FT-IR Perkin- Elmer con accesorio de ATR (reflectancia total atenuada), resolución 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Las muestras se prepararon en forma de películas de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de espesor, usando una disolución con concentración de 0.008 g del polímero disuelto en 2 mL de cloroformo.

### **2.3.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y $^{19}\text{F}$ (RMN)**

La estructura de los polímeros obtenidos se comprobó mediante el espectro de RMN. Todos los espectros se adquirieron en un Bruker Avance 400, con sonda multinuclear BBI 400 MHz para H, 100 MHz para C y 376 MHz para F, 5 mm SB con pulsos de gradiente en la dirección z, Campo magnético 9.3 (T), Sonda BBI.

Se prepararon soluciones con una concentración 0.045 g de polímero en 1 mL de Cloroformo-d ( $\text{CDCl}_3$ ).

## **2.4. Análisis Térmico**

La termoestabilidad de los polímeros obtenidos así como los cambios que sufren en función de la variación de la temperatura se estudió mediante DSC y TGA.

### **2.4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

La calorimetría Diferencial de Barrido se llevó a cabo con 2-3 mg de muestra de polímero, Se realizaron dos ciclos de calentamiento continuos de 25 a 1000 °C en atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min, se empleó un TA Instrument SDTQ 600.

### **2.4.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)**

La termogravimetría se realizó con 4 mg de muestra de polímero, en atmósfera de nitrógeno y en aire, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min, hasta 1000 °C. para N<sub>2</sub> y para aire hasta 800 °C., para este análisis se empleo un analizador térmico TA Instrument SDTQ 600 en crisoles de alumina.

### **.2.4.3. Medición de la Viscosidad Inherente.**

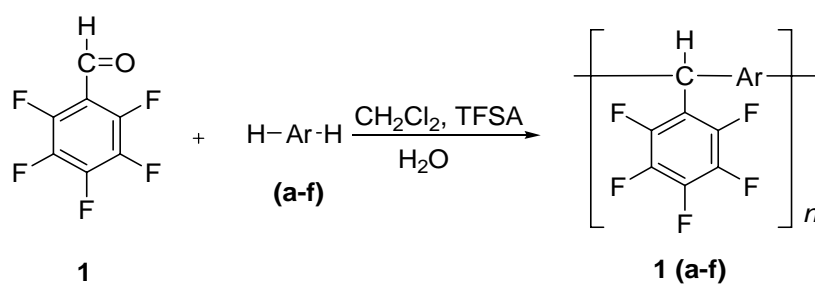
Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo utilizando soluciones de cada polímero preparadas con 0.02 g de polímero y 10 mL de 1-metil-2-pirrolidona (NMP). Para su medición se usó un viscosímetro tipo Ubbelohde sumergido en un baño de agua. Todas las mediciones se realizaron a temperatura constante de 25 °C. El tiempo de caída de la solución se midió con la ayuda de un cronómetro de mano.

Inicialmente se midió el tiempo de flujo a través del viscosímetro del blanco (que en este caso es la NMP) y posteriormente el de la soluciones, se realizan varias mediciones y se obtiene un promedio de cada una de las muestras.

## CAPITULO 3. DISCUSION DE RESULTADOS

## 3.1 SÍNTESIS DE POLÍMEROS

Un aspecto importante que debemos mencionar se refiere a que todos los polímeros que se sintetizaron no han sido reportados anteriormente. El esquema general de la síntesis puede observarse en la figura 15. En el presente trabajo, al referirnos al compuesto (PBA) estaremos representando al 2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehído y al mencionar al reactivo BP, *p*-TP, FNE, etc. (tabla 1 pag. 23) nos referiremos al monómero aromático, tal y como se indica en la tabla 1.



donde Ar puede ser:

- (a) bifenilo
- (b) fenileter
- (c) *p*-terfenilo
- (d) bis(4-fenoxifenil)metanona
- (e) 1,3-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona)
- (f) 1,4-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona)

Figura 15. Esquema general de la reacción de polimerización

### 3.1.1 Síntesis de **1a**

Para la síntesis de **1a** se hace reaccionar (PBA) con el monómero aromático (BP) en un equivalente (1:1), se llevó a cabo enfriando con hielo hasta una temperatura de 5 °C para evitar los efectos exotérmicos al comienzo de la reacción, la apariencia del medio de reacción es homogénea de color morado, esta reacción se llevo a cabo utilizando 1.8 mL de TFSA.

Después de una hora y media de reacción, la solución genera una coloración púrpura con mayor viscosidad, probablemente debido a la formación de cadenas y de la interacción entre estas. En tres horas y media, la reacción genera un color verde con mayor viscosidad, después de treinta horas se precipita la reacción con metanol ya que no se observan cambios significativos en el color ó en la viscosidad de la solución, de la reacción se precipita el producto con metanol, formando partículas finas de color blanco indicando que durante la reacción no se obtuvo un polímero de peso molecular alto, debido principalmente a que el monómero aromático BP es poco reactivo.

El producto obtenido se lavó 10 veces con metanol sobre un filtro de porcelana con papel filtro del número uno para eliminar las impurezas solubles, posteriormente, el sólido se solubilizó en cloroformo, se pudo observar que solo una fracción del material es soluble.

Para separar las dos fases, el material se filtró con tela. La fracción soluble se concentró y se precipitó en metanol formando fibras delgadas de color blanco; adicionalmente se pudo observar la formación de membranas en las paredes del matraz, debido a que el material es completamente soluble en

disolventes orgánicos como cloroformo, que facilitan su caracterización utilizando RMN  $^1\text{H}$ , como se muestra a continuación en la figura 16.

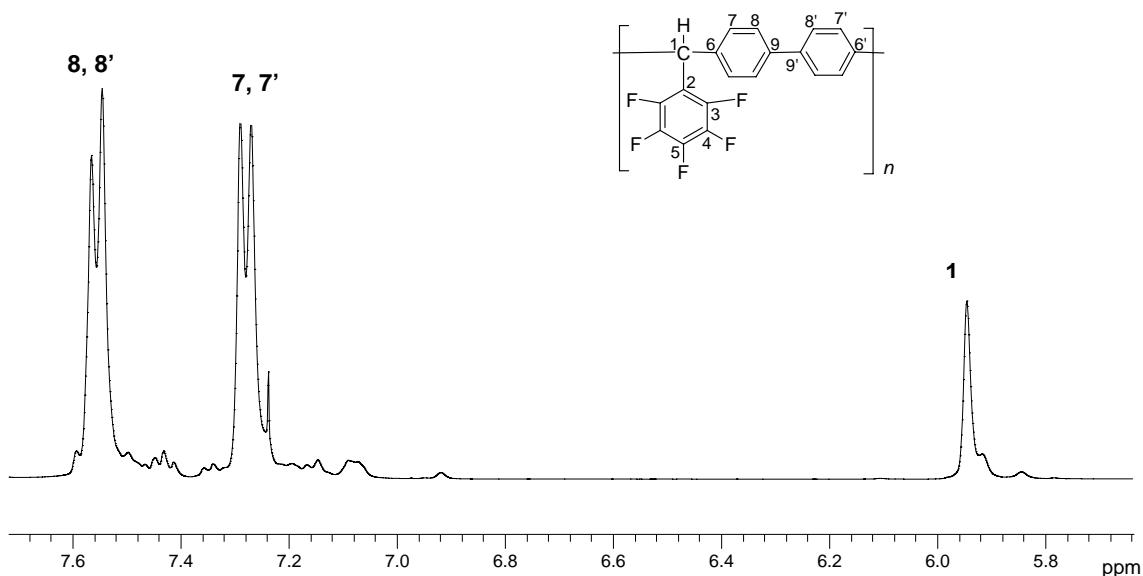


Figura 16. Espectro RMN  $^1\text{H}$  para **1a** (solución de  $\text{CDCl}_3$ ).

El espectro NMR  $^1\text{H}$  obtenido para **1a** muestra dos dobletes que corresponden a los protones 7, 7', 8, 8' y el singlete que se muestra corresponde a la señal del protón que se encuentra sobre el carbón  $\text{C}^1$ .

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  se observa que se formó un polímero lineal con *para*-sustitución en la cadena principal (la síntesis de este polímero y su caracterización están en estudio, ya que no se han encontrado las condiciones óptimas para que la reacción tenga un mejor rendimiento).

Otra herramienta de gran ayuda para la caracterización estructural del material es la espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) como se muestra en el siguiente espectro (figura 17), también gracias a que el polímero es soluble en cloroformo se pueden fabricar películas que son muy prácticas para el análisis I.R.



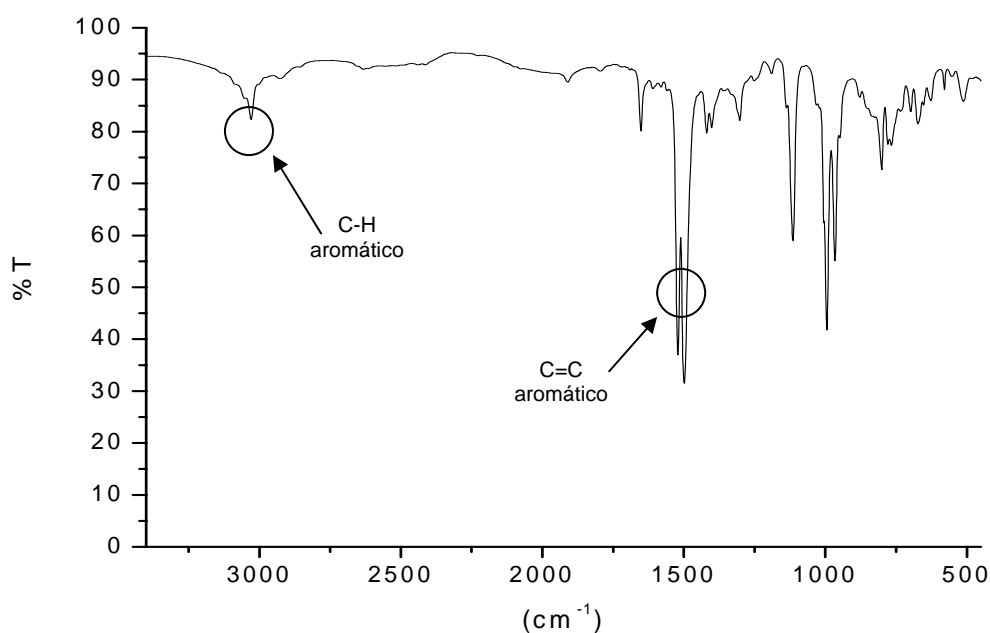


Figura 17. Espectro FT-IR de **1a**

Se puede observar en el espectro de IR dos bandas que corresponden a la vibración C=C aromático a  $1492\text{ cm}^{-1}$  y  $1516\text{ cm}^{-1}$  y es posible observar en  $3027\text{ cm}^{-1}$  la señal correspondiente a la vibración C-H del tipo aromático.

El peso molecular para este polímero se obtuvo mediante la técnica analítica de cromatografía de permeación en gel (GPC), dando un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de  $95,150\text{ g/mol}$ , un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de  $26,490\text{ g/mol}$  y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 3.59.

Después de hacer todos los experimentos y análisis se puede decir que la síntesis del polímero **1a** no es muy selectiva. No obstante, se pueden obtener polímeros de alto peso molecular mediante esta síntesis.

### 3.1.2 Síntesis de 1b

En la síntesis de **1b** reacciona (PBA) con el monómero aromático (FNE) en un equivalente (1:1), la reacción se llevo a cabo en un sistema enfriado con nitrógeno liquido, inyectando además nitrógeno para evitar la condensación de agua, la reacción se enfría por un lapso de 5 minutos a -30 °C, se retira el enfriamiento dejando incrementar paulatinamente la temperatura hasta alcanzar temperatura ambiente.

Después de agregar el catalizador TFSA, se puede observar una solución de color rojo con poca viscosidad, que cambia a una coloración naranja, observándose pequeñas partículas de color naranja más oscuro que podría ser debido a la formación de un oligómero.

Después de una hora y media de reacción se tiene una suspensión de color rosa con poca viscosidad donde se observan partículas blancas.

La suspensión después de seis horas se precipitó agregando metanol; obteniéndose un sólido blanco poco resistente que no es polímero, sino probablemente un oligómero, este material se lavó con metanol en un filtro y se seca por 24 horas a temperatura ambiente para eliminar el disolvente. Cuando el material estuvo totalmente seco se solubilizó en cloroformo, el producto es completamente soluble en cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), el sólido se precipita añadiendo metanol obteniéndose un polvo blanco muy fino y no forma buenas membranas, estas son muy quebradizas y delgadas.

El producto **1b** se puede caracterizar fácilmente por medio del análisis espectroscópico de RMN  $^1\text{H}$  se puede proponer su estructura como se reporta en la figura representada en el espectro Fig. 18.

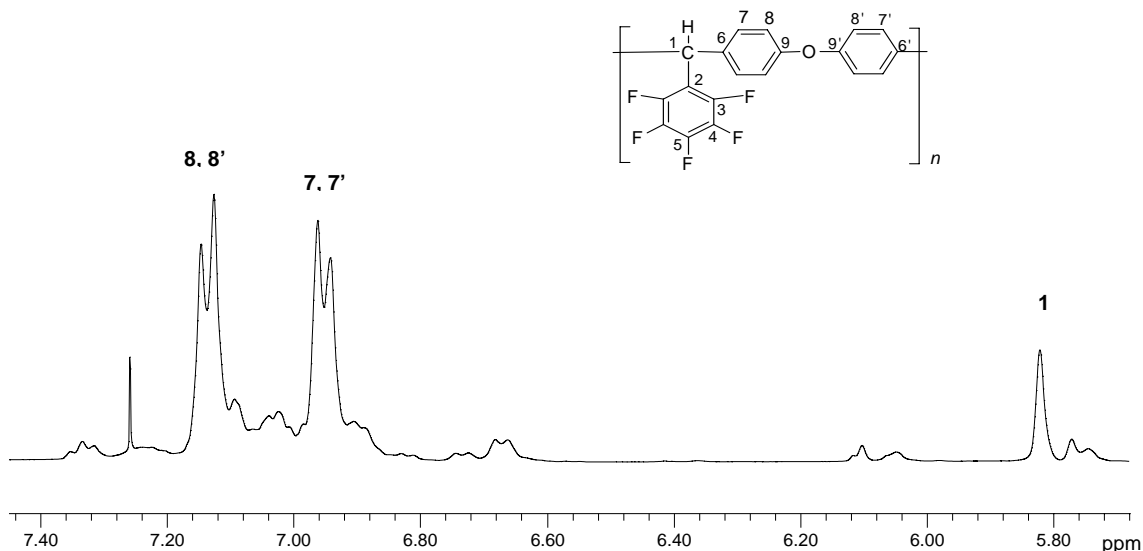


Figura 18. Espectro RMN  $^1\text{H}$  para **1b** (solución de  $\text{CDCl}_3$ ).

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (figura 18) se observa claramente que el espectro presenta las señales correspondientes a la estructura química del polímero, por ejemplo, tenemos un singulete correspondiente al protón que se encuentra unido a  $\text{C}^1$ , dos dobletes que corresponde a los protones 7, 7', 8, 8' respectivamente, adicionalmente se pueden observar otras señales menos intensas que pueden pertenecer a otros productos isoméricos u oligómeros formados durante la reacción, por lo tanto esta reacción es poco selectiva, y se deben establecer mejores condiciones de trabajo para obtener menos subproductos.

Después de repetir esta síntesis en varias ocasiones se obtuvieron los mismos resultados, la formación de un producto con apariencia de polvo blanco que forma membranas delgadas y muy quebradizas. Es posible que el motivo por el cual no se obtuvo un buen polímero en la síntesis es la alta reactividad

del fenileter, que dificulta el control de la reacción y como consecuencia se forman rápidamente productos oligoméricos que afectan directamente la formación del polímero y el control de estos productos para la formación de un buen polímero se hace muy difícil.

Se podrían estudiar las condiciones de reacción óptimas para que con esta síntesis se obtenga un buen polímero.

### **3.1.3 Síntesis de 1c**

La síntesis se llevó a cabo mezclando PBA con el monómero aromático *p*-TP en una relación (1:1), antes de agregar el catalizador se enfrió la reacción en un baño de hielo cinco minutos a una temperatura aproximada de 5 °C, para reducir en lo posible los efectos exotérmicos. Una vez agregado el catalizador TFSA, se retiró el baño de hielo y se deja a temperatura ambiente.

Al inicio de la reacción se tuvo una suspensión de color verde con pequeñas partículas blancas no solubles y poca viscosidad. Se pudo observar que la viscosidad aumenta con el transcurso del tiempo, probablemente debido al incremento gradual en la formación de cadenas y la interacción entre estas. La ausencia de condensación en las paredes del matraz fue un buen indicativo de que la reacción procedía correctamente y en condiciones estables.

Después de dos horas de reacción la solución es mucho más viscosa, con una coloración más tenue, sin partículas insolubles y un poco de condensación en las paredes del matraz. La reacción se dejó toda la noche para observar la viscosidad de la solución después de más de 20 horas.

Se tuvo una solución muy viscosa de color verdoso después de 23 horas. La solución se precipita con metanol y se obtiene un producto sólido que forma fibras gruesas de color blanco. Por su gran viscosidad no fluye el material fuera del matraz de reacción, se agrega metanol para precipitar el polímero y extraerlo.

El producto **1c** obtenido de esta síntesis, se colocó en el equipo de extracción y se lavó a reflujo con metanol durante 12 horas para su purificación, se dejó secar a temperatura ambiente y se disuelve en cloroformo, dando una solución transparente e incolora, (esto es una gran ventaja para la caracterización del producto ya que la gran mayoría de las técnicas de caracterización requieren la preparación de las muestras disolviendo el producto en algún disolvente orgánico).

El producto disuelto, se precipitó en metanol para mejorar su pureza, por último se seco a temperatura ambiente y en la estufa a una temperatura de 90 °C; se observó que el material no presenta ningún tipo de coloración debido a que el material se encuentra puro.

El producto **1c** por ser soluble en  $\text{CHCl}_3$  y formar buenas películas puede caracterizarse por varias técnicas espectroscópicas y analíticas como lo son las técnicas RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , la espectroscopía I.R y GPC.

La caracterización del producto **1c** fue realizada utilizando RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , como se muestra en la figura 19, 20 y 21 respectivamente.

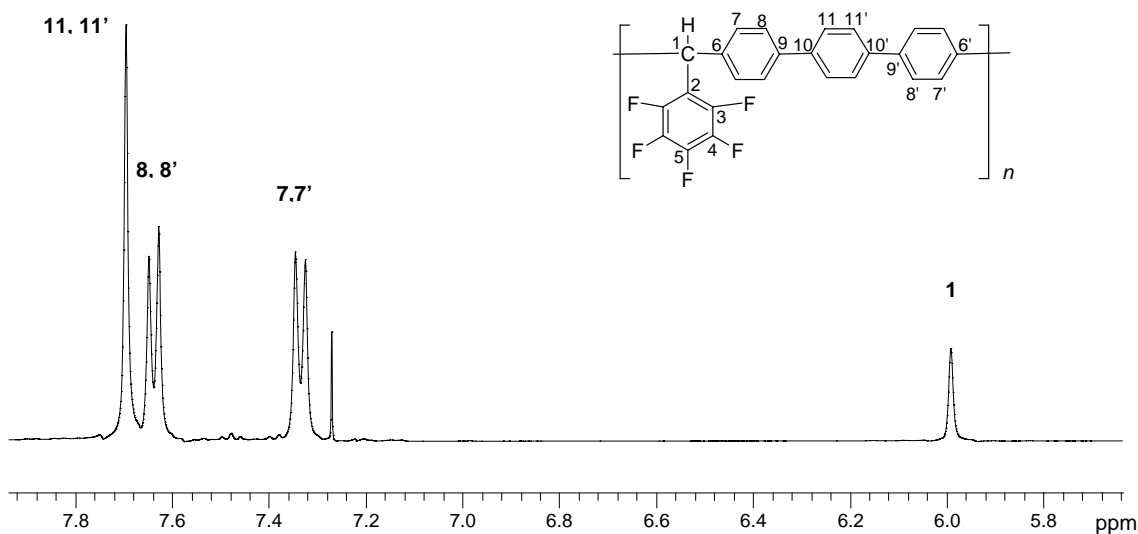


Figura 19. Espectro RMN  $^1\text{H}$  de **1c** (solución de  $\text{CDCl}_3$ ).

El espectro muestra 2 dobletes correspondientes a los protones 7, 7', 8, 8' y un singulete en el campo alto correspondiente al protón que se encuentra por encima de  $\text{C}^1$  y un singulete que aparece a campo bajo que pertenece al protón 11 y 11'. El producto **1c** muestra un espectro muy claro y limpio de la sustitución en la posición *para* del monómero *p*-TP que da lugar a la formación de un polímero de alto peso molecular.

La espectroscopia RMN para  $^{13}\text{C}$  confirma la formación de una sola estructura química del polímero, ya que muestra la interacción de los átomos de carbono que tienen protones unidos a él y también de las interacciones carbón-carbón. Se puede observar en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  que se presenta a continuación (figura 20.) las diferentes señales correspondientes a todos los átomos de carbono presentes en la molécula.

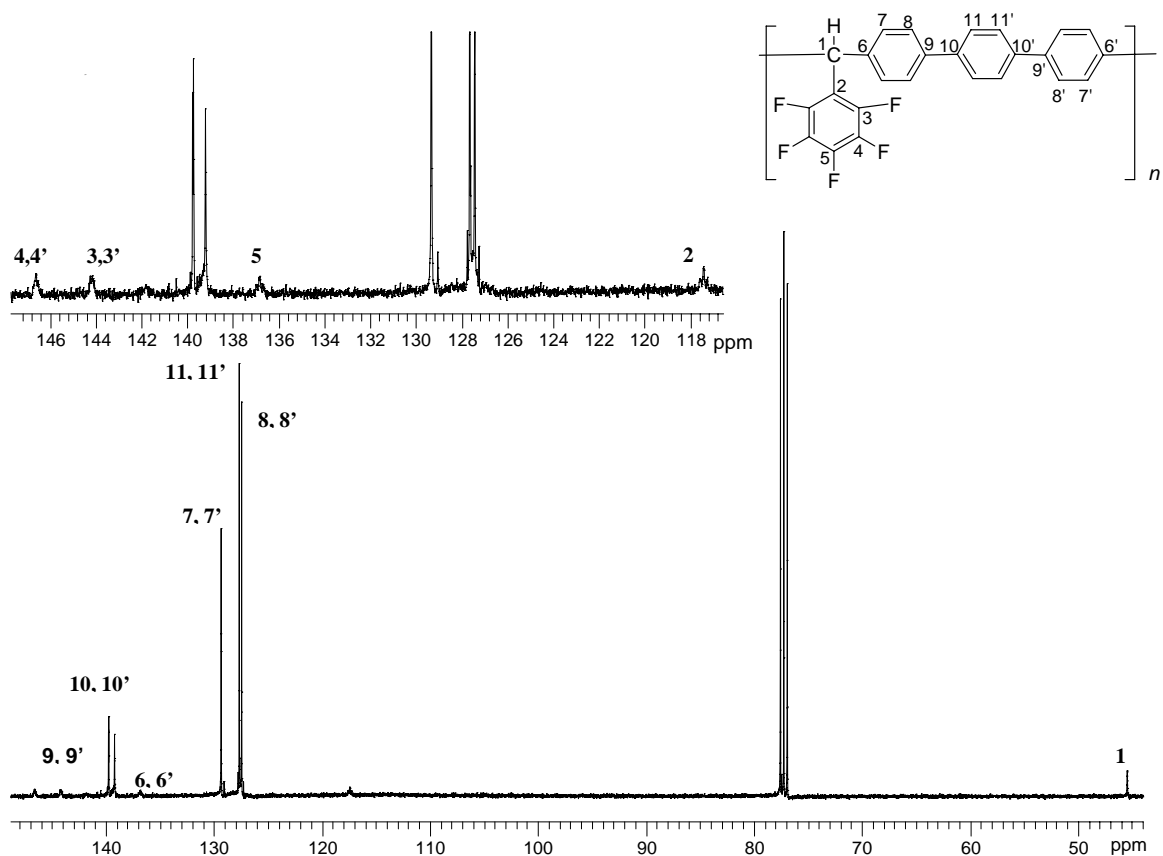


Figura 20. Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para **1c** (solución de  $\text{CDCl}_3$ ).

Podemos ver en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (figura 20) que se tiene una pequeña señal perteneciente al carbono  $\text{C}^1$  en el campo alto del espectro, se tiene un triplete que muestra una señal muy intensa que corresponde al disolvente  $\text{CDCl}_3$ , se tienen dos señales muy cercanas entre si y bastante intensas que pertenecen a los carbonos  $\text{C}^{8, 8'}$  y  $\text{C}^{11, 11'}$ , a campo bajo se localizan cuatro señales menos intensas correspondientes a los carbonos  $\text{C}^{7, 7'}$ ,  $\text{C}^{6, 6'}$ ,  $\text{C}^{10, 10'}$ ,  $\text{C}^{9, 9'}$  respectivamente, adicionalmente en 117.42 ppm se observa la señal correspondiente al carbón  $\text{C}^2$ , en 136.82 ppm la señal que corresponde a  $\text{C}^5$ , la señal correspondiente a los carbonos  $\text{C}^{3, 3'}$  se origina en 144.13 ppm y la señal que corresponde a  $\text{C}^{4, 4'}$  se localiza en 146.62 ppm.

El análisis de RMN  $^{19}\text{F}$  (figura 21) muestra los carbonos que se encuentran unidos con los átomos de flúor, en este espectro se observa un doblete correspondiente al carbono  $\text{C}^{3,3'}$ , además dos tripletes correspondientes a  $\text{C}^5$  y  $\text{C}^{4,4'}$  respectivamente, con este último análisis de RMN  $^{19}\text{F}$  se puede corroborar totalmente la estructura del polímero **1c**, se confirma la sustitución en la posición *para* del monómero *p*-TP en el carbono del grupo carbonilo del monómero PBA que forma un polímero lineal de alto peso molecular.

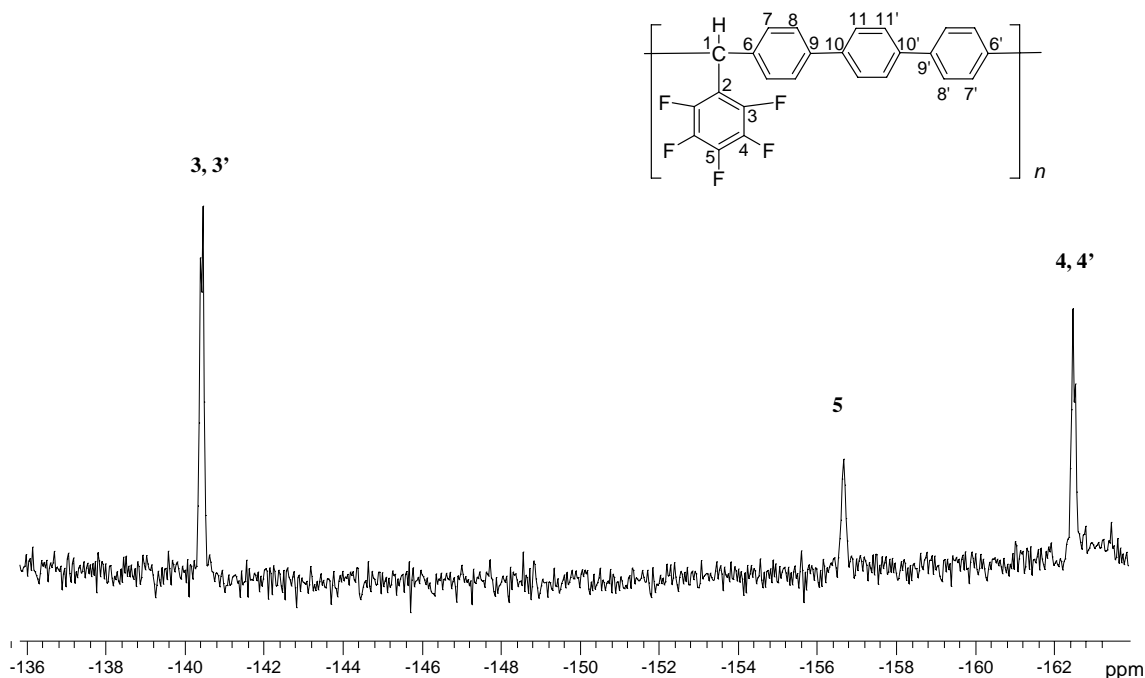


Figura 21. Espectro RMN  $^{19}\text{F}$  para **1c** (solución  $\text{CDCl}_3$ ).

Otra herramienta importante para la caracterización del material es la espectroscopia infrarroja I.R., en donde se puede observar en la figura 22, las señales correspondientes a los grupos funcionales presentes en el polímero **1c**.



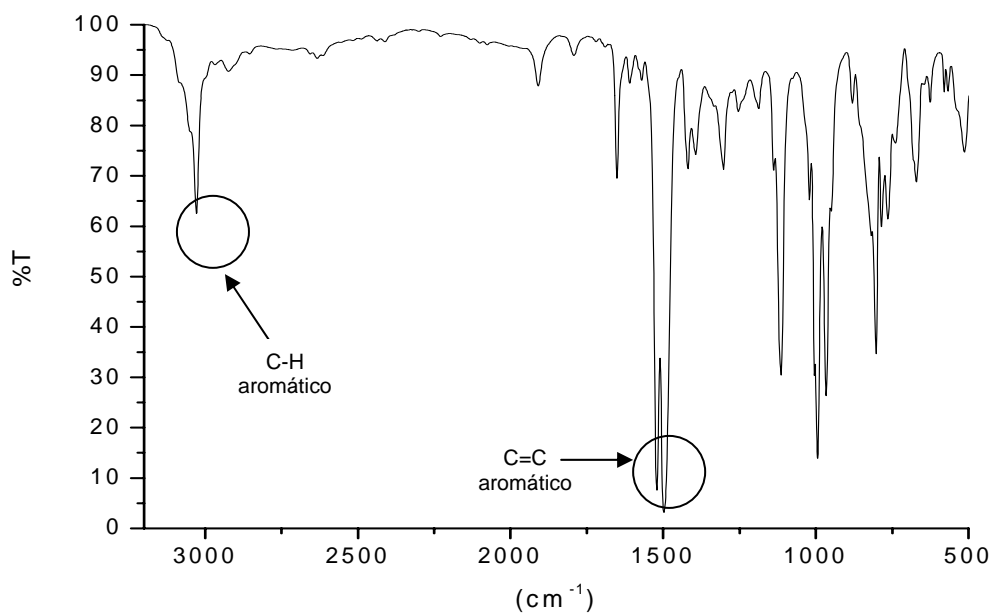


Figura 22. Espectro de FT-IR para **1c**

En el espectro FT-IR para **1c** se observan claramente las señales características de los compuestos aromáticos presentes en el polímero.

Podemos observar dos bandas que corresponde a la vibración C=C aromático a  $1492\text{ cm}^{-1}$  y  $1516\text{ cm}^{-1}$  y es posible ver otra en  $3027\text{ cm}^{-1}$  la señal correspondiente a la vibración C-H del grupo aromático.

En la síntesis de **1c** se realizaron dos reacciones en las mismas condiciones, la diferencia entre ellas fueron las cantidades de ácido (TFSA) que se agregó a cada una de ellas, esto se llevo a cabo con el propósito de observar la influencia de la concentración del ácido en la formación del polímero. Se observó que una cantidad de 0.6 mL (6.7 mmol) de TFSA aumenta gradualmente el peso molecular del polímero hasta llegar a 42,520 g/mol en 24 horas de reacción ver figura 23.

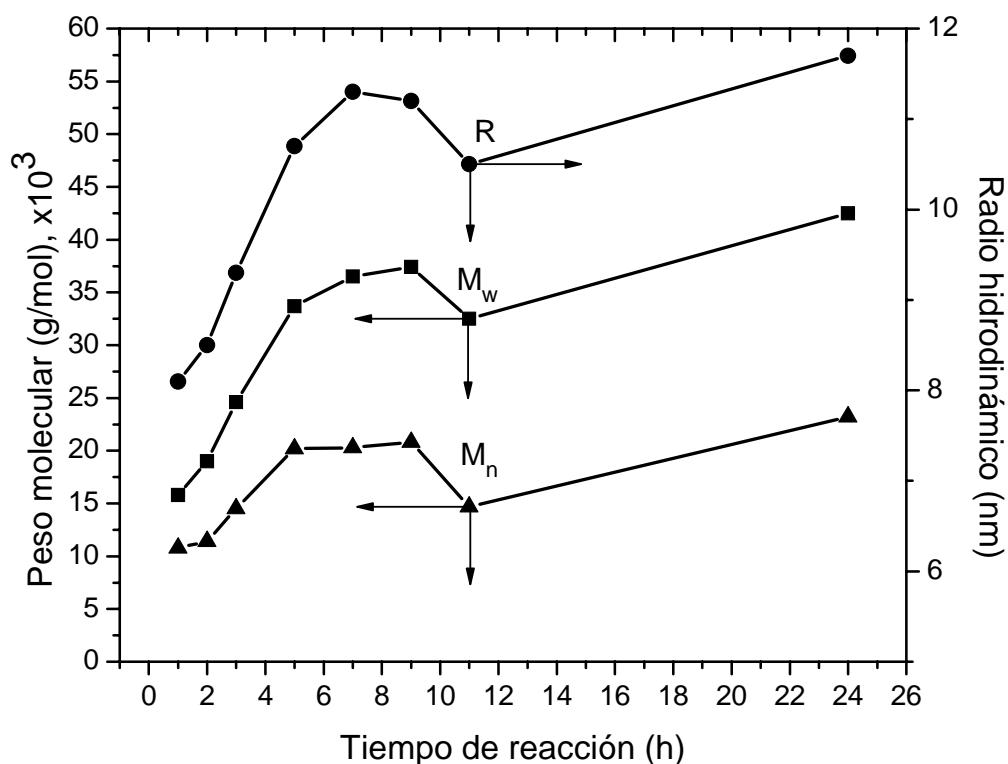


Figura 23. Dependencia de  $M_w$ ,  $M_n$ , Radio hidrodinámico con respecto al Tiempo de reacción de **1c**

Para la segunda reacción al añadir 1 mL (11.30 mmol) de ácido TFSA, aumenta en forma muy drástica el peso molecular en las primeras dos horas de reacción llegando hasta 92,550 g/mol, después hubo una disminución obteniendo 51,820 g/mol después de 24 horas de reacción, probablemente debido a la descomposición o destrucción de las cadenas poliméricas después de dos horas, que sería el tiempo crítico para parar la reacción precipitando el polímero con metanol, logrando de esta manera un polímero con un peso molecular muy alto. En la figura 24 se observan los cambios drásticos en el peso molecular del polímero con respecto al tiempo de reacción.

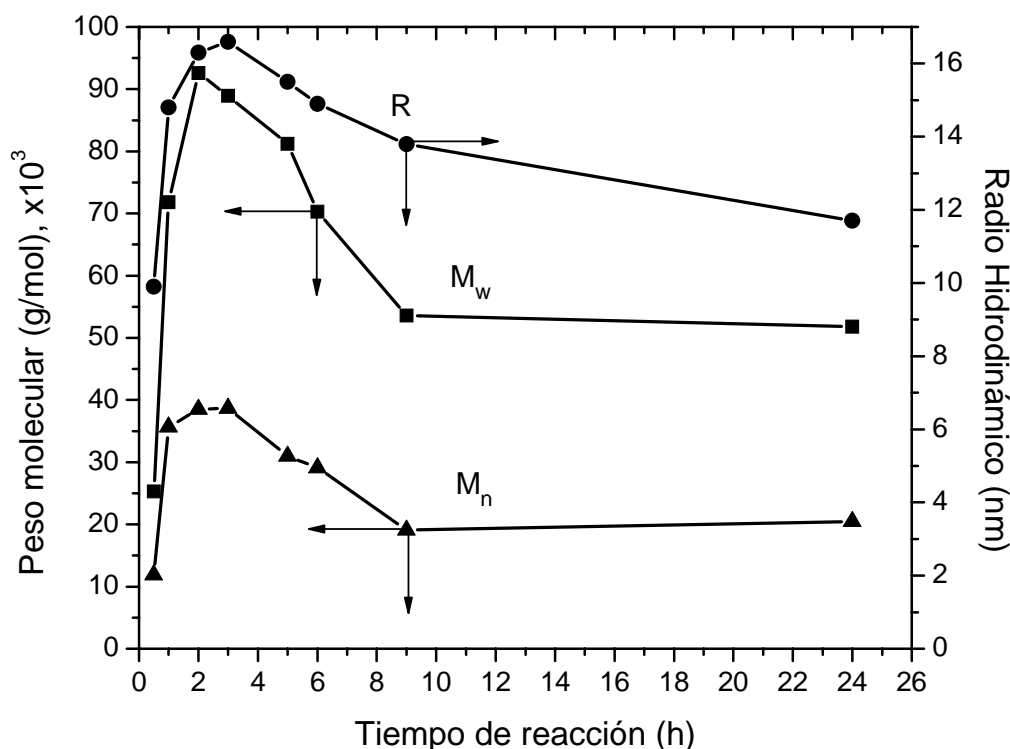


Figura 24. Dependencia de  $M_w$ ,  $M_n$ , Radio Hidrodinámico con respecto al Tiempo de reacción de **1c**

El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) para el polímero **1c** a 24 hrs de reacción es de 92,550 g/mol, ( $M_n$ ) de 38,470 g/mol y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2.41. Podemos decir que la síntesis del polímero **1c** es muy selectiva y forma polímeros lineales de alto peso molecular.

Se observa que la concentración de ácido en la síntesis de **1c** tiene un efecto muy importante en cuanto al aumento en el peso molecular del polímero, además que un exceso de ácido provoca la descomposición ó degradación rápida de las cadenas poliméricas reflejándose esto en una reducción del peso molecular, en la figura 32 se puede ver el posible proceso de descomposición. Como se puede observar en la figura anterior (figura 24) hay un incremento muy importante del peso molecular en las primeras dos horas de reacción y después una paulatina disminución, se tiene una pequeña región en donde se pueden preparar polímeros de alto peso molecular.

#### 3.1.4 Síntesis de **1d**

La síntesis de **1d** se llevó a cabo mezclando PBA con PBM, en una relación (1:1), obteniéndose una solución pastosa de color blanco, cuando se agrega ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), antes de agregar el catalizador TFSA se enfrió la reacción con nitrógeno líquido a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  ya que éste monómero es muy reactivo, para evitar que se formen productos oligoméricos al comienzo de la síntesis.

Al inicio de la reacción se tiene una solución transparente de color anaranjado de baja viscosidad, en cinco minutos la solución se torna menos transparente y conserva su coloración, además de que se puede observar un aumento considerable en su viscosidad. Después de veinte minutos de reacción se tiene una solución transparente de color anaranjado en una sola fase de alta viscosidad. La alta viscosidad de esta solución es ocasionada probablemente por la interacción entre las cadenas poliméricas.

Después de treinta y cinco minutos se precipitó la reacción, formando fibras muy gruesas de color blanco. El producto **1d** obtenido de esta síntesis se lavó a reflujo con metanol durante 12 horas para su purificación, se dejó secar a temperatura ambiente y se solubilizó en cloroformo, obteniendo una solución muy transparente e incolora.

Para su completa purificación se precipitó en metanol, se dejó secar a temperatura ambiente y en la estufa. Se observó que el material no presenta ningún tipo de coloración lo que indica que el material se encuentra puro.

La caracterización del polímero **1d** se realizó por medio de RMN de  $^1\text{H}$ , como se puede observar en la figura 25.

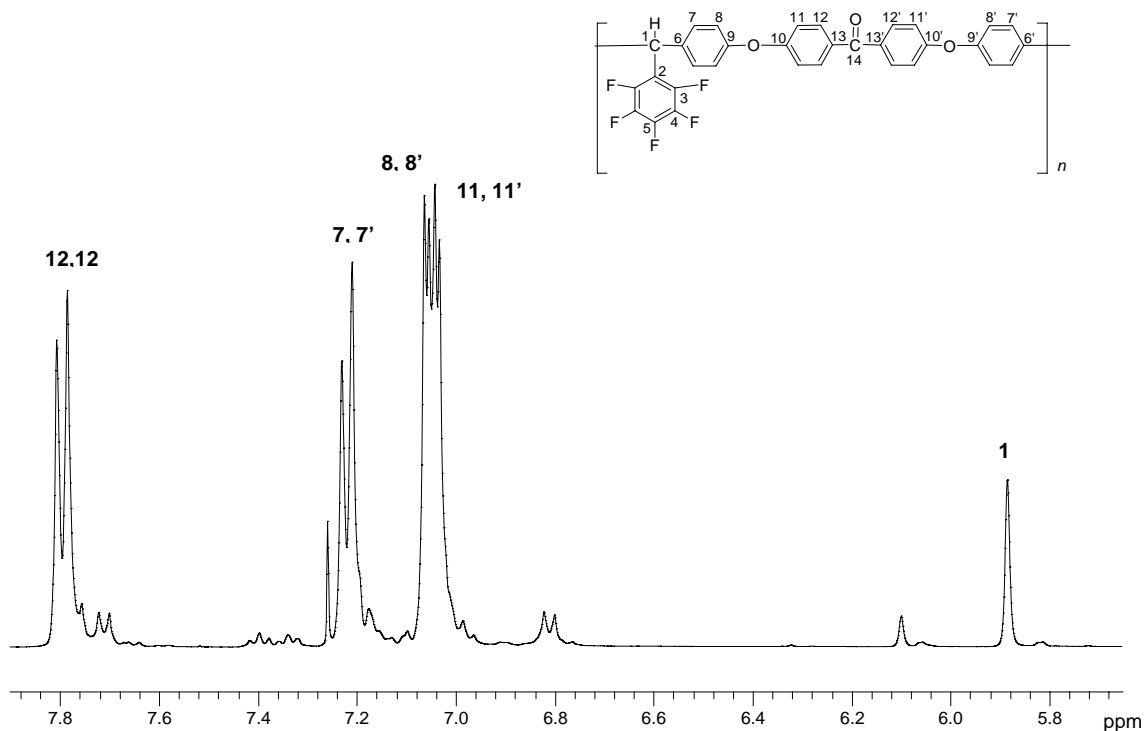


Figura 25. Espectro RMN  $^1\text{H}$  de **1d**.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el polímero **1d** se puede observar un singulete en el campo alto del espectro correspondiente al protón 1, dos dobletes muy cercanos entre sí que corresponden a los protones 11, 11', 8 y 8', dos dobletes correspondientes a los protones 7, 7', 12 y 12' respectivamente.

Además se encontraron otras señales en el espectro RMN  $^1\text{H}$  (figura 25) que probablemente pertenezcan a un isómero u otro material que impurifica al producto principal.

En el espectro FT-IR que se muestra a continuación para **1d** (figura 26) se pueden observar las señales características para los grupos funcionales presentes en la estructura del polímero **1d**, una banda en  $3041\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración C-H, una señal en  $1658\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a C=O,

otras dos en  $1592\text{ cm}^{-1}$  y  $1494\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a C=C, por ultimo una banda en  $1238\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la vibración C-O-C.

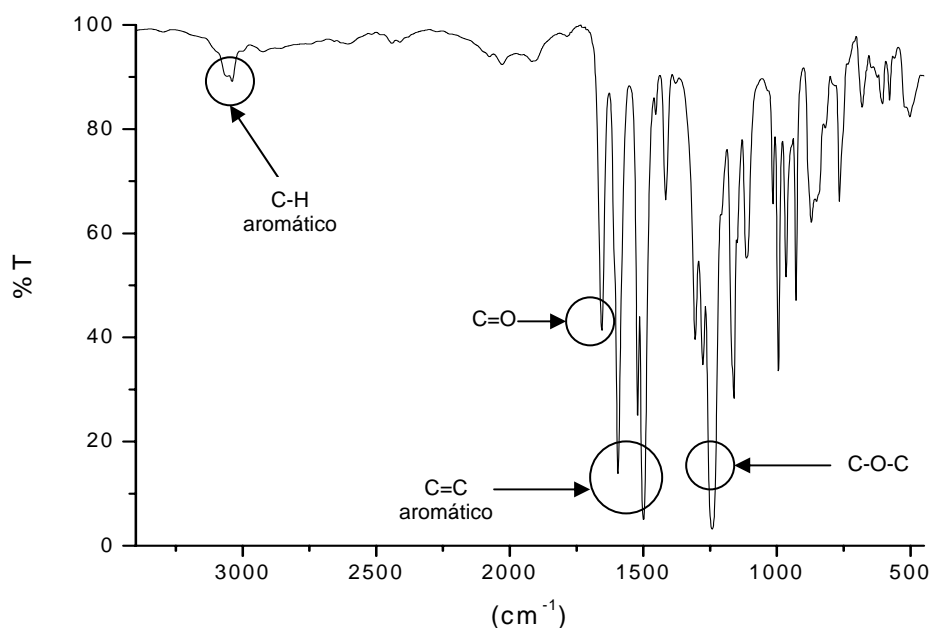


Figura 26 Espectro FT-IR para **1d**

El peso molecular promedio ( $M_w$ ) para el polímero **1d** después de treinta y cinco minutos de reacción es de 391,400 g/mol, el peso molecular en número es ( $M_n$ ) de 187,300 g/mol y tiene una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2.09. Podemos concluir que la reacción para la formación del polímero **1d** forma polímeros lineales de alto peso molecular, se detecta además la formación de otros productos isoméricos durante el proceso de síntesis.

### 3.1.5 Síntesis de **1e**

La síntesis se llevó a cabo mezclando PBA con *m*-Trímero en una relación (1:1). Antes de agregar el catalizador se enfrió con hielo la reacción para reducir los efectos exotérmicos, debido a que es bastante reactiva al inicio, después de un tiempo establecido se retiró el enfriamiento para que lentamente se incrementara la temperatura hasta llegar a la del ambiente, al

agregar el disolvente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) se obtiene una solución lechosa de color blanco en una sola fase, al agregar el catalizador TFSA al inicio de la reacción, se tiene una solución color rojo poco viscosa y completamente soluble formando una sola fase.

Se precipitó la solución después de tres horas debido a que la viscosidad y el color permanecen constantes. Al precipitar la solución presenta mucha viscosidad y una coloración roja transparente completamente homogénea, se agregó el metanol a esta solución altamente viscosa y forma unas fibras delgadas de color blanco, se pudo observar que forma membranas en las paredes del matraz.

El producto **1e** obtenido de esta síntesis se lavó a reflujo con metanol para su purificación, se dejó secar a temperatura ambiente para después solubilizarlo en cloroformo dando una solución de color amarillo, se precipitó en metanol para aumentar su pureza y por último se dejó secar a temperatura ambiente y en la estufa. El material no presenta ningún tipo de coloración lo que indica que el material se encuentra puro.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se pueden observar las señales correspondientes a cada uno de los protones presentes en el polímero **1e**, como se puede observar en la figura 27.

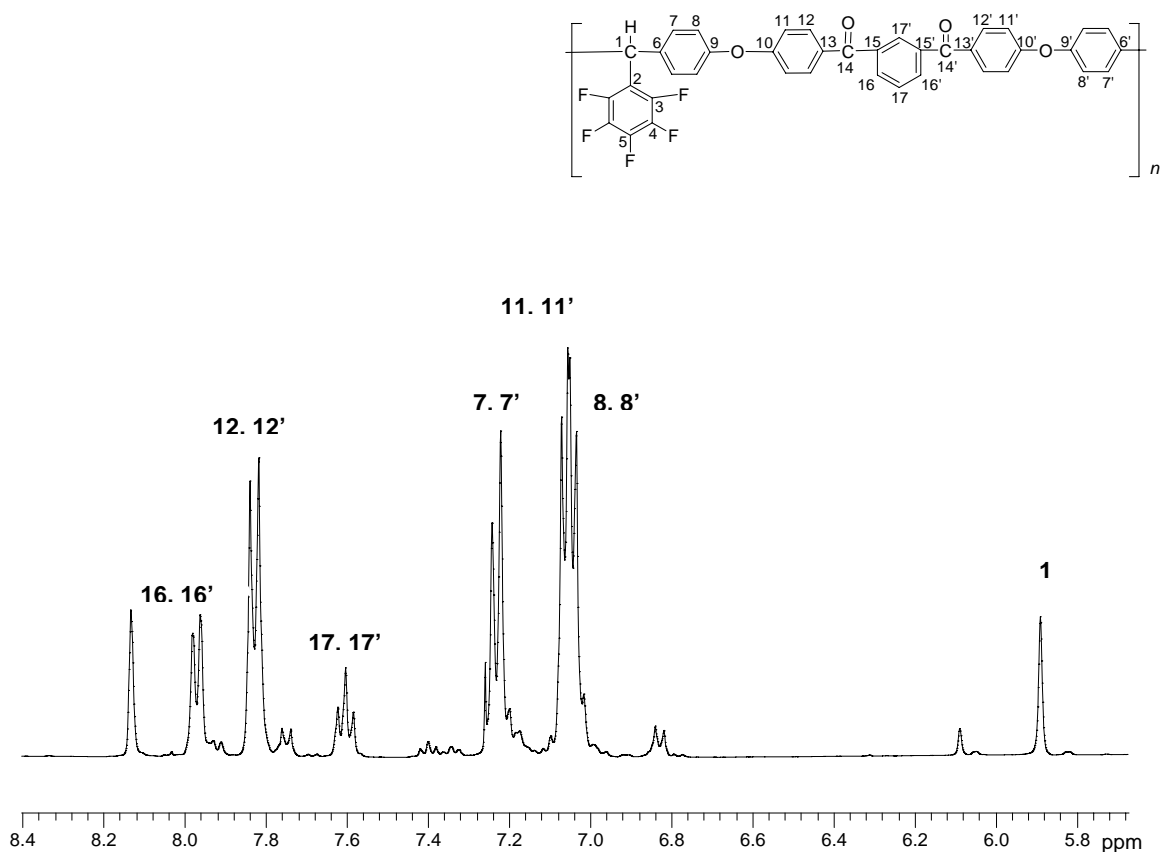


Figura 27. Espectro RMN  $^1\text{H}$  para **1e**.

El espectro RMN  $^1\text{H}$  para el polímero **1e** presenta un singulete en el campo alto del espectro perteneciente al protón 1, dos dobletes que se encuentran muy juntos entre si correspondientes a los protones 8, 8', 11 y 11', un doblete muy cerca de la señal que corresponde al disolvente ( $\text{CDCl}_3$ ), este doblete corresponde a los protones 7, y 7', un triplete que corresponde a los protones 17 y 17', un doblete que pertenece a los protones 12 y 12', por último tenemos un doblete que pertenece a los protones 16 y 16'.

Con el análisis del espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el polímero **1e** queda demostrado que la sustitución se efectuó en la posición *para* del monómero *m*-Trímero, para dar lugar a la formación de un polímero lineal de alto peso molecular. No obstante, el polímero **1e** al igual que el polímero **1d** presenta



pequeñas señales en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  que se consideran como impurezas de oligómeros de menor peso molecular.

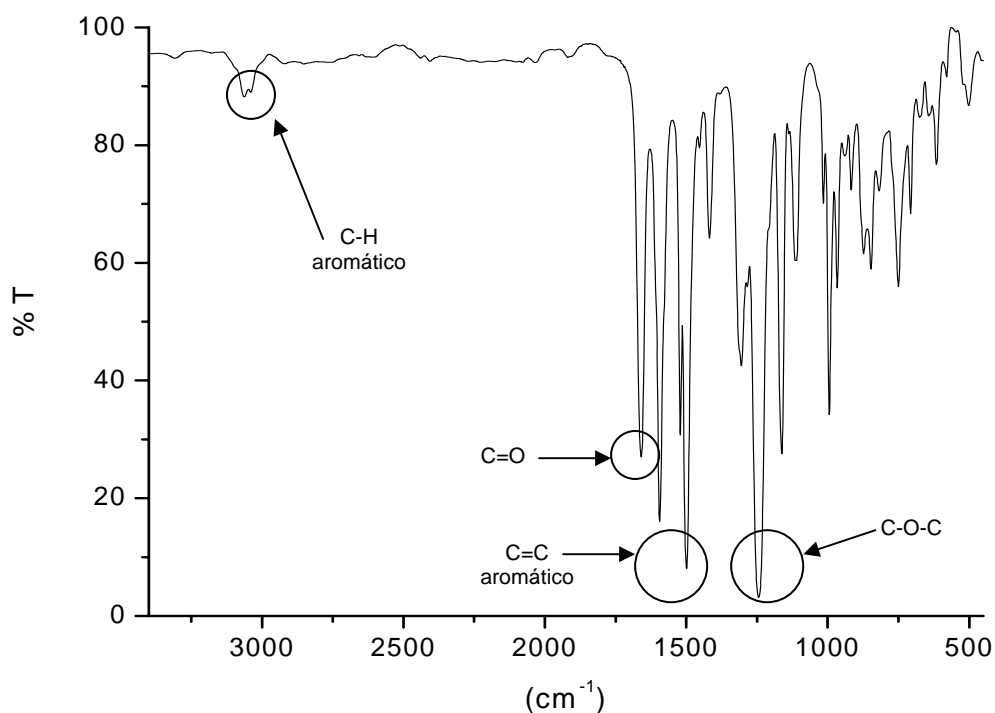


Figura 28. Espectro FT-IR para **1e**

En la figura anterior es posible observar una banda en  $3058\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración C-H aromático, la señal en  $1660\text{ cm}^{-1}$  se asigna al grupo C=O, las dos bandas en  $1594\text{ cm}^{-1}$  y  $1497\text{ cm}^{-1}$  se asignan a la vibración C=C aromático y por último se observa una banda en  $1244\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración C-O-C.

El peso molecular promedio ( $M_w$ ) para el polímero **1e** después de tres horas de reacción es de  $75,740\text{ g/mol}$ , el peso molecular en número ( $M_n$ ) es de  $20,430\text{ g/mol}$  y tiene una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 3.71. Considerándose que la síntesis del polímero **1e** forma polímeros lineales de alto peso molecular.

### 3.1.6 Síntesis de **1f**

La síntesis se llevó a cabo mezclando PBA con *p*-Trímero en una relación (1:1), la reacción se realizó a temperatura ambiente. Se obtuvo una pasta blanca al agregar (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y cuando se agregó el catalizador TFSA se forma una solución de color rojo de baja viscosidad y adquiere mayor viscosidad con el paso del tiempo debido probablemente a la interacción entre las cadenas poliméricas.

Se precipitó la reacción después de una hora y media, la solución es muy viscosa y de color rojo muy intenso, se precipitó con metanol dando lugar a la formación de fibras de color blanco, se pudo observar que este polímero forma membranas en las paredes del matraz.

El producto **1f** obtenido de esta síntesis se lavó a reflujo con metanol para su purificación, durante el proceso de lavado presenta una coloración verde claro, que se elimina con un lavado prolongado, concluyéndose que el color es ocasionado por la presencia de impurezas. Después del lavado se dejó secar el producto a temperatura ambiente para después solubilizarlo en cloroformo dando una solución de color amarillo.

El material se precipita con metanol y se obtiene un producto más puro, por último se realizó el secado del producto, se observó que el material no presenta coloración, indicando una mayor pureza del material.

El espectro de RMN <sup>1</sup>H se utilizó para la caracterización estructural del polímero **1f**, como se puede observar en la figura 29.

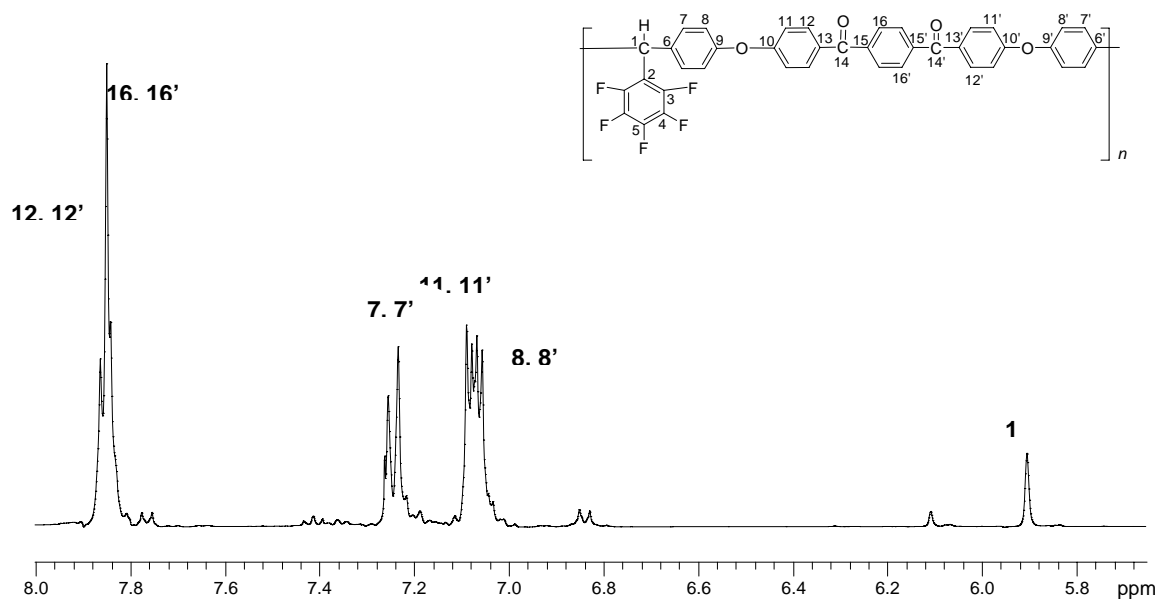


Figura 29. Espectro RMN  $^1\text{H}$  para **1f**

Se observa en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para **1f** un singlete perteneciente al protón 1 y dos dobletes correspondientes a los protones 8, 8', 11 y 11', se tienen además un doblete que corresponde a los protones 7 y 7' y por último dos dobletes en campo bajo del espectro que se asignan a los protones 16, 16', 12 y 12' respectivamente.

Con este análisis del espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el polímero **1f** se hace evidente la sustitución en la posición *para* del monómero *p*-Trímero, que da lugar a la formación de un polímero lineal de alto peso molecular.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para **1f** se observan señales de menor intensidad con respecto a las señales pertenecientes a la estructura del polímero que se pueden considerar como impurezas de oligómeros.

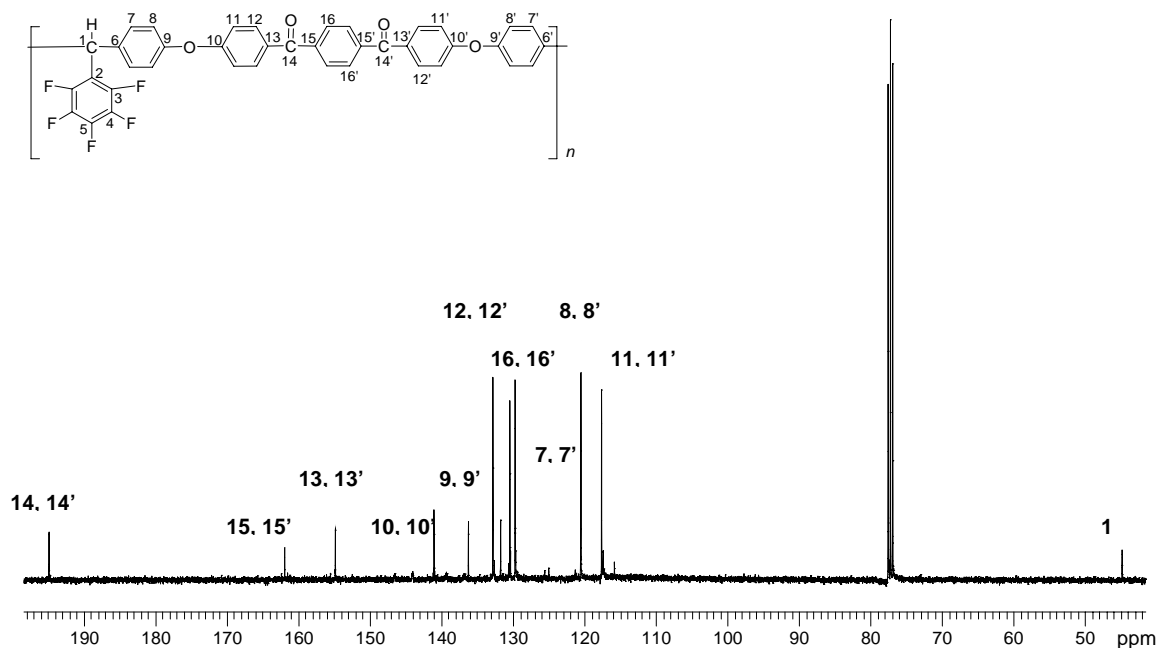


Figura 30. Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para **1f**.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para **1f** (figura 30) se observa en 44.85 la señal correspondiente al carbono  $\text{C}^1$ , en 117.60 ppm se localiza la señal que corresponde a los carbonos  $\text{C}^{11}, 11'$ , 120.49 ppm se encuentran las señales para los carbonos  $\text{C}^{8}, 8'$ , y en 129.67 ppm la señal correspondiente a  $\text{C}^{7}, 7'$ , en 130.42 ppm la señal para los carbonos  $\text{C}^{16}, 16'$ , en 131.70 ppm se localiza la señal de los carbonos  $\text{C}^{6}, 6'$ , la señal en 132.80 ppm se asigna a  $\text{C}^{12}, 12'$ , en 136.21 ppm la señal para los  $\text{C}^{9}, 9'$ , en 141.02 ppm la señal que corresponde a  $\text{C}^{10}, 10'$ , en 154.80 ppm los  $\text{C}^{13}, 13'$ , se asigna en 161.90 ppm la señal que corresponde a  $\text{C}^{15}, 15'$ , y en 194.82 ppm la de los  $\text{C}^{14}, 14'$ .

Con el análisis de RMN  $^{13}\text{C}$  se confirma completamente la estructura química para la unidad oligomérica de **1f** y la sustitución en la posición *para* del monómero *p*-Trímero que corresponde a un polímero lineal de alto peso molecular.

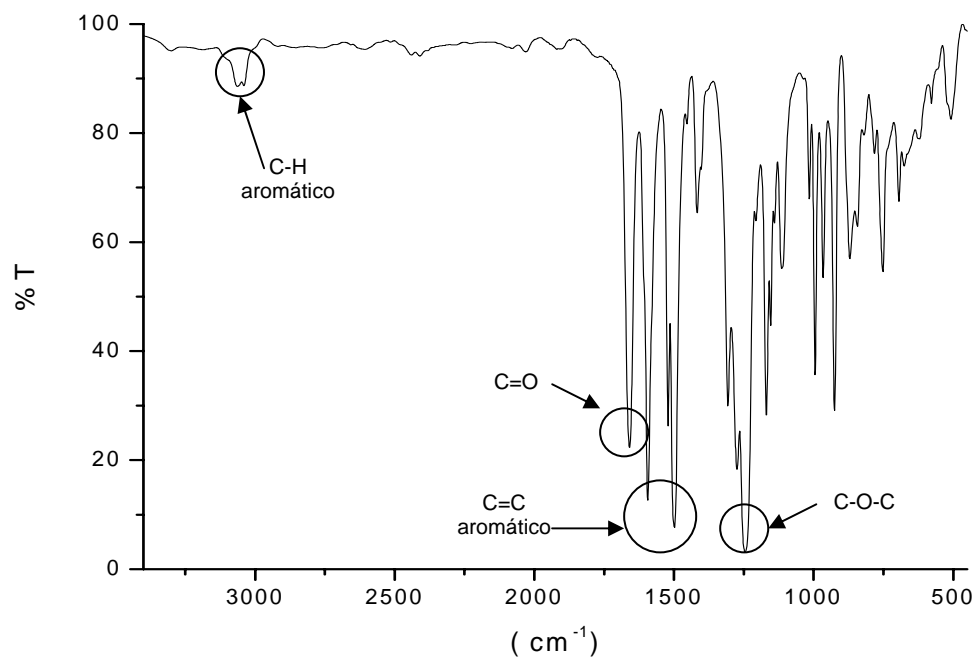


Figura 31. Espectro FT-IR para **1f**

En la figura anterior (espectro IR para **1f**) se pueden observar las bandas correspondientes a los grupos funcionales que se encuentran presentes en el polímero **1f**, se observa un banda en  $3054\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración C-H aromático, y una señal característica para el grupo C=O en  $1657\text{ cm}^{-1}$ , dos bandas en  $1590\text{ cm}^{-1}$  y  $1497\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a la vibración C=C aromático y una señal que aparece en  $1240\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la vibración C-O-C.

El peso molecular promedio ( $M_w$ ) para el polímero **1f** es de 109,300 g/mol, ( $M_n$ ) de 20,200 g/mol y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 5.41. Como se ha visto en el análisis estructural por medio de las técnicas espectroscópicas RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  y FT-IR para este polímero, se puede señalar que la síntesis del polímero **1f** forma polímeros lineales de alto peso molecular.

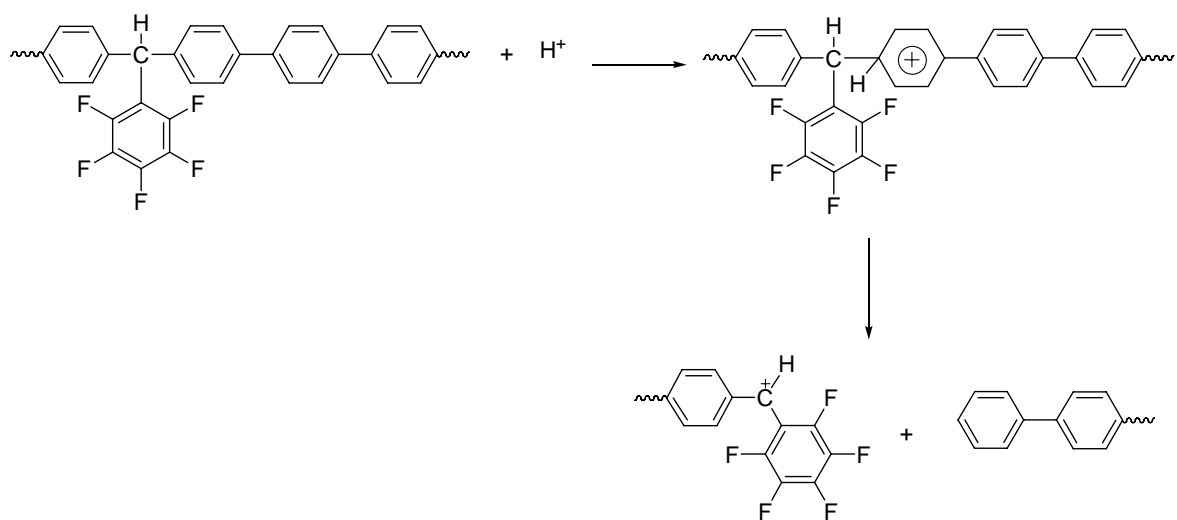


Figura 32. Posible proceso de descomposición de las cadenas poliméricas.

## CAPITULO 4 PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

## 4.1 Solubilidad de los Polímeros

Después de la separación del medio de reacción se realiza un proceso de lavado y secado del producto obtenido, que en algunos casos se presenta como fibras o polvo de color blanco. Todos los polímeros obtenidos son solubles en disolventes orgánicos. Las propiedades cualitativas de solubilidad de los polímeros **1a – 1f** se enlistan en la tabla 2.

**Tabla 2. Solubilidades de los Polímeros 1a – 1f.**

disolvente	Polímero 1a – 1f					
	a	b	c	d	e	f
diclorometano	+	+	+	+	+	+
dicloroetano	+	+	+	+	+	+
cloroformo	+	+	+	+	+	+
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	+	+	+
DMFA	+	+	+ ↑↓	+	+	+
NMP	+	+	+	+	+	+
DMSO	-	+ ↑↓	±	±	±	±
DMAA	+	+	+	+	+	+
THF	+	+	+	+	+	+
dioxano	+	+	+	+	+	+

<sup>a</sup> +, soluble a temperatura ambiente; ±, hinchar; + ↑, soluble con calentamiento; + ↑↓, soluble con calentamiento y precipita con enfriamiento; -, insoluble.

En la tabla 2, se observa que la mayoría de los polímeros obtenidos poseen una buena solubilidad en disolventes clorados y alifáticos. Es interesante observar que los polímeros con un alto contenido de aromáticos (**1a - 1c**) no son solubles en ácido sulfúrico, todos los polímeros son solubles en DMAA, DMFA, THF, Dioxano y NMP. En general la solubilidad de los polímeros es similar, excepto por **1c** que tiene un alto contenido de aromáticos. La buena solubilidad de todos los polímeros en disolventes orgánicos, en especial en THF hace posible el análisis de las propiedades químicas de los polímeros sintetizados en este trabajo.

## 4.2 Viscosidad Inherente y Peso Molecular de los Polímeros

Películas transparentes, resistentes y flexibles pueden obtenerse de los polímeros en solución. Algunas de las propiedades de los polímeros se presentan en las tablas 2 y 3. La mayoría de los polímeros sintetizados poseen valores de viscosidad bajos.

**Tabla 3. Caracterización de los polímeros**

Polímero 1	Polímero 1a – 1f		
	$\eta_{inh} (dLg^{-1})$	$M_w$	$M_n$
<b>a</b>	0.104	95150	26490
<b>b</b>	0.226	-----	-----
<b>c</b>	0.426	50760	16190
<b>c</b>	0.553	94240	28130
<b>c</b>	0.554	96210	24430
<b>c</b>	0.617	92550	38470
<b>d</b>	0.615	391400	187300
<b>e</b>	0.162	75740	20430
<b>f</b>	0.311	109300	20200

Los datos de viscosidad para el polímero **1d** corresponden a uno de los valores más altos de la serie de polímeros y corresponde también a un alto peso molecular, los valores bajos de viscosidad que presentan todos los polímeros son consecuencia de la presencia de compuestos fluorados y al número de grupos voluminosos presentes en la molécula, que restringen la interacción entre las cadenas del polímero.

Para el polímero **1c** se tomaron las muestras más representativas de la serie de reacciones hechas para este polímero (ver tabla 3). Se puede observar que la viscosidad aumenta de la primera a la última muestra respectivamente, y el peso molecular aumenta gradualmente de la primera a la última muestra, que indica un patrón de comportamiento que relaciona la viscosidad con el peso molecular del polímero.



### 4.3 Propiedades Térmicas de los Polímeros

Las propiedades térmicas de los polímeros se investigaron mediante el análisis TGA y DSC, los resultados del análisis se muestran en la tabla 4. Todos los polímeros sintetizados tienen un comportamiento similar en la temperatura de descomposición, sin pérdida de peso significativo a menos de 500 °C en una atmósfera de aire. En atmósfera de Nitrógeno los polímeros no presentan un cambio significativo en peso por debajo de los 450 °C.

**Tabla 4. Propiedades Térmicas de los Polímeros.**

Polímero 1	T <sub>g</sub> (°C)	Temp. Desc. (TGA °C)		Rendimiento ( wt %)
		Aire	Nitrogeno	Nitrogeno
<b>a</b>	252.93	502.34	459.47	66.73
<b>c</b>	320.71	477.78	470.76	70.81
<b>d</b>	171.38	533.81	450.17	63.01
<b>e</b>	161.22	556.32	462.45	63.22
<b>f</b>	172.49	537.13	453.26	62.94

Temperatura de descomposición, determinado vía TGA a un intervalo de calentamiento de 10 °C/min.

Se puede observar en las figuras 33 y 34 para los polímeros **1d** y **1c** respectivamente que la descomposición de estos polímeros comienza en los 450 °C – 500 °C, podemos ver que la temperatura de descomposición de los polímeros son similares y se encuentran dentro de un intervalo de temperaturas entre los 450 °C – 540 °C. Es importante hacer notar que para una atmósfera de aire, la temperatura de descomposición es más alta que en una atmósfera de N<sub>2</sub>, esto puede ser debido a que durante el proceso de descomposición térmica hay un proceso de oxidación que provoca la formación de algunos compuestos que son producto de la combustión del material, esto explica que la temperatura en la que el polímero comienza a tener una pérdida

en peso significativo en una atmósfera de aire sea más alta que en una atmósfera de nitrógeno (figura 32).

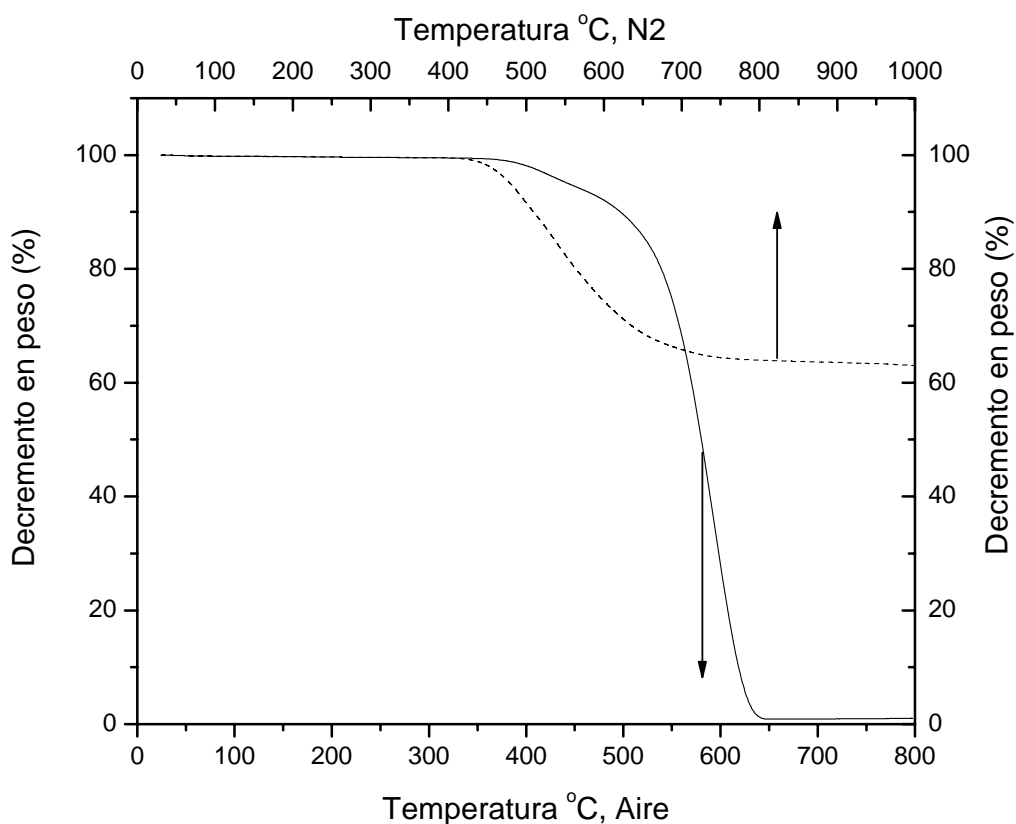


Figura 33. TGA en atmósfera de Aire (abajo) y N<sub>2</sub> (arriba) para **1d**.

En la figura 33 se puede observar que el intervalo en el que el polímero **1d** comienza su descomposición térmica es cerca de los 470 °C -500 °C, para este polímero en especial la diferencia entre las temperaturas de descomposición térmica para las diferentes atmósferas (aire y nitrógeno) no es considerable está cerca de los siete grados no obstante, guarda el mismo patrón de comportamiento que los demás polímeros de la serie en estudio, es mayor la temperatura de descomposición para la atmósfera de aire que para la de nitrógeno ( el resto de los gráficos de TGA para los polímeros **1a**, **1b**, **1e**, **1f** se encuentran en el Apéndice d ).

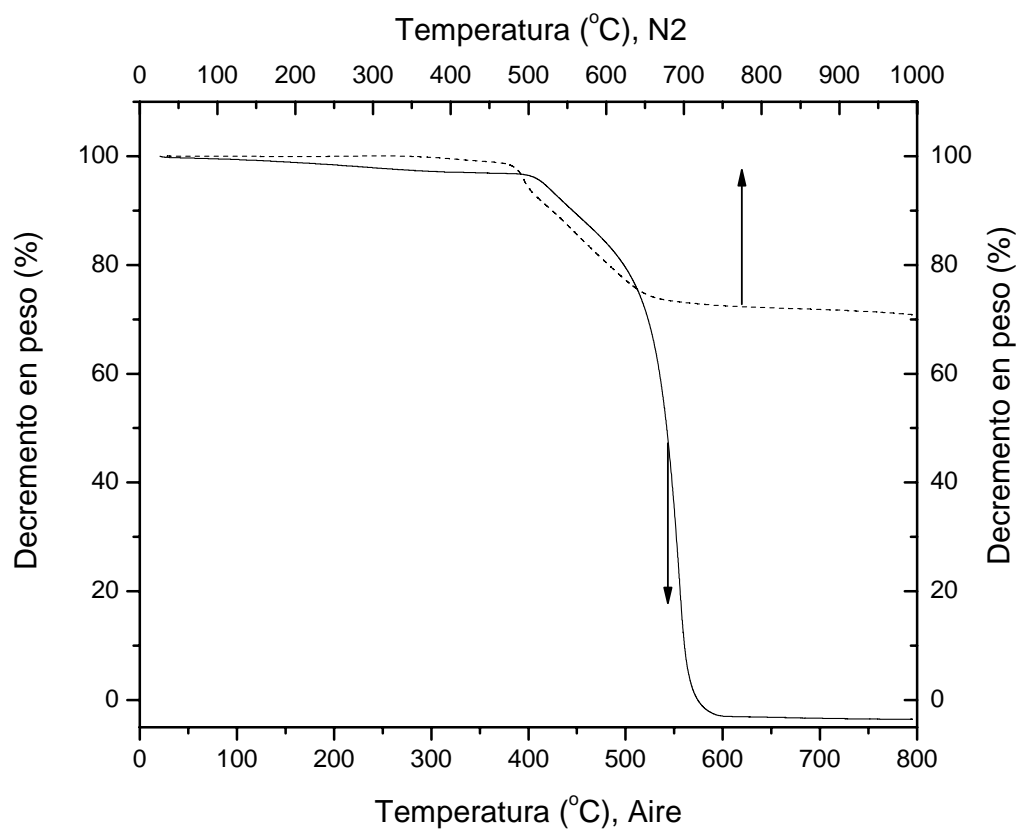


Figura 34. TGA en atmósfera de Aire (abajo) y N<sub>2</sub> (arriba) para **1c**

Los datos recopilados del análisis TGA demuestran que los polímeros **1a-1f** poseen una alta estabilidad térmica como puede observarse en las figuras 33 y 34 para los polímeros **1d** y **1c** respectivamente.

---

---

## CAPITULO 5 CONCLUSIONES

1.- Por primera vez se ha realizado con éxito la policondensación del 2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehído con diferentes compuestos aromáticos no activados, catalizada por el superácido trifluorometansulfónico (TFSA).

2.- Las reacciones de policondensación realizadas con el 2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehído y los diferentes compuestos aromáticos: bifenilo (**a**), fenileter (**b**), *p*-terfenilo (**c**), bis(4-fenoxifenil)metanona (**d**), 1,3-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona) (**e**) y 1,4-fenilenobis((4-fenoxifenil)metanona) (**f**) proceden a temperatura ambiente en una mezcla de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) con TFSA obteniéndose polímeros con un alto peso molecular en un intervalo de 30 min a 24 hr.

3.- De los productos provenientes de la reacción del 2,3,4,5,6-pentafluoroaldehído con bifenilo y fenileter se obtienen polímeros parcialmente entrecruzados, mientras que con los demás compuestos aromáticos se obtienen polímeros totalmente solubles.

4.- Los análisis de caracterización por RMN han mostrado que la reacción de formación del polímero **1c** (2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehído con *p*-terfenilo) es más selectiva. Los polímeros **1d-1e** son menos selectivos.

5.- Los análisis de GPC han determinado que estas reacciones pueden inducir la formación de polímeros con muy alto peso molecular. Por ejemplo, el polímero **1d** presenta un  $M_w = 391,400$  g/mol y un  $M_n = 187,300$  g/mol.

6.- Mediante los análisis térmicos se ha observado que los polímeros obtenidos poseen una  $T_g$  dentro de un intervalo de 160 °C. - 320 °C, lo que demuestra una alta termoestabilidad que se determina con los análisis de TGA.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. (a) V. John "Introduction to Engineering Materials", Third Edition, Macmillan Press, Ltd **1992**. , (b) D. Hollan "New Materials and their Applications", Proceeding of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on New Materials and their Applications held at the University of Warwick, 10-12 April **1990**, Galliard (printers) Ltd. , (c) D. W. Van Krevelen, "Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions", Elsevier, **1990**.
2. (a) W. F. Smith, "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales", Segunda edición MacGraw-Hill, **1993**, (b) J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, " Introduction to Materials Science", First edition, Editions Scientifics and Medicals Elsevier SAS, **2002**, (c) J. F. Shackelford, "Introduction to Materials Science for Engineers", Fifth Edition, Prentice-Hall Inc **2000**, (d) C. Camacho-Zuniga, F. A. Ruiz-Treviño ,M. G. Zolotukhin, L. F. del Castillo, J. Guzman, J. Chavez, G. Torres, N. G. Gileva, E. A. Sedova, "Gas transport properties of new aromatic cardo poly(aryl ether ketones)s", *Journal of Membrane Science* **2006**, 283, 393-398.
3. A. M. Diaz, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, O. Manero, G. Cedillo, V. M. Velasco, M. T. Guzman, D. Fritsch, A. F. Khalisov, "A Novel, One-Pot Synthesis of novel 3F, 5F, and 8F Aromatic Polimers", *Macromol, Rapid Commun*, **2007**, 28, 183-187.

4. E. Pretsch, P. Buhlmann and C. Affolter., "Structure Determination of Organic Compounds", First edition, Springer- Verlag Berlin Heidelberg, **2000**.
5. R. W. Baker, "Future Directions of Membrane Gas Separation Technology", *Ind. and Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 1393.
6. W. J. Koros, "Gas Separation Membranes: Needs for Combined Materials Science and Processing Approaches", *Macromol. Symp.* **2002**, 188, 13-22.
7. S. Saito, T. Ohwada, and K. Shudo, "Superacid-Catalized Reaction of Substituted Benzaldehydes with Benzene", *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8089-8093.
8. R. T. Morrison and R. N. Boyd, "Química Organica", Quinta edición, Addison-Wesley Iberoamericana **1990**.
9. A. López Lira, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, "Triflic-Acid-Mediated Polycondensation of Carbonyl Compounds with Aromatic Hydrocarbons- A Theoretical Study", *Macromol. Theory Simul.* **2007**, 16, 227-239.
10. M. G. Zolotukhin, L. Fomina, R. Salcedo, and L. E. Sansores, "Superelectrophiles in Polymer Chemistry. A Novel, One-Pot Synthesis of High-Tg, High-Temperature Polymers", *Macromolecules* **2004**, 37, 5140-5141.
11. Jerry March, "Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure", Third Edition, John Wiley and Sons, **1985**.

12. S. Saito, T. Ohwada, and K. Shudo,. "Friedel-Crafts- Type Reaction of Benzaldehyde with Benzene. Diprotonated Benzaldehyde as the Reactive Intermediate", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11081-11084.
13. K. Yu. Koltunov, S. Walspurger, and J. Sommer, "Superacid and H-zeolite Mediated Reactions of Benzaldehyde with aromatic compounds and cyclohexane. The Role of Mono-and Dicationic Intermediates", *Catal. Lett.* **2004**, 98, 89-94.
14. G. A. Olah and G. K. Surya Prakash, "Carbocation Chemistry", First edition, Hoboken, New Jersey, Wiley- Interscience, **2004**.
15. G. A. Olah, G. Rasul, C. York, and G. K. Surya Prakash , "Superacid-Catalyzed Condensation of Benzaldehyde with Benzene. Study of Protonated Benzaldehydes and the Role of Superelectrophilic Activation", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11211-11214.
16. M. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, and L. Khalilov, "Remarkable enhancement of Reactivity of Carbonyl Compounds for Polymerizations with non-activated Aromatic Hydrocarbons", *Chem. Commun.* **2004**, 16 1030-1031.
17. W. J Koros, Y.H. Ma and T. Shimidzu, "Terminology for membranes and membrane processes IUPAC Recommendations", *Pure and applied Chemistry.* **1996**, 68, 1479-1489.
18. T. Hatakeyama and F. X. Quinn, "Thermal Analysis: Fundamental and Applications to Polymer Science", First Edition, John Wiley and Sons **1995**.
19. <http://es.wikipedia.org>



# Apéndices

## Apéndice A

### Método de Purificación

#### A-1 Recristalización con carbón activado

##### Procedimiento:

Primero se realiza una prueba de solubilidad de la sustancia sólida a purificar. Una vez elegido el disolvente (ó mezcla de disolventes), y la cantidad de este a ocupar, se disuelve el compuesto a purificar en el disolvente seleccionado y se calienta a ebullición, se agrega carbón activado (y se deja agitando por 20 minutos aproximadamente, se calienta el disolvente utilizado en otro vaso de precipitado (50mL aprox.). Mientras tanto, se prepara el filtro sinterizado con una capa de celita y se calienta en la estufa, una vez caliente el filtro se prepara todo para filtrar con vacío (ver figura 35).

##### Equipo:

- a) Matraz de bola
- b) Pinzas
- c) Filtro Sinterizado
- d) Manguera conectada al vacío
- e) Celita
- f) Vaso de precipitado con la solución a purificar

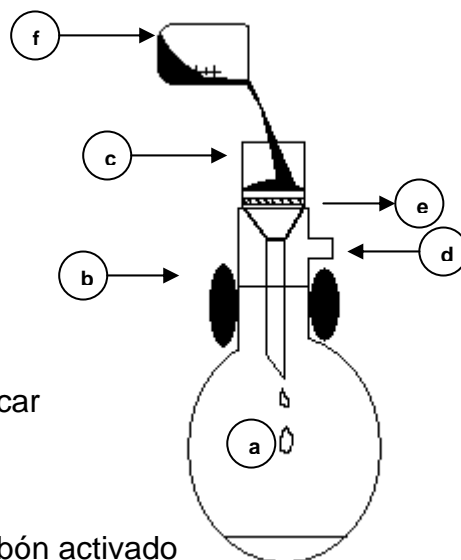


Figura 35. Filtrado utilizando carbón activado

Una vez que se tiene la solución transparente se reduce el volumen, se tapa y se cubre, así se deja sin mover por 24 horas para favorecer el crecimiento de cristales. Una vez obtenidos los cristales se filtran (filtro del número uno), se secan, se pesan y se guardan.

## A-2 Destilación a presión ambiente

### Equipo:

1. Parrilla con agitación
2. Matraz redondo de dos bocas
3. Cabeza de destilación
4. Termómetro
5. Refrigerante recto
6. Entrada de agua
7. Salida de agua
8. Codo de destilación
9. Matraz de bola

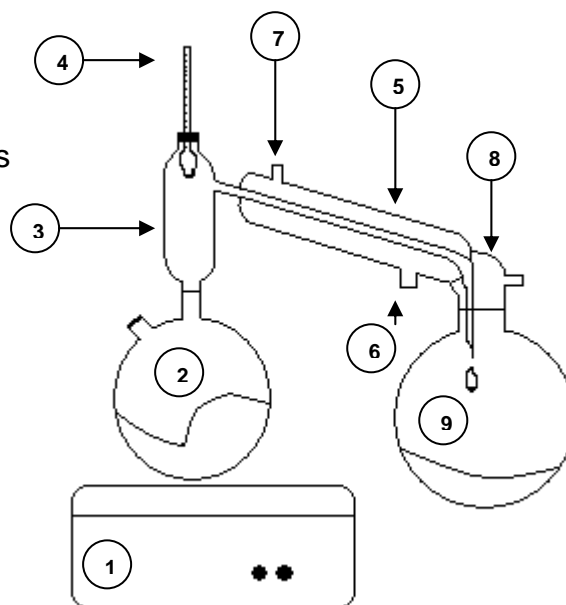


Figura 36. Destilación a presión ambiente.

### Procedimiento:

Primero se regula el flujo de agua en el refrigerante, posteriormente, se coloca el líquido a destilar en el matraz de (2) con ayuda de un embudo, se calienta con agitación y cubriendo (2) y (3) con papel aluminio para hacer más eficiente el calentamiento. Se recolecta una pequeña fracción en un matraz de bola pequeño que se coloca en (9), está es la cabeza de la destilación, se cambia (9) por un matraz de bola más grande y se recoge el destilado.

Cuando en (2) quedan aproximadamente 10 ó 20 mL se suspende el calentamiento, se quita el papel aluminio para que se enfríe paulatinamente manteniéndose la agitación. Finalmente una vez terminada la destilación se guarda en un frasco limpio lo recolectado en (9).

**A-3 Destilación a Presión Ambiente con Atmósfera Inerte.**

**Equipo:**

- |                               |                                   |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Parrilla con agitación     | 8. Salida de agua                 |
| 2. Matraz redondo de una boca | 9. Codo de destilación            |
| 3. Refrigerante de rosario    | 10. Matraz de bola                |
| 4. Reducción                  | 11. Mangueras                     |
| 5. Termómetro                 | 12. Pistilo para burbujear $N_2$  |
| 6. Refrigerante recto         | 13. Medidor de flujo de nitrógeno |
| 7. Entrada de agua            |                                   |

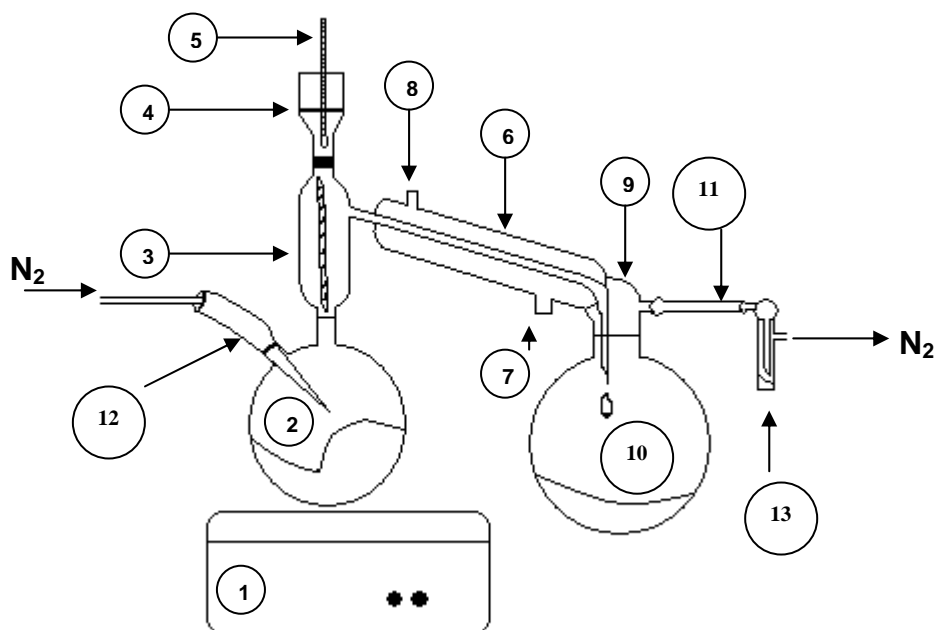


Figura 37. Destilación a presión ambiente con atmósfera inerte.

**Procedimiento:**

Se pasa primero un flujo de  $N_2$  por todo el sistema regulándose con ayuda de (13). Luego se regula el flujo de agua. Se pone el reactivo a destilar

en (2). Se pone a calentar con agitación cubriéndose con papel aluminio (2), (3), y (5) para hacer más eficiente el calentamiento.

Se recogen 10 mL (aproximadamente) de la cabeza del destilado en (10), cuando la temperatura es constante se cambia el matraz (10) para recoger el cuerpo de la destilación. Finalmente cuando en (2) quedan aproximadamente 10mL se suspende el calentamiento, se quita el papel aluminio, se continúa la agitación y el flujo de nitrógeno. Cuando se enfría el sistema, se desconecta el flujo de nitrógeno, se desmonta y se guarda el destilado.

#### A-4 Destilación con Vacío en Atmósfera Inerte.

##### Equipo:

- |  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. Parrilla de agitación                 | 8. Vaquita                  |
| 2. Matraz redondo de dos bocas           | 9. Matraz de bola (cabeza)  |
| 3. Pistilo para burbujear N <sub>2</sub> | 10. Matraz de bola (cuerpo) |
| 4. Refrigerante de rosario               | 11. Soporte                 |
| 5. Refrigerante recto                    | 12. Trampa fría             |
| 6. Entrada de agua                       | 13. Vaso Dejar              |
| 7. salida de agua                        | 14. Bomba de vacío          |
|  | 15. Mangueras               |

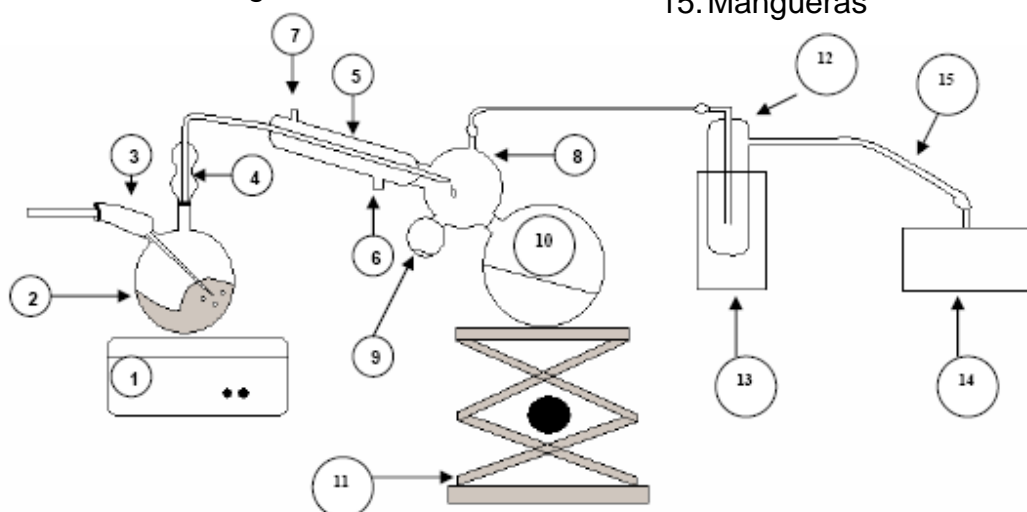


Figura 38. Destilación con vacío en atmósfera inerte.

**Procedimiento:**

Primero se coloca en (13) el  $N_2$  líquido para evitar que los vapores pasen a la bomba de vacío y se queden condensados en la trampa fría (12). Se regula el flujo de agua y se abre un poco el  $N_2$ , subsecuentemente se prende la bomba de vacío y se regula el flujo de  $N_2$ . El matraz redondo de dos bocas y el refrigerante de rosario se cubren con papel aluminio para hacer más eficiente el calentamiento y se comienza con el calentamiento.

Se colectan aproximadamente 10 mL en (9), entonces se gira (8) de tal manera que se colecte el cuerpo de la destilación en (10). Cuando quedan aproximadamente 10 mL en (2) se apaga el calentamiento y se quita el papel aluminio. Finalmente se desmonta el equipo guardando el destilado en un recipiente limpio y seco para utilizarlo posteriormente.

## Apéndice B

### Técnicas Analíticas

#### B-1 Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Principio:

El análisis infrarrojo es una técnica que es parte del área de estudio de la espectroscopía molecular y estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia.

Las ondas electromagnéticas cubren una amplia gama de frecuencias y longitudes de onda (desde  $10^7$  m hasta  $10^{-15}$  m) y por esta razón se dividen en diferentes regiones (llamadas regiones espectrales) entre las cuales se encuentra definido el I.R., como se esquematiza en la figura 39.

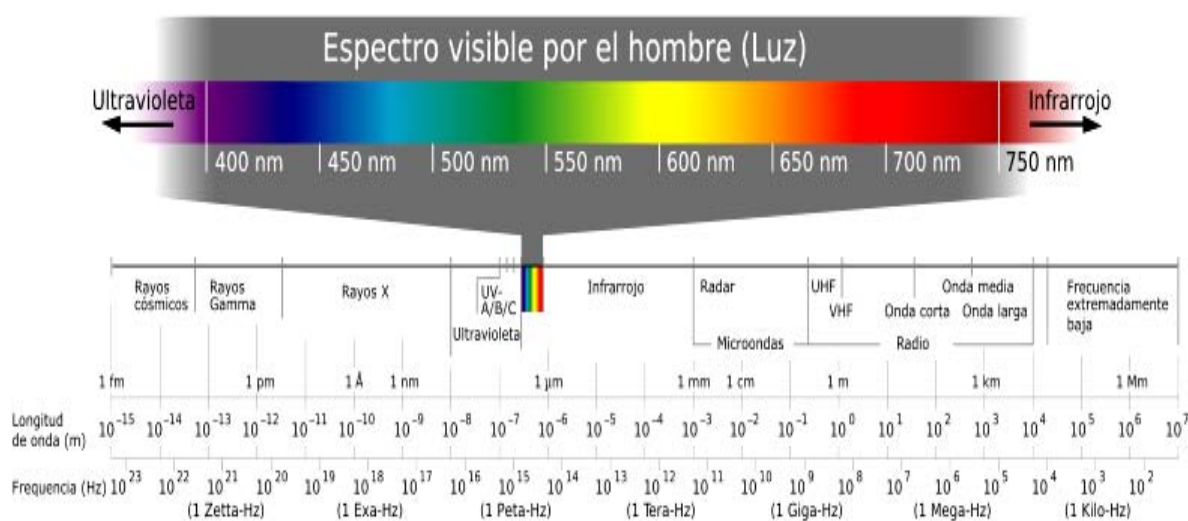


Figura 39. Regiones espectrales.

En una molécula se presentan tres tipos diferentes de niveles energéticos: electrónicos, vibracionales, rotacionales. La región infrarroja del espectro se subdivide en tres porciones denominadas: infrarrojo cercano, medio y lejano. La gran mayoría de las aplicaciones analíticas se basan en el empleo de una región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y 670  $\text{cm}^{-1}$ , entre las longitudes de onda de 2.5 y 1.5  $\mu\text{m}$  [19]. La Espectroscopia

Infrarroja está orientada a la determinación estructural de las moléculas, es decir a la determinación de los grupos funcionales presentes en una molécula que se desea analizar.

## **B-2 Espectroscopia de resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y $^{19}\text{F}$ (RMN).**

### **Principio:**

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear se basa en la absorción de energía de una frecuencia determinada (radiofrecuencias), por los cambios de orientación del spin nuclear, en presencia de un campo magnético fuerte. Esta interacción se ve influenciada por los núcleos vecinos por lo que esta técnica nos permite obtener información sobre la estructura y geometría de la molécula [4].

Cuando se aplica un campo magnético, los spines del núcleo tienden a orientarse en la misma dirección que el campo aplicado (estado de menor energía) ó bien opuestos al mismo (estados de mayor energía). A medida que la molécula encuentre una radiación incidente, se producirá la absorción de energía y uno de los spines se invertirá, es decir, su núcleo en el estado de energía inferior cambiará su orientación y pasara al estado de energía superior. La adsorción de esta energía es la señal que detecta el equipo de RMN.

El resultado de un espectro con muchas señales de absorción que reflejan diferencias en el ambiente de protones, dan una información increíblemente detallada acerca de la estructura molecular. Hay cuatro aspectos importantes que considerar en un espectro de RMN y son las siguientes.



- a) El número de señales que indica cuántos “tipos” de protones diferentes hay en una molécula.
- b) Las posiciones de las señales, que proporcionan información acerca del entorno electrónico de cada tipo de protón.
- c) Las intensidades de las señales, que indican cuantos protones de cada tipo hay.
- d) El desdoblamiento de una señal en varios picos, que da información sobre el entorno de un protón con respecto a otros protones cercanos.

Cuando la muestra se introduce dentro del equipo de RMN, esta se encuentra dentro de un campo magnético. Primero un generador de radiofrecuencia “pulsa” la muestra con una corta ráfaga de ondas de radio. Estas ondas son absorbidas y transmitidas desde la muestra hasta el receptor, que detecta la señal, esta información es transmitida a la computadora acoplada al equipo de RMN donde es traducida la información y decodificada para darnos finalmente el espectro de RMN.

## **B-3 Análisis Térmico**

### **B-3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Principio:

La Calorimetría Diferencial de barrido (**Differential Scanning Calorimetry**) es una técnica que se emplea para estudiar qué ocurre cuando un compuesto se calienta, es decir, estudia las transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea, de cristalización, de descomposición, de fusión, calor latente de cristalización y de fisión, pureza, etc.

La DSC es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia se mide como una función de la

temperatura. La muestra y la referencia se mantienen aproximadamente a la misma temperatura a través del experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC se diseña de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumente linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas del barrido.

El principio básico subyacente a esta técnica es cuando la muestra experimenta una transformación física equivalente a una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Para que fluya más o menos calor a la muestra dependerá de si el proceso es exotérmico ó endotérmico. Por ejemplo, en tanto que una muestra sólida funde se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Esto se debe a la absorción de calor de la muestra en tanto esta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones [18].

### **B-3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Principio:

El TGA es un método dinámico que registra continuamente el peso perdido de una muestra ( $W$ ) como función de la temperatura ( $T$ ) a una

velocidad constante, o como función del tiempo de calentamiento (t) a una temperatura constante.

Las mediciones se llevan a cabo bajo reflujo programado de un gas apropiado. El contenido porcentual de pérdida, G, se calcula con la siguiente ecuación (1).

$$G(\% \text{ pérdida}) = \frac{100 * D_m}{m_0} \dots\dots\dots(1)$$

en donde  $D_m$  es la pérdida de masa y  $m_0$  es el peso inicial de la muestra

En la química de polímeros la termogravimetría se emplea para estudiar la degradación térmica, estabilidad térmica, la determinación de humedad y la identificación de polímeros mediante el análisis de termogramas.

**B-4 Medición de la viscosidad Inherente**

Principio:

La viscosidad es la medida de la resistencia al flujo, es decir en el caso de los polímeros su viscosidad está dada como el resultado del movimiento entre los segmentos del polímero en estado líquido (ó en solución). Algunos factores que afectan la viscosidad son: la interacción entre las cadenas, las fuerzas intermoleculares, la presencia de aditivos y el entrecruzamiento de las cadenas.

La viscosidad inherente (llamada también índice de viscosidad relativo) está dada por la ecuación (2).

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \left[ \frac{T}{T_0} \right]}{C} \dots\dots\dots(2)$$

donde:

$T$ = tiempo de caída del disolvente

$T_s$ = tiempo de caída de la solución

$C$ = concentración de cada disolución (g/dL)

Equipo:

El equipo utilizado fue un viscosímetro tipo Ubbelohde como el que se muestra en la figura 40, en donde se debe medir con un cronometro la rapidez con que desciende el líquido de las marcas 1 a 2.

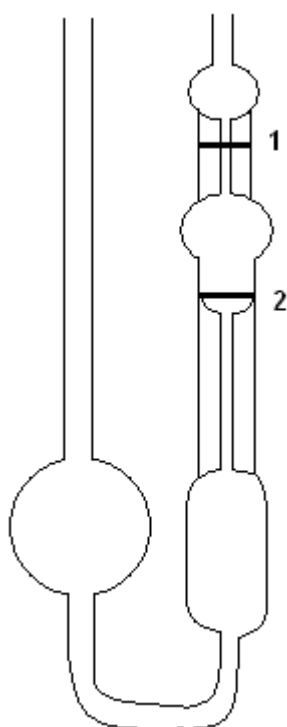
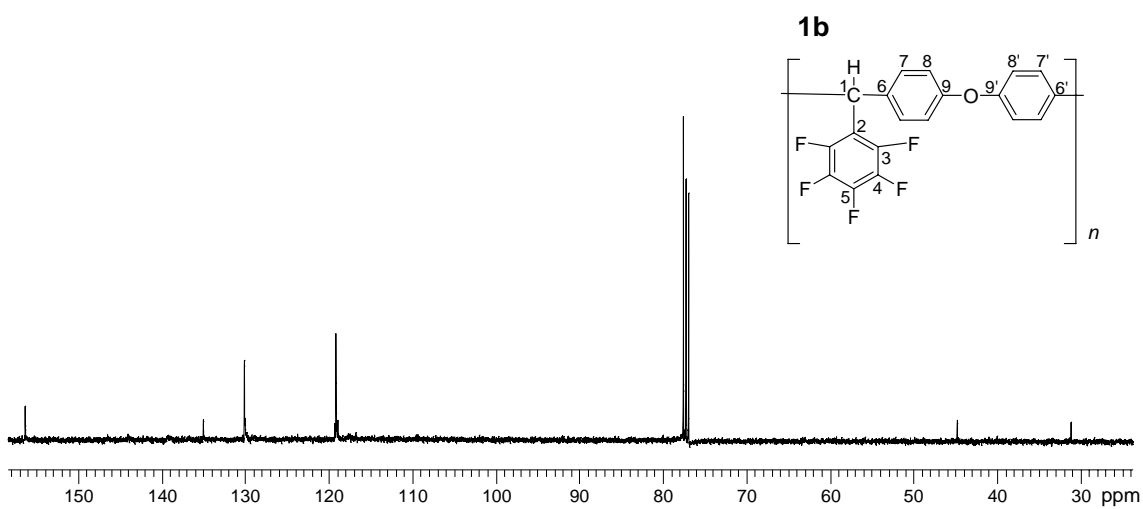
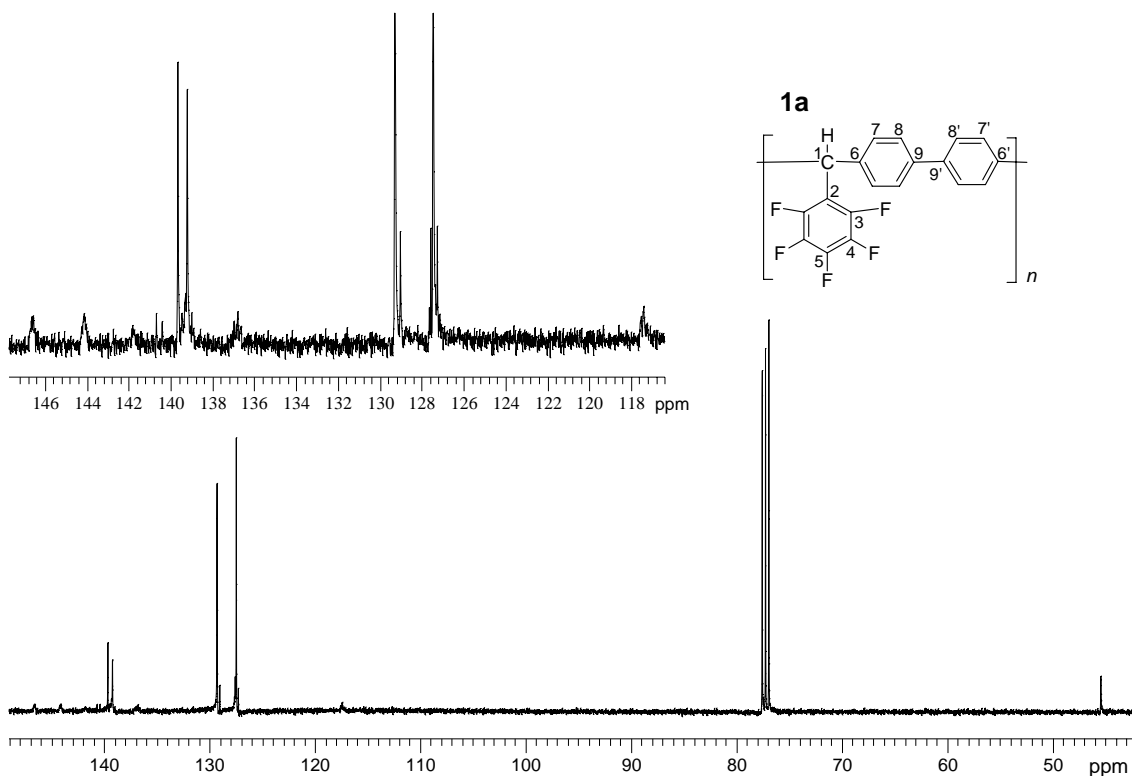


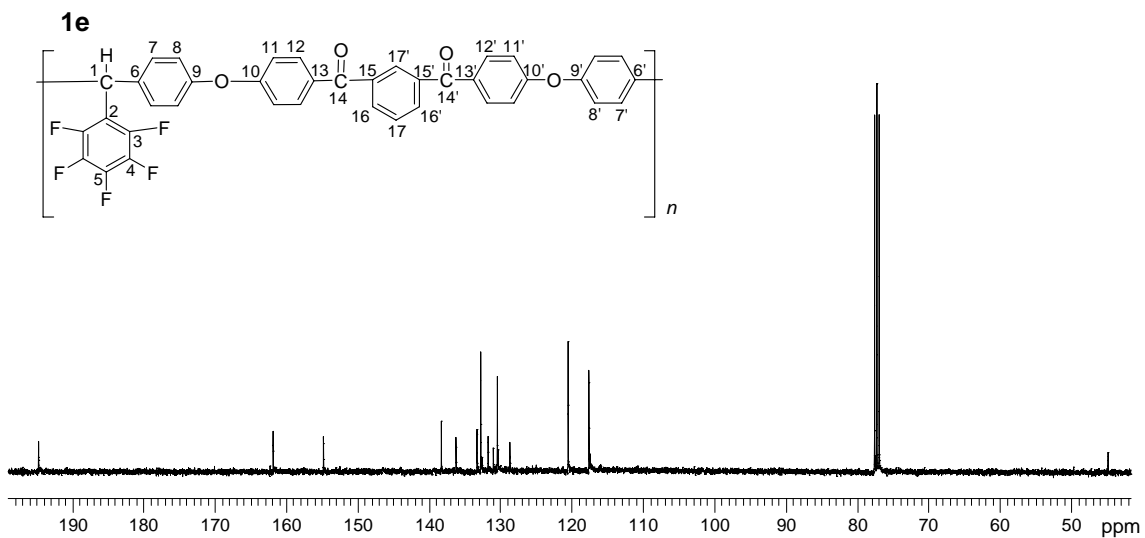
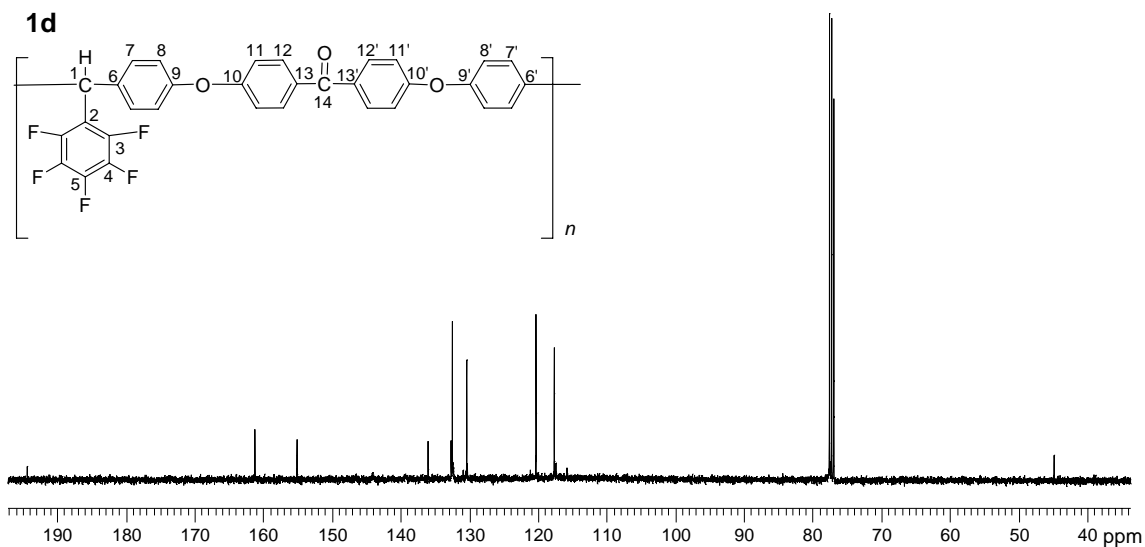
Figura 40. Viscosímetro tipo Ubbelohde

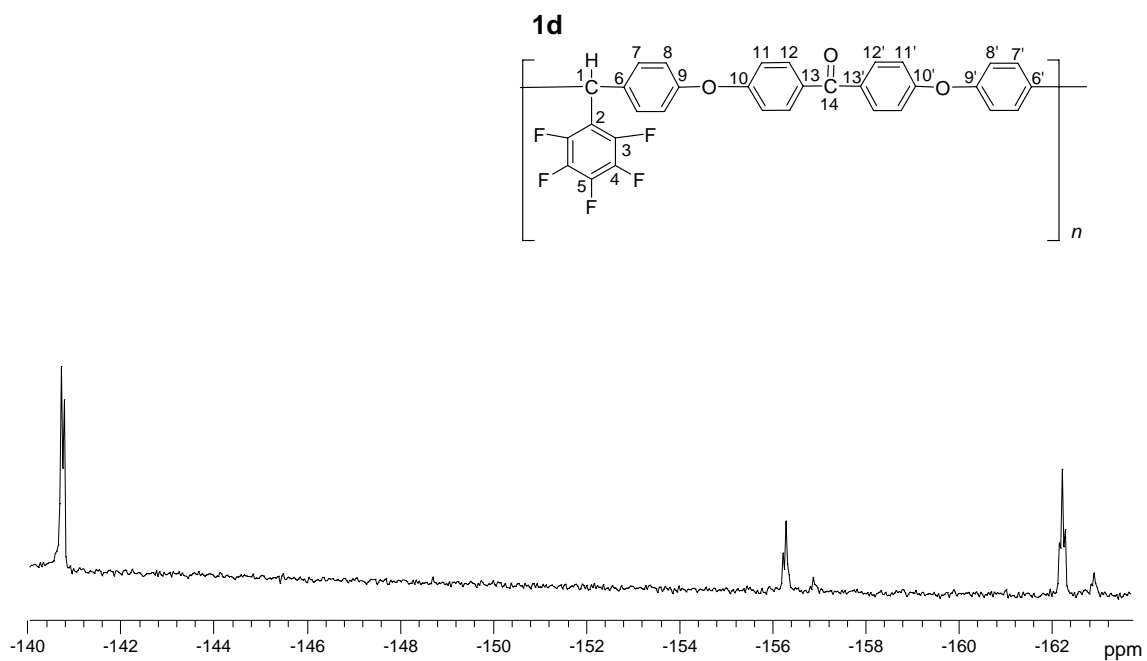
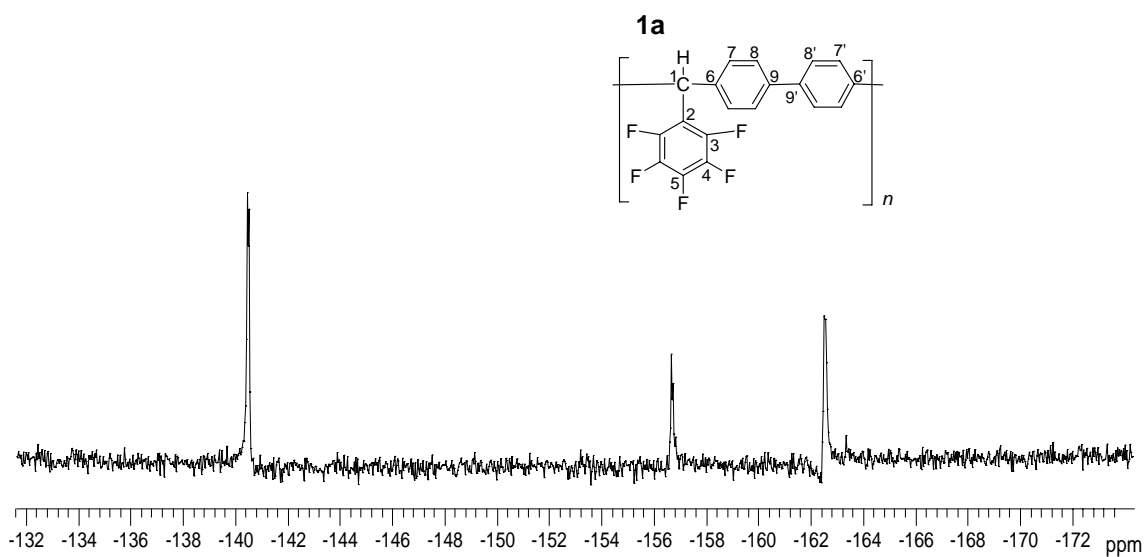
## Apéndice C

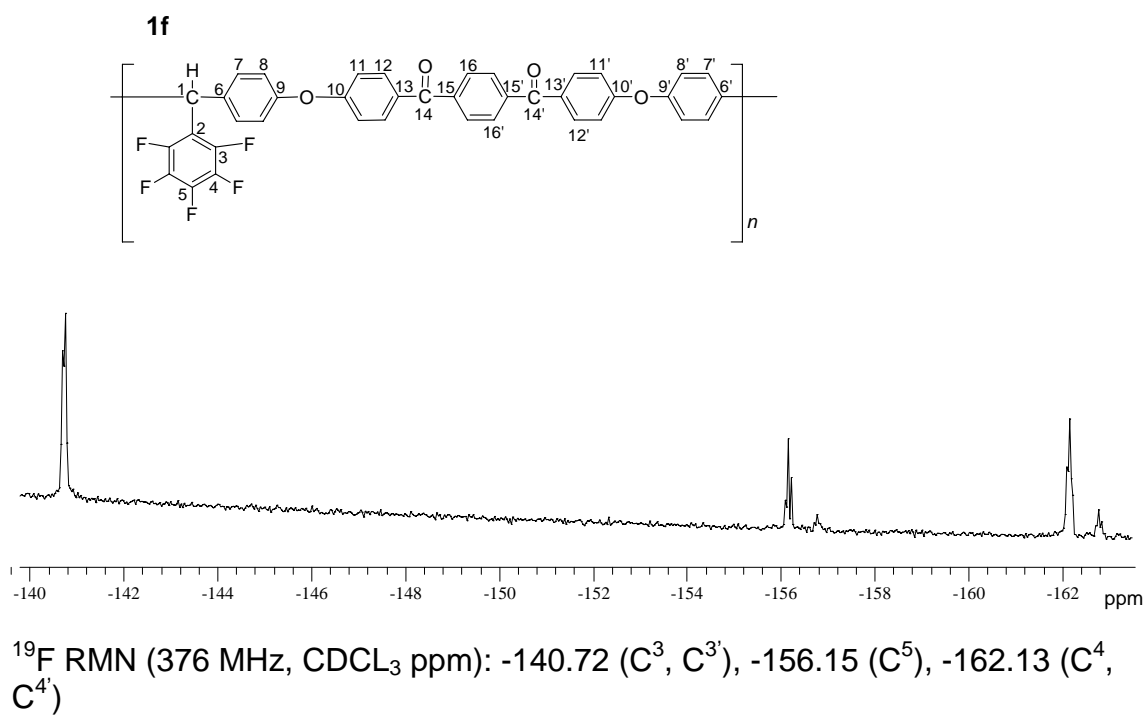
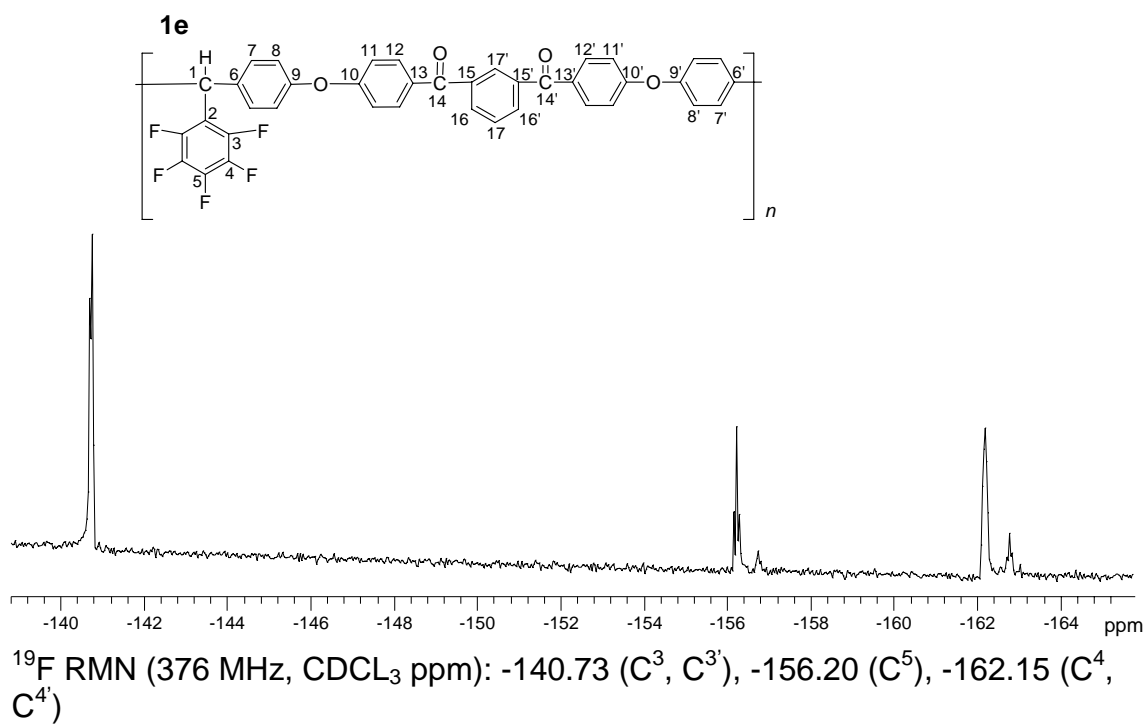
### Espectros de RMN de los Polímeros

#### C-1 Espectros de RMN $^{13}\text{C}$





C-2 ESPECTROS DE RMN  $^{19}\text{F}$ 

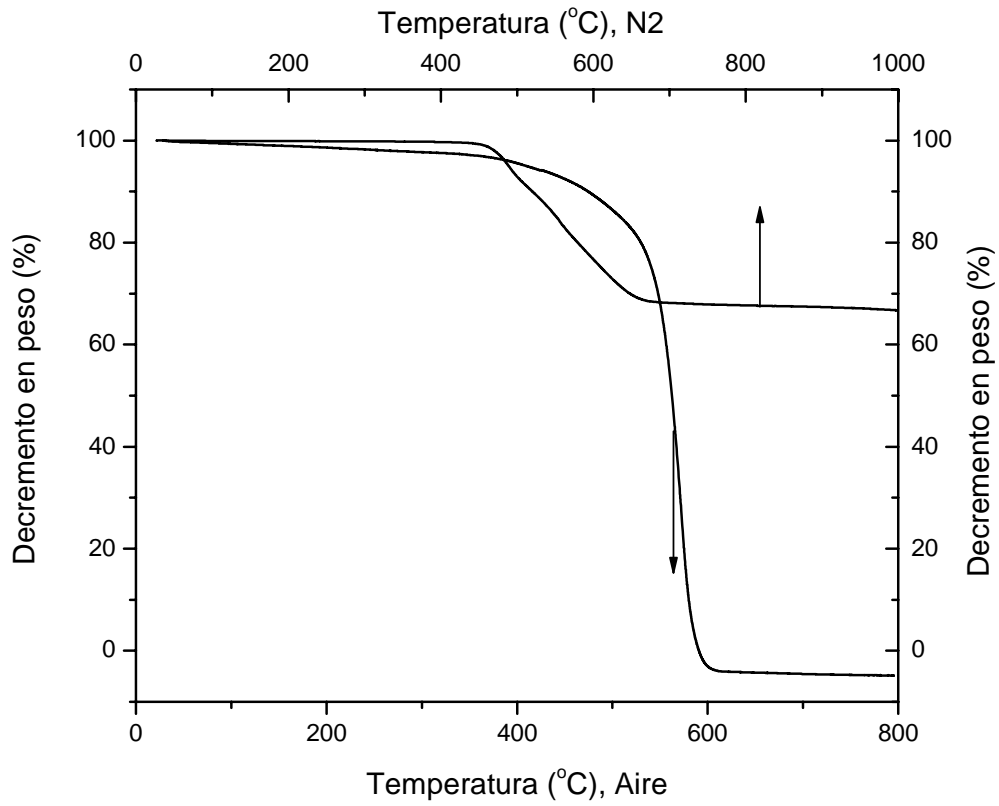




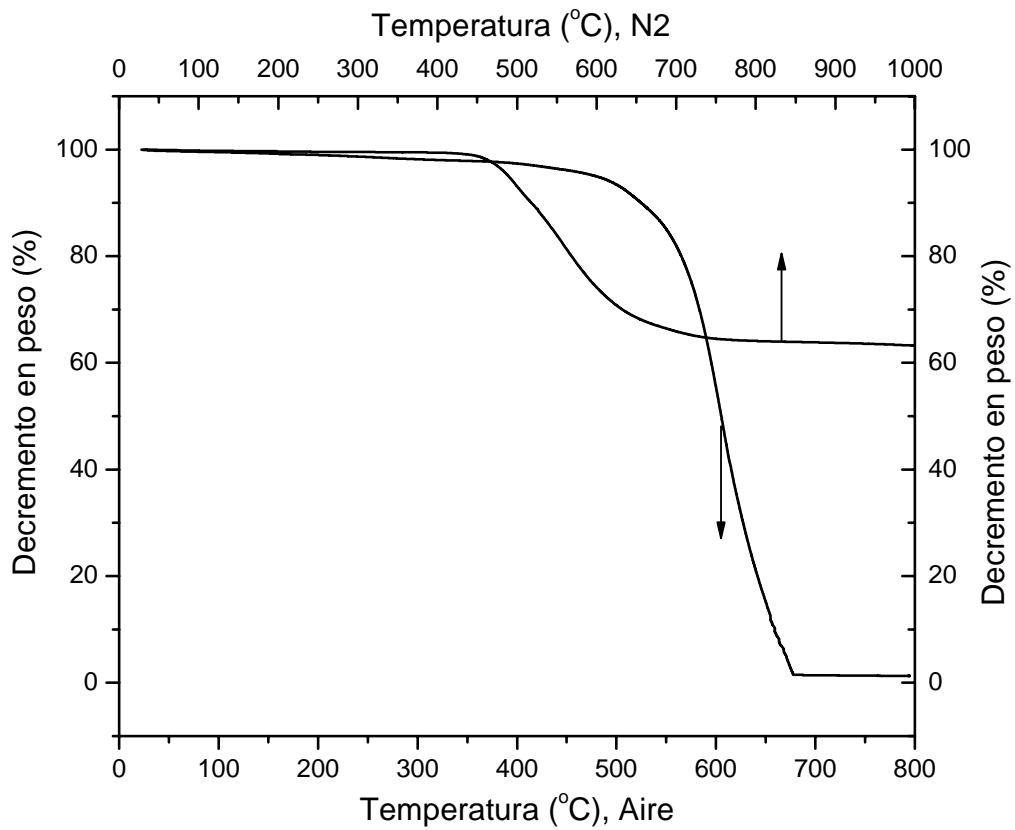
## Apéndice D

### TGA de los Polímeros

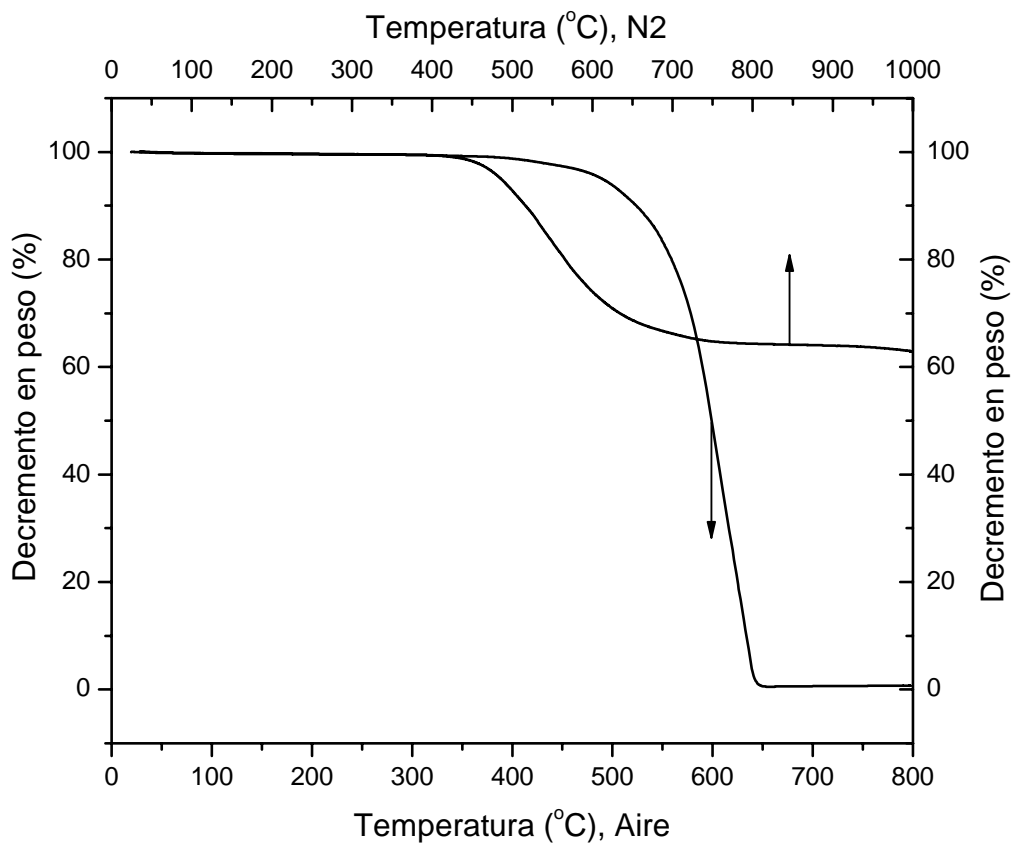
#### D-1 TGA para 1a en Aire y N2



#### D-2 TGA para 1e en Aire y N2



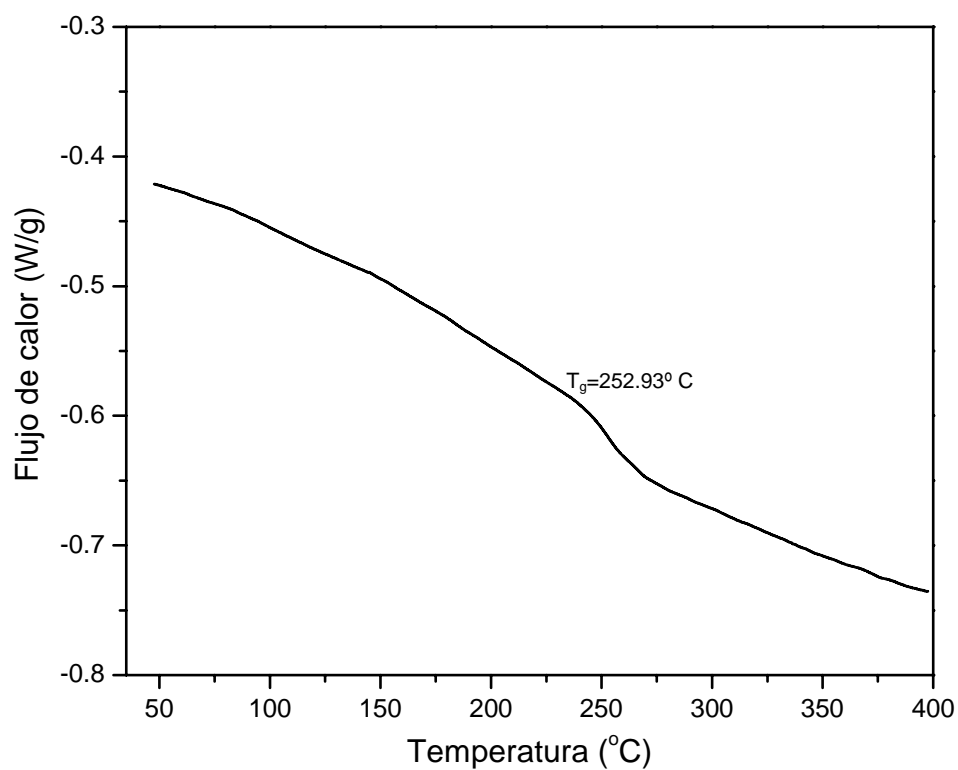
D-3 TGA para 1f en Aire y N2



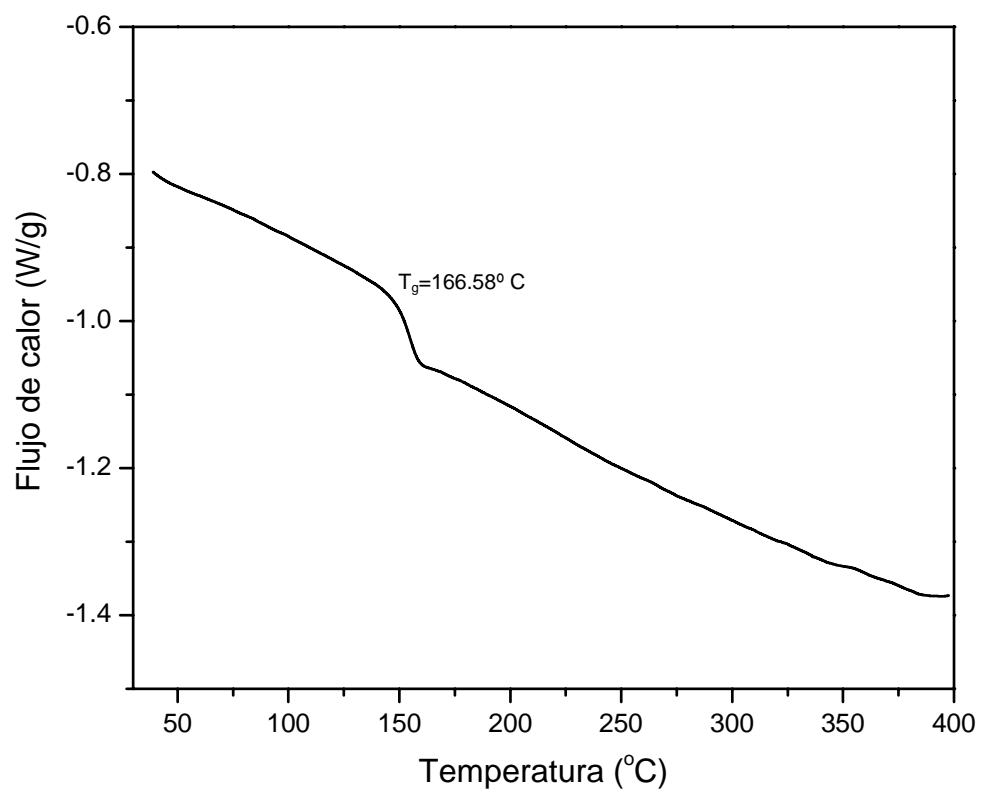
## Apéndice E

### DSC de los Polímeros

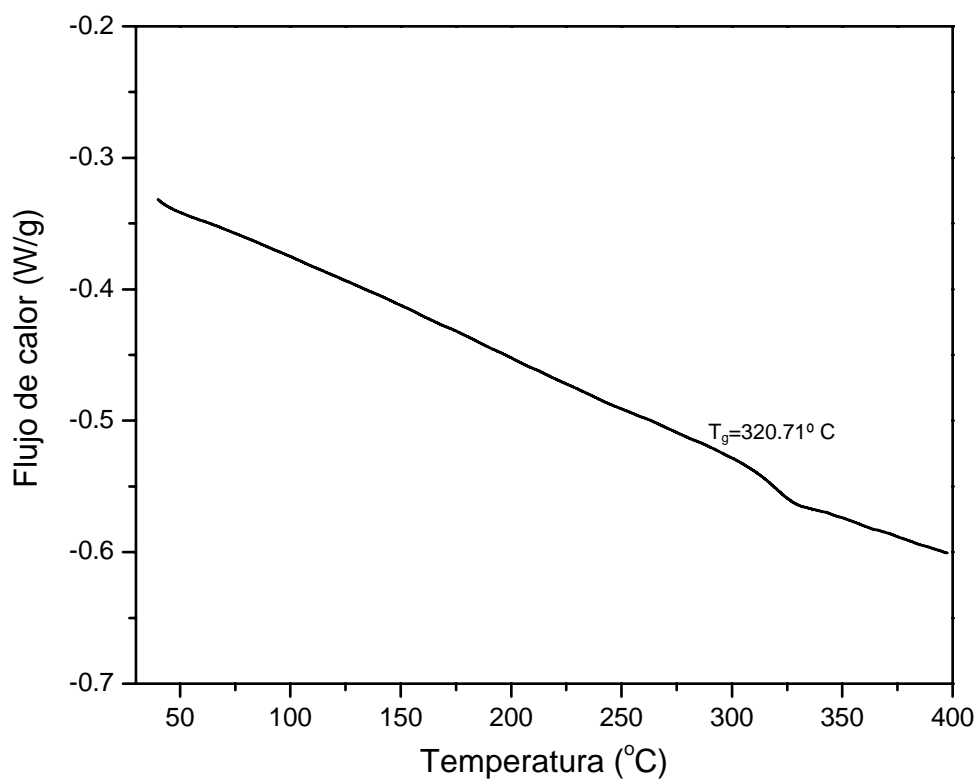
#### E-1 DSC para 1a



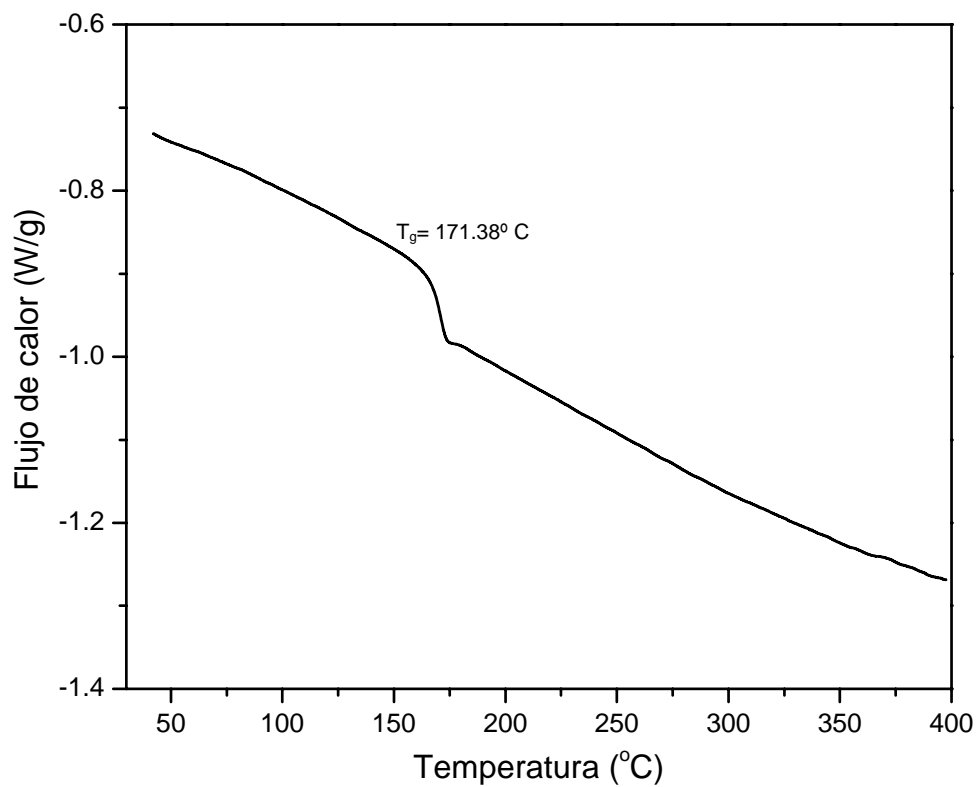
#### E-2 DSC para 1b



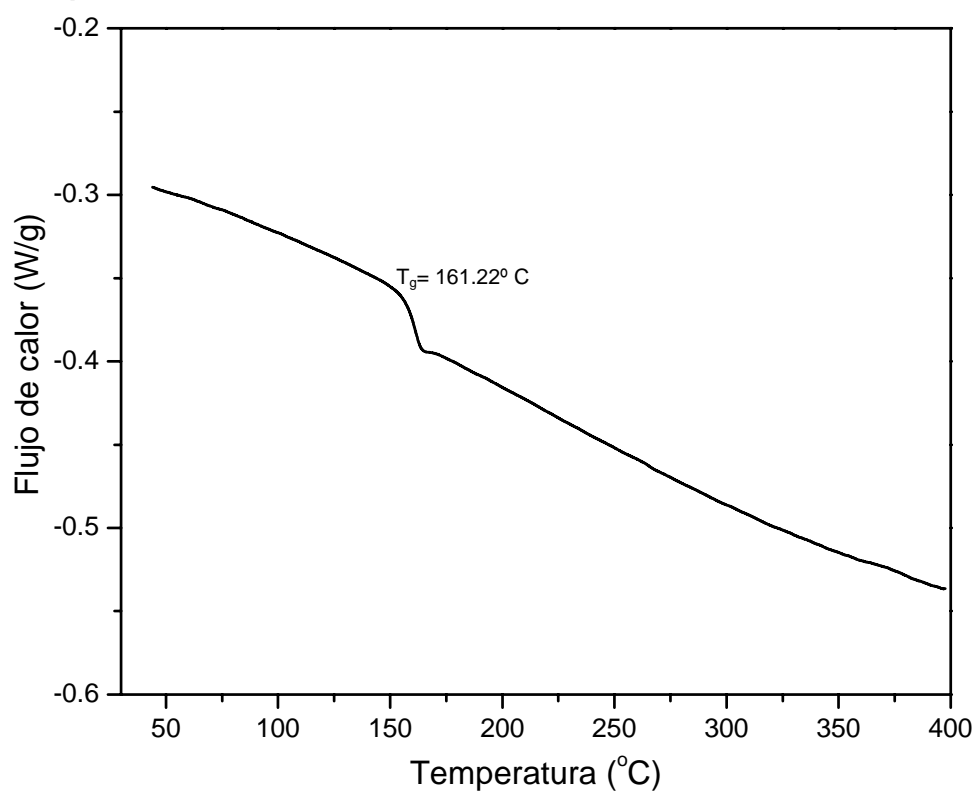
E-3 DSC para 1c



E-4 DSC para 1d



## E-5 DSC para 1e



## E-6 DSC para 1f

