



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE
NUEVOS POLÍMEROS BASADOS EN
LA ISATINA Y SUS DERIVADOS”**

T E S I S

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

Q. MARÍA DEL CARMEN GUTIÉRREZ HERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL: DR. MIKHAIL ZOLOTUKHIN

México, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Manuel Salmón Salazar

Secretario: Dr. Ronan Le Lagadec

Primer Vocal: Dr. Vladimir Basiuk

Segundo Vocal: Dra. Elena Golovataya

Tercer Vocal: Dr. Mikhail Zolotukhin

Sitio donde se realizó la tesis:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Departamento de Síntesis de Polímeros

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Del. Coyoacán, México, D.F.

Agradecimientos

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por todo su apoyo, guía y amistad brindada durante la realización de este proyecto.

A mi comité tutor: Dra. Ma. Del Pilar Carreón C. y Dr. Serguei Fomine por su apoyo y comentarios a lo largo de este trabajo.

A mi jurado de tesis: Dra. Elena Golovataya, Dr. Manuel Salmón, Dr. Ronan Le Lagadec y Dr. Vladimir Basiuk por las observaciones hechas en la revisión del presente trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada durante la realización de la tesis.

Al Q. I. Gerardo Cedillo Valverde por los análisis de RMN, al Q. Esteban Fregoso y Q. Miguel Ángel Canseco por las determinaciones de DSC y TGA y al M en C. Salvador López por su colaboración en la realización de los estudios de GPC.

Al M. en C. Jorge Cárdenas, las técnicas de RMN, M. en C. Isabel Chávez y M. en C. Nieves Zavala del Instituto de Química por facilitar los espectros de RMN.

Al Dr. Alberto Ruiz Treviño y al M. en C. Humberto Ríos de la Universidad Iberoamericana por su ayuda en las mediciones de permeabilidad y densidad.

A mis queridos amigos que me han apoyado en tantas formas a lo largo de estos años: Bere, Tere, Adri, Alfredo, Edna, Sonia, Fernanda, Alejandro, Sergio, Viris y Luis.

Al chico que me ha robado el corazón y que amo con toda mi alma... José Huerta Cantorán... gracias por todo tu apoyo, paciencia, comprensión y sobre todo por amarme como sólo él sabe hacerlo. Sin ti mi vida no tendría sentido...¡¡Te amo!!

Sobre todo a mi querida familia: mis abuelitos Juan Hernández Cardel y Francisca Morales, mi mami María del Carmen Hernández Morales y mis hermanitos José Francisco y José David porque cada uno de mis logros son gracias a todo el apoyo, paciencia y cariño que me dan...mejor familia no pude haber tenido...

¡¡¡Los quiero con todo mi corazón y con todo mi ser!!!

“Nunca te detengas”

La piel se arruga, el pelo se vuelve blanco,
los días se convierten en años...
Pero lo importante no cambia; tu fuerza y tu convicción no tienen edad.
Tu espíritu es el plumero para cualquier tela de araña.
Detrás de cada línea de llegada, hay una de partida.
Detrás de cada logro, hay otro desafío.
Mientras estés vivo, siéntete vivo.
Si extrañas lo que hacías vuelve a hacerlo.
No vivas de fotos amarillas...
Sigue aunque todos esperen que abandones.
No dejes que se oxide el hierro que hay en ti.
Haz que en vez de lástima, te tengan respeto.
Cuando por los años no puedas correr, trota.
Cuando no puedas trotar, camina.
Cuando no puedas caminar, usa el bastón.
¡Pero nunca te detengas!

Madre Teresa de Calcuta

¿Por qué mirar el suelo cuando pueden mirarse las estrellas y soñar con alcanzar alguna de ellas? M.C.G.H.

	página
Abreviaturas empleadas	i
Artículos Publicados	iii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Panorama Actual	2
1.2 Isatina y sus derivados	3
1.2.1 Síntesis de la isatina	4
1.2.1.1 Tautomerismo en la isatina	6
1.2.2 Reacciones de la isatina y sus derivados	7
1.2.2.1 Reacciones que involucran la participación de los carbonilos	7
1.2.2.2 Reacciones que involucran la participación del enlace N-H	11
1.2.2.3 Reacciones que involucran la participación del anillo aromático	15
1.3 Polímeros con base en la isatina o sus derivados	18
1.3.1 Polímeros a partir de derivados de la isatina	18
1.3.2 Reacciones de hidroxialquilación superelectrofílica	20
1.4 Tarea actual	22
1.5 Objetivos	25
1.5.1 Objetivo Principal	25
1.5.2 Objetivos Particulares	25

	página
CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
2.1 Purificación de monómeros	30
2.2 Síntesis de monómeros	31
2.2.1 <i>N</i> -arilación de la isatina	31
2.2.1.1 Síntesis de la 1-(3-(trifluorometil)fenil)isatina	32
2.2.2 <i>N</i> -acilación de la isatina	33
2.2.2.1 Síntesis de la 1-acetilisatina	34
2.3 Síntesis de Polímeros	35
2.4 Modificación química de polímeros	41
2.5 Estudio de la reacción de la isatina con el bifenilo	42
2.5.1 Influencia de la concentración del monómero	42
2.5.2 Influencia de la acidez del medio de reacción	42
2.5.3 Influencia de la temperatura	43
2.5.4 Influencia del tiempo de reacción	43
2.6 Técnicas de Análisis	43
2.6.1 Prueba de solubilidad de polímeros	43
2.6.2 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier	43
2.6.3 Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C	44

	página
2.6.4 Análisis térmico	44
2.6.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	44
2.6.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	44
2.6.5 Determinación de la densidad	45
2.6.6 Medida del volumen libre	45
2.6.7 Medida de la viscosidad inherente	45
2.6.8 Pesos moleculares	46
2.6.9 Estudios sobre óptica no lineal	46
2.6.10 Estudios de la aplicación de los polímeros como OLEDs	47
2.6.11 Medición de las propiedades de transporte	47
CAPÍTULO 3: DISCUSIÓN DE RESULTADOS	48
3.1 Síntesis y caracterización de monómeros derivados de la isatina	49
3.1.1 <i>N</i> -arilación de la isatina	49
3.1.2 <i>N</i> -acilación de la isatina	51
3.2 Estudio de la reacción de la isatina con el bifenilo	53
3.2.1 Influencia de la acidez del medio de reacción	55
3.2.2 Influencia de la concentración del monómero	57
3.2.3 Influencia de la temperatura	60

	página
3.2.4 Influencia del tiempo de reacción	60
3.2.5 Reacciones de la isatina y sus derivados con bifenilo	61
3.2.6 Mecanismo de Reacción	67
3.3 Síntesis de nuevos polímeros con hidrocarburos aromáticos	71
3.3.1 Policondensación con <i>p</i> -terfenilo	71
3.3.2 Policondensación con familia de fluoreno	74
3.3.3 Policondensación con 2,2'-bifenol y 1,1'-bi-2-naftol	77
3.3.4 Policondensación con diferentes éteres	80
3.3.5 Policondensación con compuestos poliaromáticos	84
3.3.6 Policondensación con heteroátomos en su estructura	86
3.4 Modificación química de polímeros	88
3.4.1 Síntesis de monómeros	89
3.4.2 Modificación química “in-situ”	90
3.4.3 Modificación química “post-funcionalización”	92
3.5 Propiedades de los polímeros sintetizados	95
3.5.1 Solubilidad	95
3.5.2 Determinación del peso molecular	100
3.5.3 Formación de películas	101

	página
3.5.4 Análisis térmicos de polímeros (DSC, TGA)	101
CAPITULO 4: APLICACIONES DE POLÍMEROS SINTETIZADOS	106
4.1 Estudios sobre óptica no lineal	107
4.2 Estudios de la aplicación de los polímeros como OLEDs	109
4.3 Estudios de las propiedades de transporte	114
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	121
BIBLIOGRAFÍA	125
APÉNDICES	132
Apéndice A: Métodos de purificación	133
A-1 Recristalización con carbón activado	133
A-2 Destilación a presión ambiente	134
A-3 Destilación a presión ambiente con atmósfera inerte	135
A-4 Destilación a vacío con atmósfera inerte	136
Apéndice B: Técnicas analíticas	137
B-1 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier	137
B-2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C	138
B-3 Análisis térmico	140
B-4 Determinación de la densidad	143
B-5 Medición del volumen libre	144

Índice

	página
B-6 Medición de la viscosidad inherente	145
Apéndice C: Espectros de Infrarrojo	147
Apéndice D: Espectros de Resonancia Magnética Nuclear	170
Apéndice E: Análisis Térmicos	192

Abreviaturas empleadas

α_{ij}	Selectividad para cada par ij de gases
ATR	Reflección total atenuada (Attenuated Total Reflection)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
COSY	Espectroscopia de correlación H-H (H-H Correlation Spectroscopy)
DCAA	Ácido dicloroacético (dichloroacetic acid)
DMF	Dimetilformamida
DMSO-d_6	Dimetilsulfóxido deuterado
dn/dc	Incremento en el índice de refracción con respecto a la concentración
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry)
EA	Afinidad electrónica (electronic affinity)
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier
FFV	Fracción de volumen libre (Fractional Free Volume)
G_a	Energía libre de Gibbs de activación
GPC	Cromatografía de permeación en gel (Gel Permeation Chromatography)
HMBC	Correlación de enlace múltiple heteronuclear (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)
HMQC	Coherencia múltiple cuántica heteronuclear (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence)
IP	Potencial de ionización (Ionization Potential)
MALLS	Dispersión multiangular de luz láser (Multiangle Laser Light Scattering)
MSA	Ácido metanosulfónico (Methanesulfonic acid)
η_{inh}	Viscosidad inherente

NMP	1-metil-2-pirrolidona
OLED	Diodo emisor de luz orgánico (Organic Light Emitting Diode)
ppm	Partes por millón
R.E. 8%	Reactivo de Eaton al 8%
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño (Size-Exclusion Chromatography)
T	Temperatura
TCE	Tetracloroetano
TFA	Ácido trifluoroacético (Trifluoroacetic Acid)
TFSA	Ácido trifluorometano sulfónico o ácido tríflico (Trifluoromethanesulfonic Acid)
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)
THF	Tetrahidrofurano
THG	Armónico de tercera generación (Third-Harmonic Generation)
V_f	Volumen libre
V_w	Volumen específico de van der Waals
X⁽³⁾	Armónico de tercera generación

Artículos publicados

A continuación se enlistan los artículos publicados durante la presente tesis en orden cronológico:

1. M. G. Zolotukhin, **M. C. G. Hernández**, A. M. Lopez, L. Fomina, G. Cedillo, A. Nogales, T. Ezquerra, D. Rueda, H. M. Colquhoun, K. M. Fromm, A. Ruiz-Treviño, M. Ree. **“Film-Forming Polymers Containing in the Main-Chain Dibenzo-Crown Ethers with Aliphatic (C₁₀-C₁₆), Aliphatic-Aromatic, or Oxyindole Spacers”**, *Macromolecules*, 2006, V. 39, N.14, 4696-4703
2. A. Nogales, D. R. Rueda, A. Sanz, M. C. Garcia -Gutierrez, T. A. Ezquerra, M. G. Zolotukhin, **M. C. G. Hernández**, S. Fomine, H. M. Colquhoun. **“Characterization of the layered structure in main chain dibenzo-18-crown-6 ether polymers by simultaneous WAXS/ MAXS-SAXS/DSC measurements”**, *Macromolecules*, 2007, V. 40,N 9, 3355-3360.
3. M. G. Zolotukhin, S. Fomine, L. M. Lazo, **M. C. G. Hernández**, M.T. Guzmán-Gutiérrez. A. Ruiz-Trevino, D. Fritsch, D. Cuellas Cuellas, J. M. Fernandez-G. **“A Novel Approach to the Synthesis of High Performance and Functional Polymers”**. *High Performance Polymers*, 2007, V.19, N5, 638-648.
4. D. R. Nieto, S. Fomine, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, **M. C. G. Hernández**. **“Superelectrophilic Activation of N-Substituted Isatins: Implications for Polymer Synthesis, a Theoretical Study”**. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2009, V. 18, 138-144.
5. **M. Carmen G. Hernández**, Mikhail G. Zolotukhin, Jose Luis Maldonado, Nina Rehmann, Klaus Meerholz, Simon King, Andrew P. Monkman, Nils Fröhlich, Christof J. Kudla, Ullrich Scherf. **“A High Molecular Weight Aromatic PhOLED Matrix Polymer Obtained by Metal-Free, Superacid-Catalyzed Polyhydroxyalkylation”**. *Macromolecules*, 2009, V. 42 (23), 9225-9230.
6. Ramos-Ortíz, Jose-Luis Maldonado, **M. C. G. Hernández**, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, N. Fröhlich, U. Scherf, F. Galbrecht, E. Preis. **“Synthesis, characterization and third order nonlinear optical properties of novel fluorene monomers and their cross-conjugated polymers”**. *Polymer Journal*, aceptado.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Panorama actual

Podemos decir que a través de la historia de la interacción del ser humano con diferentes materiales, la era en la que nos encontramos bien podría llamarse la “Era de los Polímeros”; ya que éstos han revolucionado la tecnología del mundo actual, que unido a la capacidad de los científicos para diseñar y producir las macromoléculas, se ha logrado en los últimos 60 años un alud de nuevos productos con cualidades que nunca podrían lograrse con los materiales antes existentes. Sólo basta hacer notar cómo casi todos los aspectos de la vida contemporánea reflejan este avance científico que se inició en el siglo pasado al observar materiales poliméricos por doquier.

Sin embargo los nuevos avances tecnológicos piden más, nuevos y mejores polímeros con nuevas y mejores propiedades ya que la política mundial actual va dirigida hacia la realización de lo que se ha dado por llamar “Química Verde”; es por ello que de acuerdo a la *American Chemical Society*: "Los químicos tienen como responsabilidad profesional servir al interés público, al bienestar y al avance del conocimiento científico, preocuparse de la salud y el bienestar de sus compañeros, consumidores y la comunidad, comprender y anticiparse a las consecuencias medioambientales de su trabajo, evitar la contaminación y de proteger el ambiente".

Debido a lo arriba mencionado debe de considerarse que no sólo los monómeros utilizados en las reacciones sino que también los productos residuales de la polimerización sean lo menos tóxicos al ambiente y a la salud del ser humano.

Lo anterior impone nuevos retos en la síntesis y procesamiento de los polímeros por el bien del planeta y de la humanidad, es por ello que puede decirse que la investigación en la rama de la ciencia de los polímeros es de vital importancia en la actualidad todo ello aunado a que es importante recordar que la tecnología moderna depende del desarrollo de nuevos y mejores materiales funcionales.

Empero, es importante que la investigación pase del plano de laboratorio al de la vida diaria y es por eso que hay que tomar en cuenta que un material podrá ser fácilmente comercializable si presenta ciertas características como: sus reacciones

ofrecen altos rendimientos, la materia prima se obtiene fácilmente, las reacciones pueden realizarse en un solo paso, los productos secundarios son fáciles de eliminar, además de que el polímero resultante debe tener propiedades que vuelvan al polímero útil para el ser humano.

Un monómero que cumple con las características antes mencionadas al polimerizarse es la isatina. Cabe mencionar que a pesar de que la isatina es una sustancia con una reactividad impresionante, y cuyas múltiples reacciones han sido descritas [1, 2, 3], casi no ha sido utilizada para la síntesis de polímeros.

Recientemente se ha investigado la utilización de la isatina para la preparación de polímeros tipo poliarilenoxaindoles, en un solo paso, utilizando superácidos como catalizadores [4,5]- Durante la realización de esta tesis, se publicó un nuevo método de obtención de polímeros tipo hiperramificado a partir de la isatina [6], que demuestra que no se ha explotado del todo su capacidad de síntesis como monómero y que esta sustancia debe seguir estudiándose. A continuación mencionaremos los principales datos sobre la isatina y su reactividad.

1.2 La isatina y sus derivados

La isatina (fig. 1B) es conocida como: 1-H-indol-2,3-diona; 2,3-indolindiona; 2,3-dihidroindol-2,3-diona, fue sintetizada por primera vez en 1841 por Erdmann y Laurent [7, 8] como producto de la oxidación del índigo por la acción del ácido nítrico, o utilizando la mezcla de los ácidos nítrico y crómico (fig. 1)

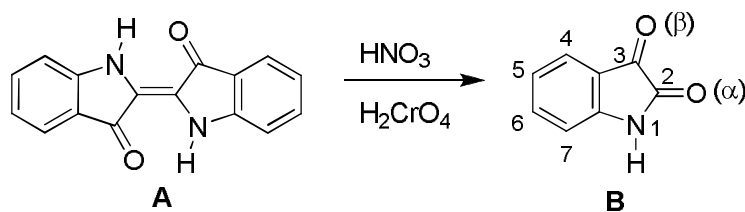


Figura 1. Reacción de obtención de la isatina.

La isatina es un polvo de color naranja que puede formar cristales en soluciones de metanol, etanol, isopropanol, anhídrido acético y benceno. Su punto de fusión es de

200-201 °C, es soluble en HCl y H₂SO₄ concentrados así como en soluciones de NaOH ó KOH.

La isatina, como las 1-arilisatinas, sufre hidrólisis en soluciones alcalinas formando isatinatos. En la figura 2 se describe la consecuencia del pH en la disolución de isatina: a pH < 3 la isatina es la especie predominante mientras que a pH > 6 el isatinato es el de mayor proporción [2].

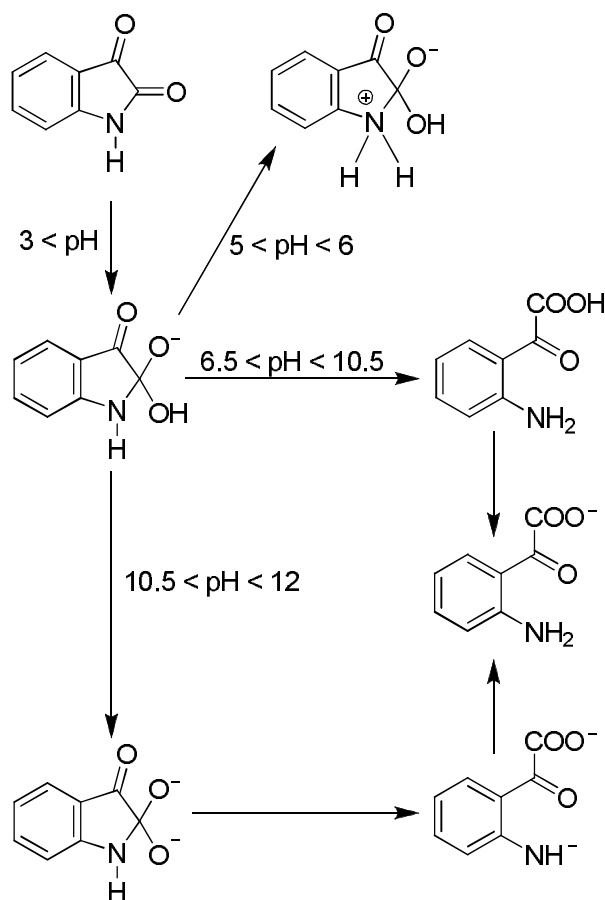


Figura 2. Influencia de pH en la isatina.

La isatina puede ser determinada cuantitativamente mediante la titulación usando cloruro de titanio.

1.2.1. Síntesis de la isatina

El método de síntesis más frecuentemente usado, es el desarrollado por Sandmeyer [9] que consiste en la reacción de la anilina con hidrato de cloral e

clorhidrato de hidroxilamina en una disolución de sulfato de sodio acuoso con el fin de formar la isonitrosoacetanilina (fig. 3a), que después de aislarse es tratada con ácido sulfúrico para obtener la isatina (fig. 3b).

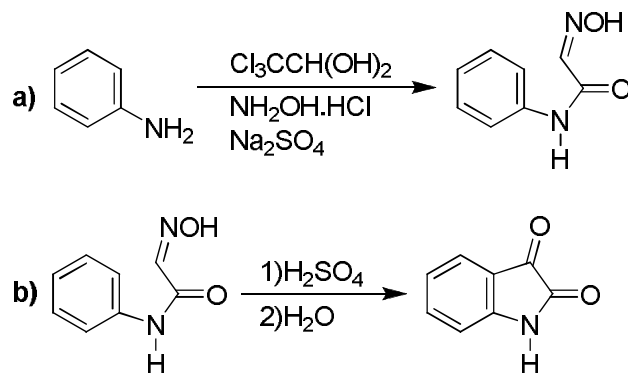


Figura 3. a) Obtención de la isonitrosoacetanilina, b) obtención de la isatina.

Este método ha sido modificado en los últimos 10 años con la incorporación de etanol como disolvente [10]. Esta modificación provee una mayor facilidad en la síntesis cuando el derivado de la anilina es insoluble en el medio de reacción tradicional.

Un segundo método de síntesis es el de Stollé [11, 12] que hace reaccionar la anilina con cloruro de oxalilo y el producto resultante al tratarse con cloruro de aluminio se transforma en isatina (fig. 4).

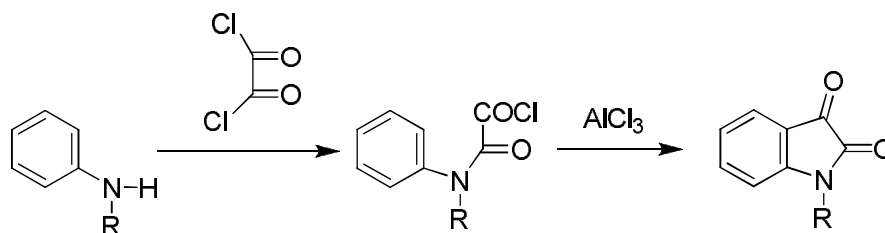


Figura 4. Método de Stollé para la síntesis de la isatina.

Otro método desarrollado en los años setenta, pero raramente usado, es el método de Gassman [13-15] (fig. 5).

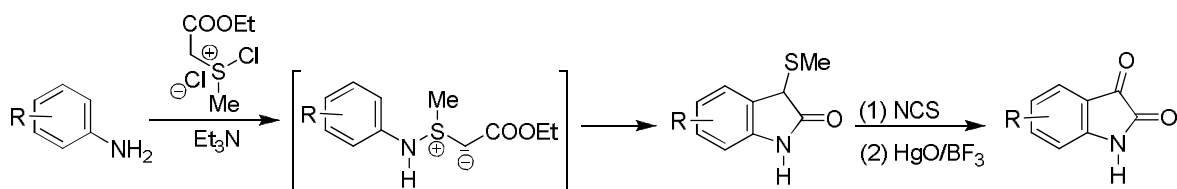


Figura 5. Método de Gassman para la síntesis de la isatina.

Cabe mencionar que a pesar de que la isatina tiene aproximadamente 168 años de haber sido sintetizada, no tiene mucho tiempo de haberse descubierto en la naturaleza: en plantas del género *Isatis* [16], en la *Calanthe discolor* LINDL [17], en un árbol llamado *Couroupita Guianensis* [18] mejor conocido como “bola de cañón”, en el componente que secretan las ranas *Bufo* [19], además de ser en los humanos un derivado metabólico de la adrenalina [20-22].

1.2.1.1 Tautomerismo en la isatina

La isatina está considerada como la primera sustancia reconocida que presenta tautomerismo, en 1882 Baeyer [23, 24] observó que podía presentar estructura de lactama o de lactima (ver fig. 6 a y b).

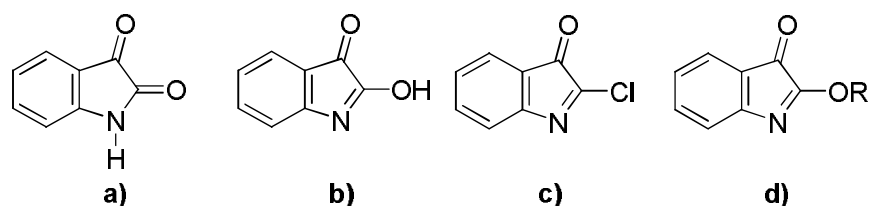


Figura 6. a) Estructura de lactama para la isatina, b) estructura de la lactima para la isatina, c) α -cloruro de isatina, d) *o*-alquilderivado de la isatina.

Es interesante señalar que aunque en la mayoría de las reacciones la isatina se comporta como lactama se han dado casos en donde se comporta como lactima, por ejemplo cuando la isatina reacciona con el pentacloruro de fósforo en una disolución de benceno para dar el α -cloruro de isatina [25] (ver fig. 6c) o bien cuando se utilizan halogenuros de alquilo con sales de plata de isatina para formar *o*-alquilderivados [26] (ver fig. 6d).

1.2.2. Reacciones de la isatina y sus derivados

La presencia de diferentes centros de reacción en la isatina hace posible sintetizar una enorme cantidad de derivados [3]. Esta versatilidad se basa principalmente en tres diferentes sitios de reacción: los grupos carbonilos en la posición 2 y 3; el anillo bencénico que permite reacciones de sustitución aromática y finalmente el grupo NH que permite la *N*-alquilación y la *N*-acilación así como reacciones de Mannich y Michael. A continuación mostramos algunos ejemplos de las diferentes reacciones que puede sufrir la isatina.

1.2.2.1 Reacciones que involucran la participación de los carbonilos

Normalmente el ataque a los carbonilos de la isatina da como resultado algún tipo de ciclación (fig. 7) o bien un aumento en números de carbono del ciclo que contiene al nitrógeno (fig. 8).

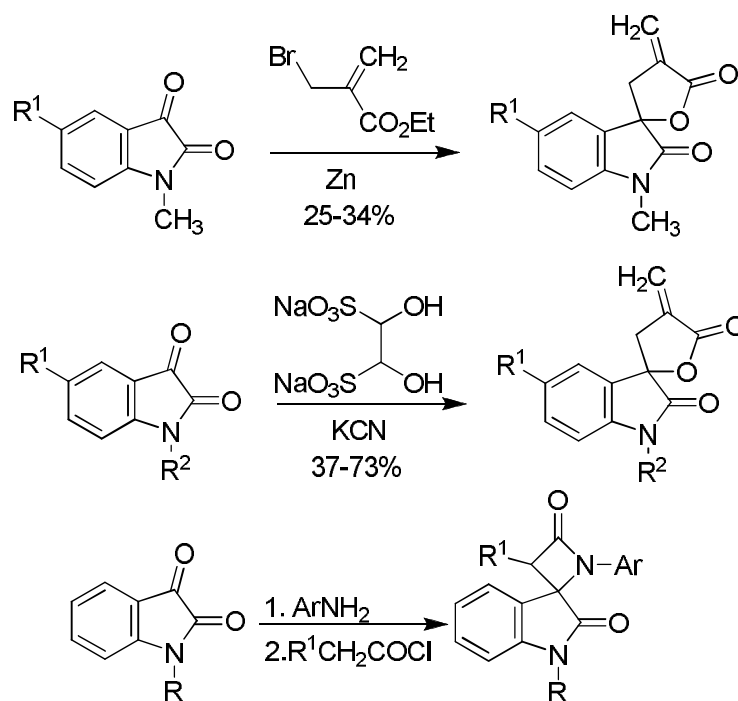
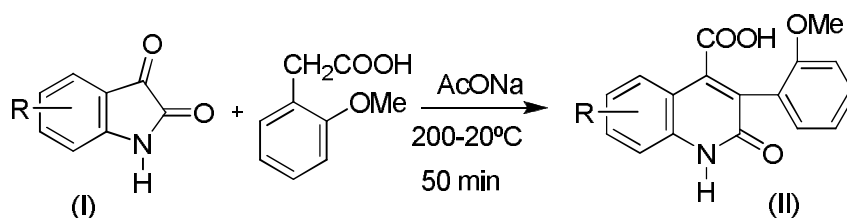


Figura 7. Formación de espirociclos a partir del carbonilo β de la isatina y derivados [27, 28, 29 30].



donde R = H, Cl, Br, I, F

Figura 8. Conversión de la isatina y derivados (I) en ácidos (II) [31].

A continuación en las figuras 9-11 se presentan algunos ejemplos de la reducción de la isatina que implican reacciones en la parte carbonílica de la molécula.

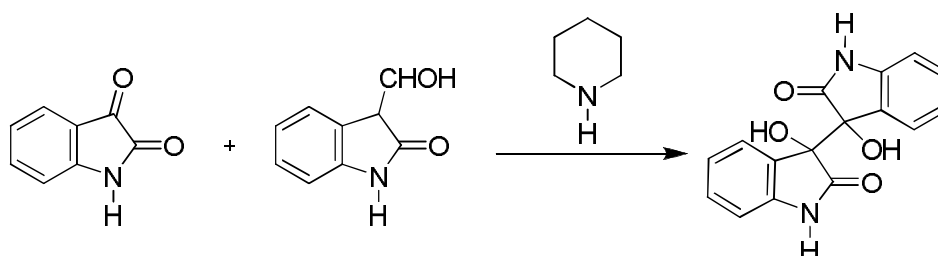


Figura 9. Obtención de la isatida a partir de la isatina y el dioxindol en presencia de la piperidina [32, 33, 34].

Si la isatina es reducida con sulfuro de hidrógeno en disolución alcohólica el producto que se forma es la tiopinacol isatina (fig. 10) [35-37].

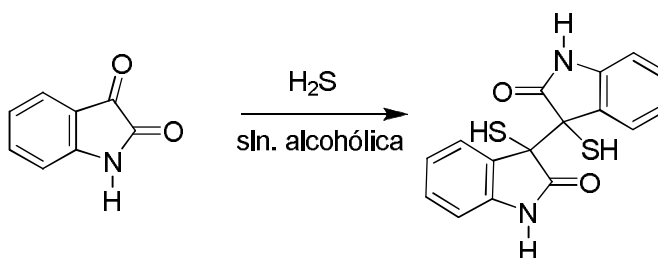


Figura 10. Obtención del tiopinacol isatina.

La reducción de la 1-metilisatina y la 1-etilisatina con zinc y ácido forma 1-metildioxindol [38] y 1-etildioxindol [39] respectivamente (fig. 11).

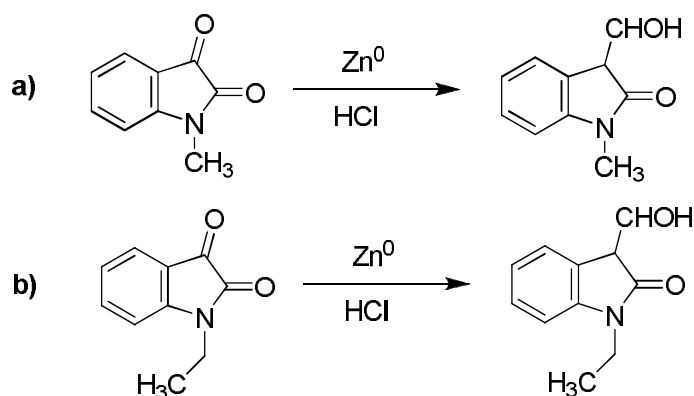


Figura 11.Reducción de derivados de isatina con zinc y HCl.

Borche y Meyer estudiaron la reacción de la obtención de la hidrazina a partir de la isatina [40] (fig. 12).

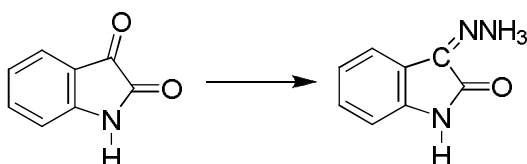


Figura 12.Obtención de la hidrazina.

Al reaccionar isatina con pentacloruro de fósforo puede obtenerse la α -cloroisatina (fig. 13, a) o el 3,3-diclorooxindol (fig. 13, b) dependiendo de las condiciones de reacción [41, 42, 43].

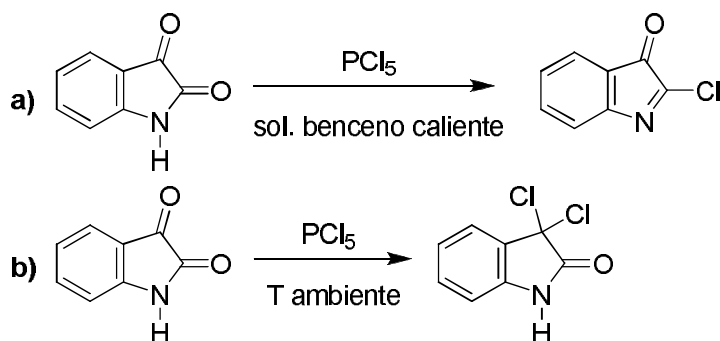


Figura 13. Reacciones de la isatina con el PCl_5 .

En 1913 Kohn encontró que al usar cantidades equimolares de bromuro de fenilmagnesio y *N*-metilisatina se obtiene 1-metil-3-fenil-3-hidroxioxindol (fig. 14) [44].

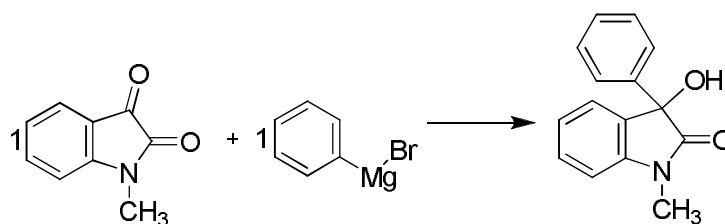


Figura 14. Uso de reactivos de Grignard con *N*-metilisatina.

La isatina reacciona directamente con anilina en disolución alcohólica para obtener isatina- β -anilida (fig. 15) [45, 46, 47, 48].

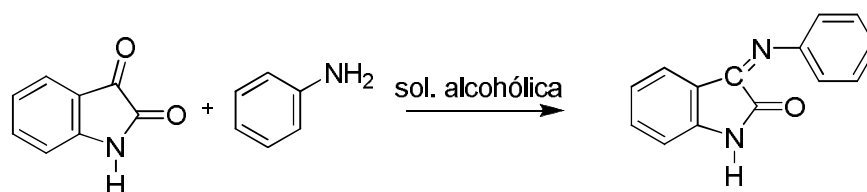


Figura 15. Obtención de isatina- β -anilida.

La isatina puede condensarse con la *o*-fenilendiamina como se muestra en la figura 16 [49, 50, 51].

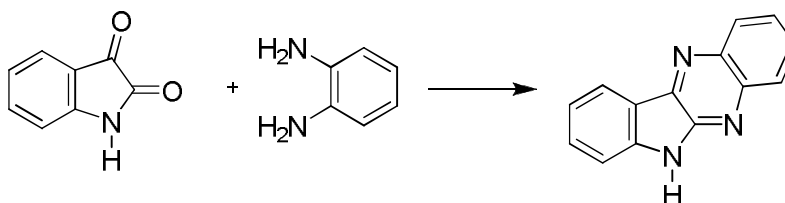


Figura 16. Condensación de la isatina con la *o*-fenilendiamina.

Heller [52] encontró que la isatina reacciona con el ácido cianhídrico para obtener hidrocianisatina (fig. 17).

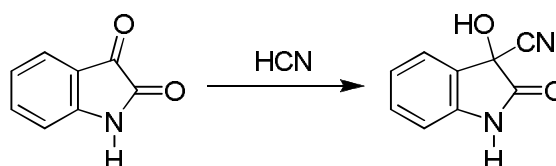


Figura 17. Reacción de la isatina con HCN.

En 1893 Gysae [53] condensó isatina con ácido fenilacético (fig. 18).

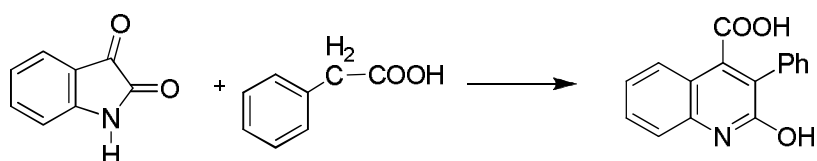


Figura 18. Reacción de isatina con ácido fenilacético.

En conclusión, la parte carbonílica de la isatina tiene una gran reactividad que permite la obtención de diversas sustancias.

1.2.2.2 Reacciones que involucran la participación del enlace N-H

Las reacciones más comunes en este sitio de reacción son la *N*-alquilación y la *N*-acilación. Comúnmente la *N*-alquilación procede vía la formación de la sal de la isatina, que posteriormente reacciona con halogenuros [54] o alquilsulfonatos [55-58] (fig. 19).

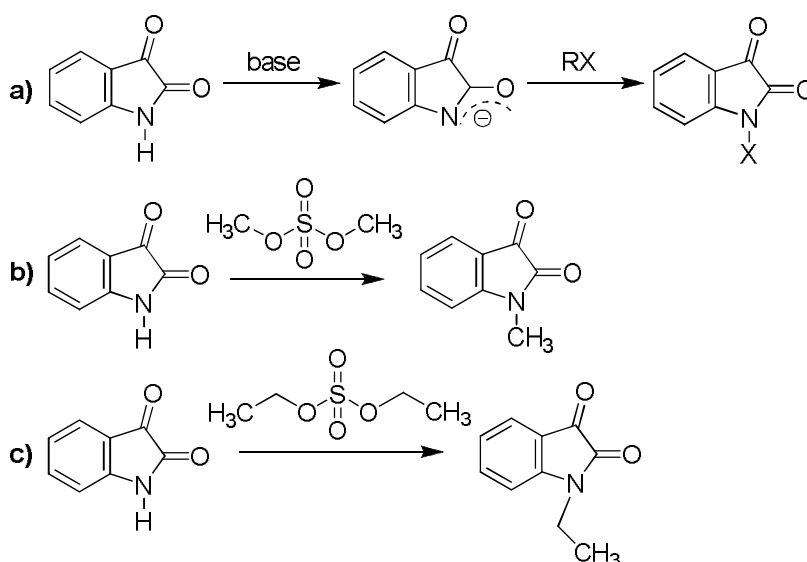
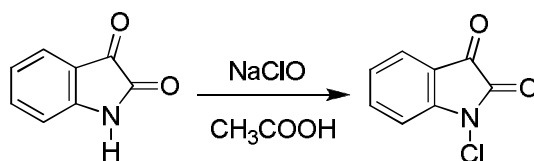


Figura 19. a) Alquilación de isatina con un halogenuro, b) y c) Alquilación de isatina con alquilsulfatos.

El tratamiento de isatina con hipoclorito de sodio en ácido acético da *N*-cloroisatina (fig.20) [59].

Figura 20. Obtención de la *N*-cloroisatina.

En la síntesis de la bencilación de isatina (fig. 21) usando hidruro de sodio y bromuro de bencilo [60] se obtienen buenos rendimientos.

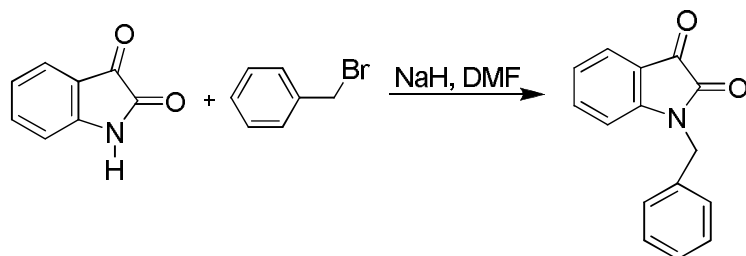


Figura 21. Reacción de bencilación de la isatina.

Las *N*-acilisatinas pueden obtenerse de diversas formas utilizando cloruros de alquilo o anhídridos (fig. 22) [32-34].

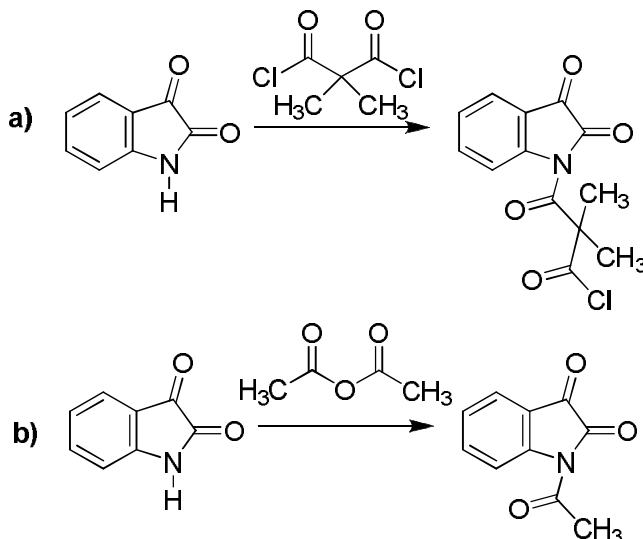


Figura 22. *N*-acetilación de isatina con a) cloruros, b) anhídridos.

Las *N*-arilisatinas se obtienen al reaccionar isatina con $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OAc})_2$ y Cu^0 en una atmósfera inerte [61] o bien con compuestos aril bromados y CuO_2 (fig. 23) [62].

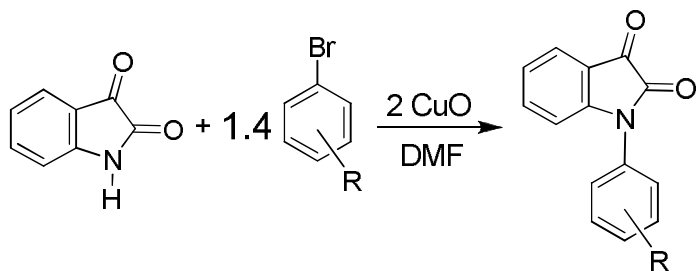


Figura 23. *N*-arilación de isatina.

Reissert y Händeler [63] encontraron que la isatina y el formaldehído reaccionan para dar *N*-hidroximetilisatina (a), así como *N, N'*-metilendiisatina (b) (fig. 24).

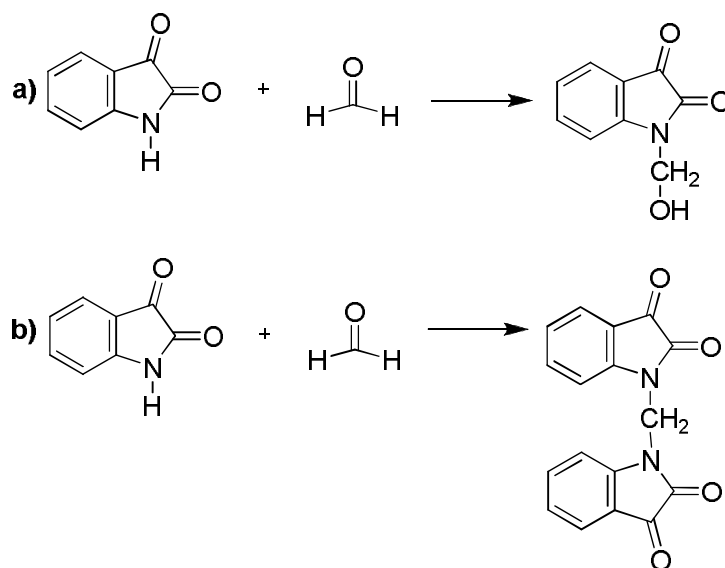


Figura 24. Reacciones del formaldehído con isatina.

Si la isatina es tratada con formaldehído y alguna amina secundaria, se obtienen derivados en la posición 1 (fig. 25).

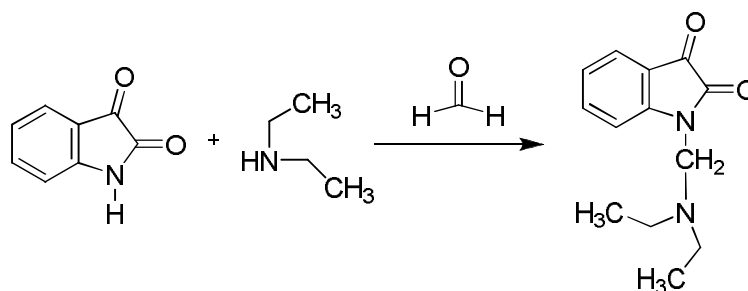


Figura 25. Reacciones realizadas por Einhorn y Göttler [64].

A su vez Gumpert [65], Goldschmidt y Meissler [66] encontraron que el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno de la isatina reacciona en presencia de fenilisocianato (fig. 26).

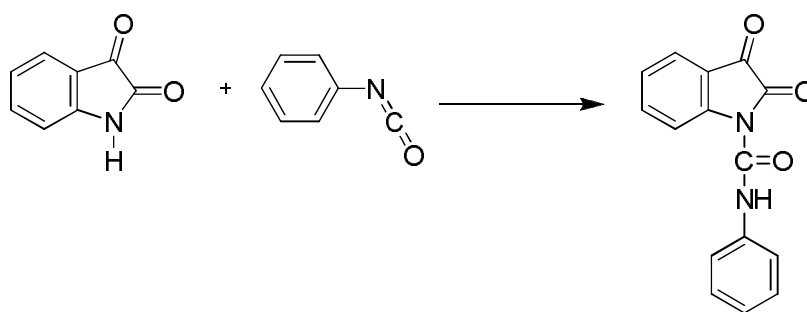


Figura 26. Síntesis de la 2,3-dioxo-*N*-fenilindolin-1-carboxiamida.

Los derivados de la isatina denominados *N*-propargilisatinas, obtenidos de diversos halogenuros de propargilo [67, 68] pueden convertirse en *N*-acetonilisatinas si se hacen reaccionar con sales de Hg(II) en un medio ácido (fig. 27) [69].

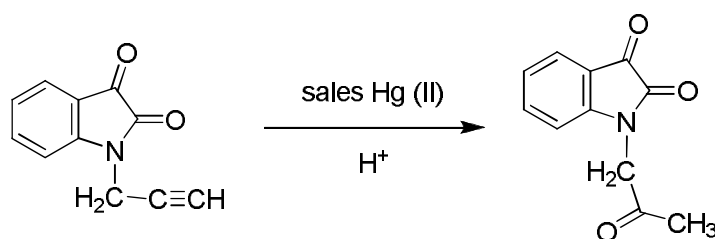


Figura 27. Obtención de *N*-acetonilisatina

Por último es importante mencionar que la isatina reacciona para dar diferentes bases de Mannich [70]. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la síntesis de la *N*-piperidinometil-5-metilisatina (fig. 28).

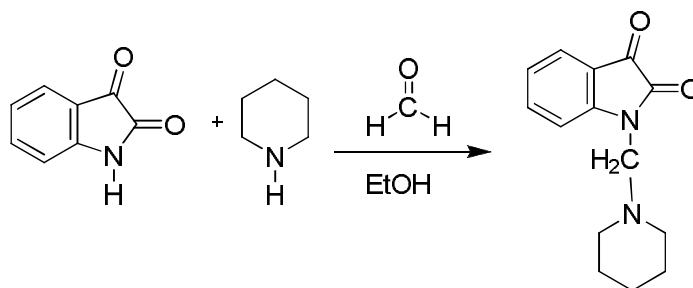


Figura 28. Reacción de Mannich de la isatina.

Cabe mencionar que las diferentes sustituciones en el enlace N-H permitirán aumentar el volumen de nuestra molécula de isatina, y se espera que posteriormente influya positivamente en la estructura del polímero formado.

1.2.2.3 Reacciones que involucran la participación del anillo aromático

Reitzenstein y Breuning [71] reportaron que el tetrametildiaminobenzohidrol reacciona con la isatina en presencia del ácido sulfúrico concentrado (fig. 29).

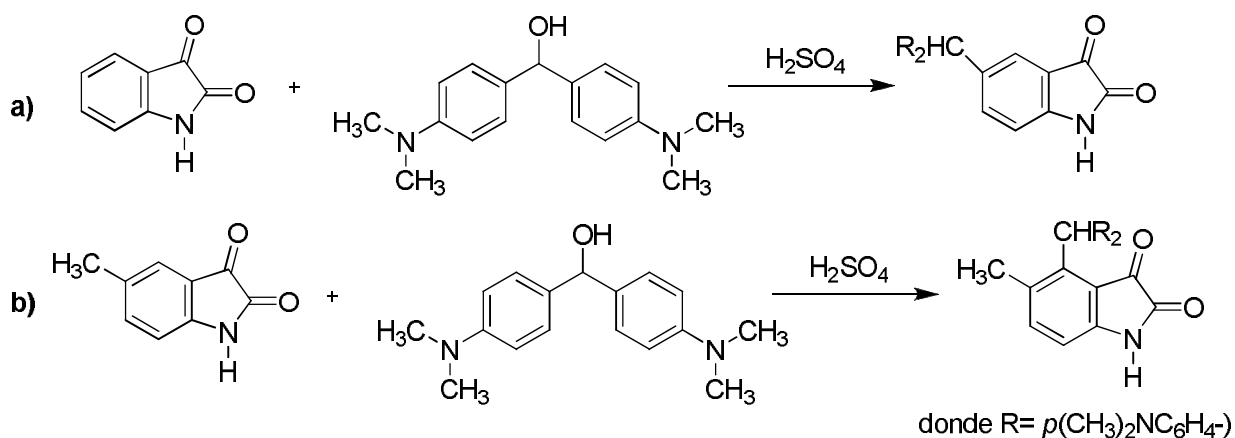


Figura 29. a) Alquilación en la posición 5.
b) Si la posición 5 se encuentra ocupada, la sustitución es en la posición 4.

La isatina reacciona con el ácido sulfúrico obteniéndose el ácido 5-isatinsulfónico (fig. 30) [72, 73].

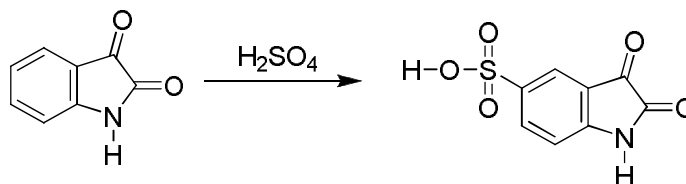


Figura 30. Reacción de la isatina con ácido sulfúrico.

Las reacciones de la isatina y haloisatinas con ácido clorosulfónico dan 5-clorosulfonilisatinas (fig. 31) [74].

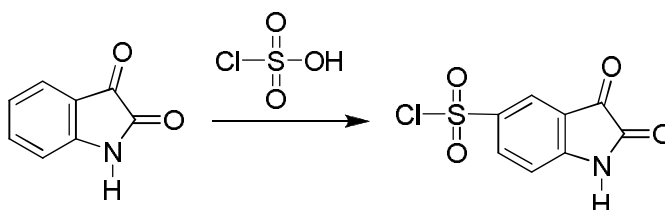


Figura 31. Obtención de 5-clorosulfonilisatina.

La nitración de la isatina se efectúa mediante la acción del nitrato de potasio en una disolución de isatina en ácido sulfúrico concentrado [75], en cambio si se usa una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico se obtiene la sustitución en la posición 6 [76] (fig. 32).

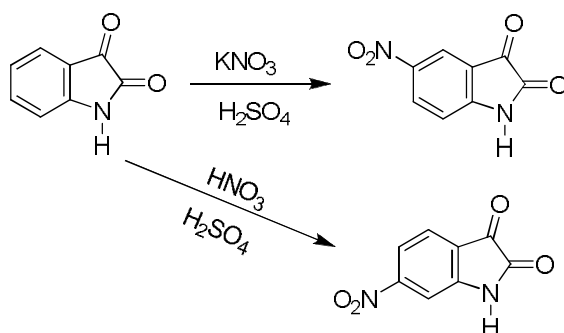


Figura 32. Nitración de la isatina.

La 5-nitroisatina puede reducirse directamente a 5-aminoisatina (fig. 33) [77].

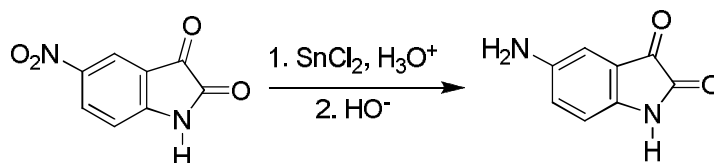


Figura 33. Reducción de 5-nitroisatina a 5-amino isatina.

Se ha descrito que la 5-aminoisatina puede convertirse en 5-hidroxiisatina por diazotación (fig. 34).

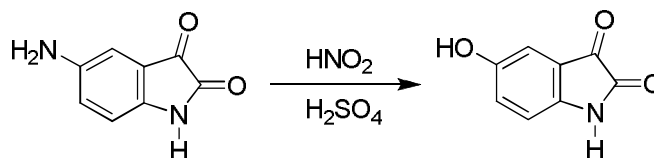


Figura 34. Reacción diazotación de la isatina.

La cloración de la isatina, o la 5-cloroisatina, por adición del NaClO a una suspensión de isatina en HCl al 10% da la 1,5-dicloroisatina [78]. Esta sustancia cuando es tratada con bisulfito de sodio y posteriormente acidificada da la

5-cloroisatina, y si se calienta en ácido sulfúrico concentrado, se convierte en 5,7-dicloroisatina (fig. 35).

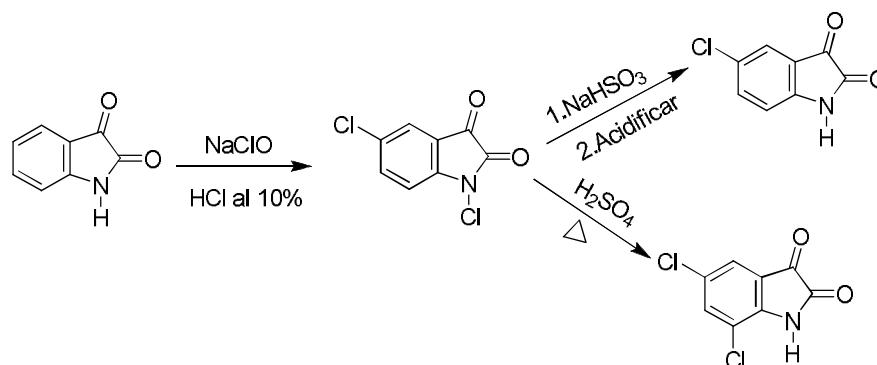


Figura 35. Cloración de la isatina.

La isatina al reaccionar con el cloruro de iodo se sustituye en la posición 5 como se muestra en la figura 36a [79-81]. Si la posición 5 está ocupada, la halogenación ocurre en la posición 7 (fig. 36b).

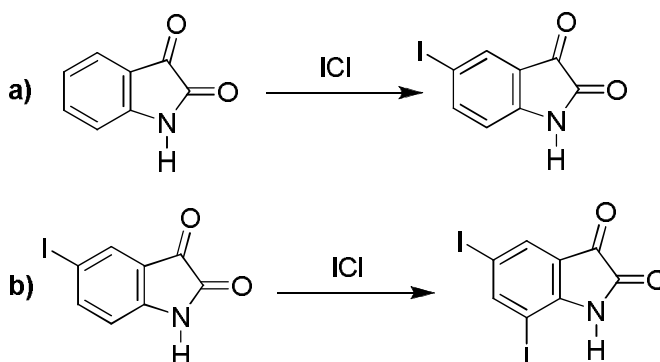


Figura 36. Reacción de sustitución del iodo en posición 5.

Al reaccionar la 4-cloro-5-metoxiisatina con *N,N*-diclorouretano en ácido acético a reflujo, se obtiene 4,7-dicloro-5-metoxiisatina (fig. 37) [82].

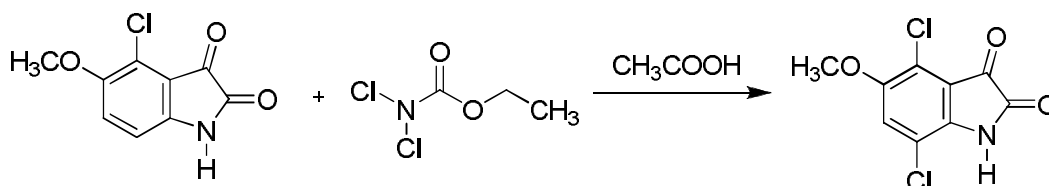


Figura 37. Cloración en la posición 7 de un derivado de la isatina.

Finalmente, es conveniente hacer notar que las 5-acetamidoisatinas pueden ser hidrolizadas a 5-aminoisatinas (fig. 38) [83].

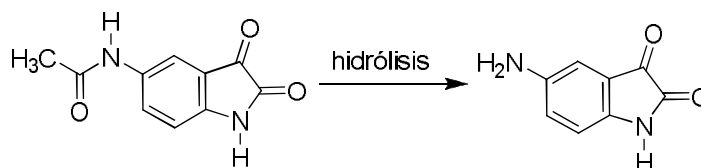


Figura 38. Hidrólisis de la 5-acetamidoisatina.

Como podemos notar, existen un sinnúmero de formas de reacción de la isatina, esta versatilidad no ha sido completamente explotada en el área de polímeros como se describe a continuación.

1.3 Polímeros con base en la isatina o sus derivados

1.3.1 Polímeros sintetizados de derivados de la isatina

Se conocen pocos polímeros en los cuales participa la isatina (o sus derivados) como monómero, algunos de éstos se mencionan a continuación.

La 5,5'-metilendiisatina así como el 5,5'-diisatileter han demostrado ser buenos monómeros en para la preparación de polímeros, lográndose con ellos una serie de poliindofeninas (fig. 39 a-c) al hacerlos reaccionar con tiofeno bajo condiciones ácidas [84,85].

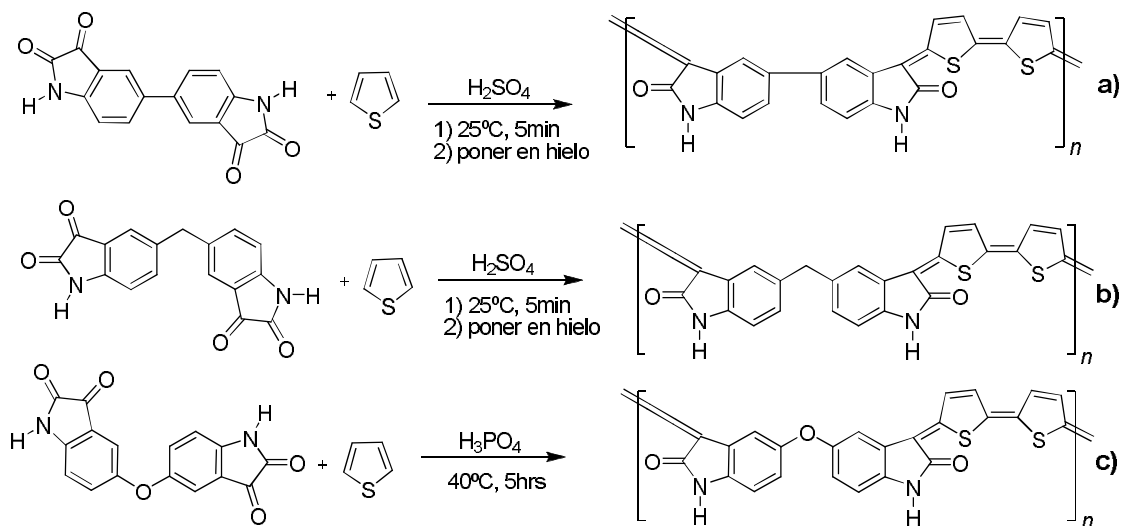


Figura 39. Poliindofeninas

El ácido polifosfórico es un catalizador muy efectivo para este tipo de polimerizaciones, mientras que el ácido sulfúrico cataliza la reacción de copolimerización del derivado **d** y tiofeno que genera el polímero **e** (fig. 40) [86].

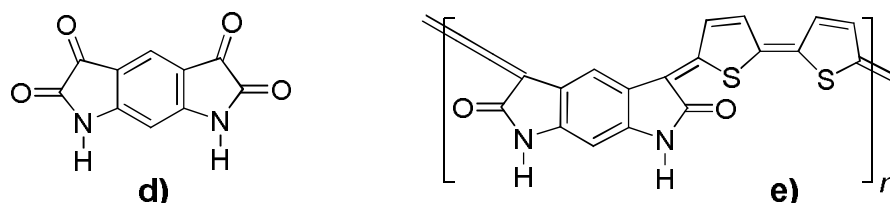


Figura 40. Copolimerización del derivado **d** y tiofeno con ácido polifosfórico como catalizador.

En forma similar, el pirrol da diversas polipirrolindofeninas (fig. 41 **f1-f3**) [87], y las *o*-diaminas forman poliindolquinoxalinas (fig. 41 **g1-g6**) [88-92]. Estos últimos compuestos han mostrado buena estabilidad térmica. Finalmente cabe mencionar que el polímero **g3** fue preparado a 150-250 °C en presencia del ácido polifosfórico.

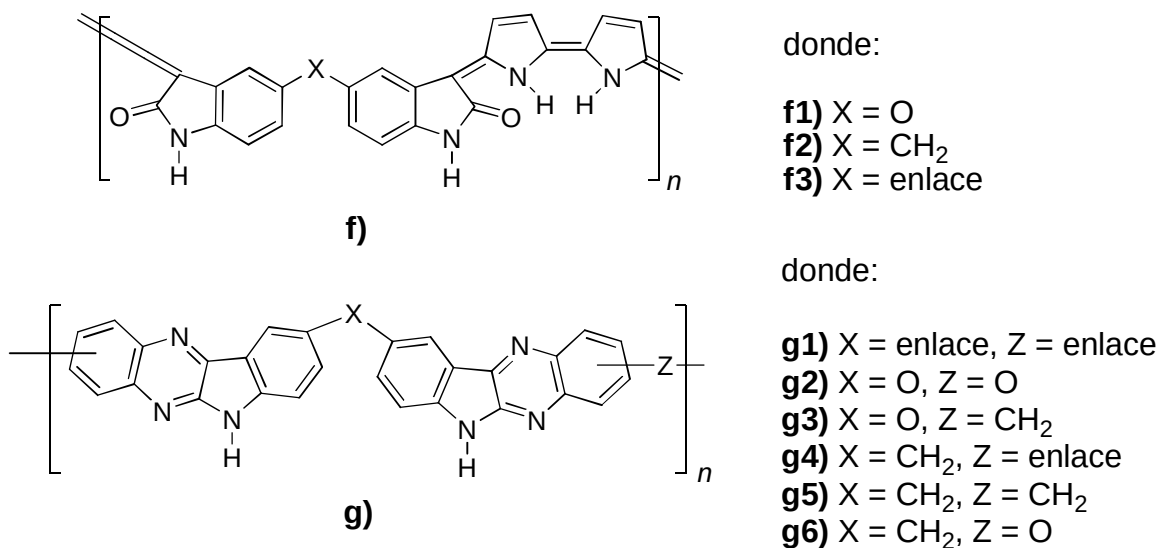


Figura 41. Polipirrolindofeninas (**f**) y poliindolquinoxalinas (**g**).

Las polifenilenquinolinas (fig. 42, **h**) se preparan por medio de una reacción tipo Pfitzinger [93]. Mientras que la reacción de síntesis de Sandmeyer de la isonitrosoacetanilida isatina ha sido aplicada al poli(*m*-aminoestireno) para dar la poli(6-vinilisatina) (fig. 42, **i**) [94, 95], que fue convertida en poli(6-vinilindirubina) y poli[(6-vinil-

3-indole)(2-tionafteno)]indigo. Los 3 polímeros así obtenidos tienen cierta capacidad redox y un potencial redox estándar.

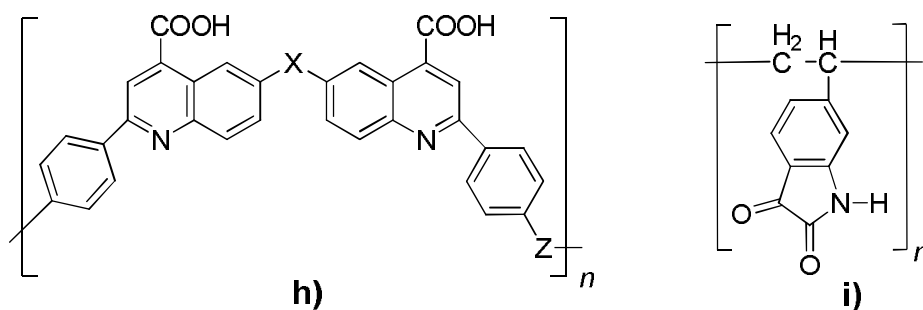


Figura 42. Polifenilenquinolinas (h), poli(6-vinilisatina) (i).

Desafortunadamente los polímeros anteriores presentan un bajo peso molecular, y al ser en su mayoría sólidos insolubles en THF, CHCl₃, DMSO, son difíciles de caracterizar por lo que no se ha dado un gran énfasis en la continuación del trabajo de investigación realizado en esta área.

Sin embargo cabe mencionar que dentro de los últimos avances en el campo de la síntesis de los polímeros se encuentra la utilización de los superácidos como catalizadores mediante reacciones de polihidroalquilación superelectrofílica aromática, concepto que al ser aplicado a la isatina puede ser bastante prometedor como veremos a continuación.

1.3.2 Reacciones de hidroxialquilación superelectrofílica aromática

La condensación de cetonas y aldehídos con compuestos aromáticos catalizada por ácidos es conocida como la reacción de hidroxialquilación [96, 97] (fig. 43).

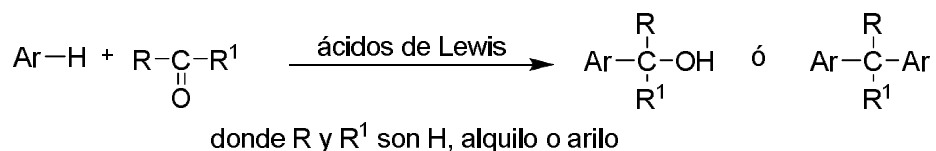


Figura 43. Reacción de hidroxialquilación.

La hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática del tipo de Friedel-Crafts. Esta reacción ha sido empleada en la preparación de colorantes y pigmentos, y varios monómeros [27] además de polímeros basados en formaldehído, por ejemplo: la resina de fenol-formaldehído, conocida como “bakelita”, primer polímero sintético.

Se cree que la reacción de hidroxialquilación procede a través de intermediarios electrofílicos siendo catalizada por ácidos de Lewis.

En las últimas dos décadas el progreso en el ámbito científico se ha visto reflejado, entre otras cosas, por el avance realizado en el área de las reacciones electrofílicas. G. Olah, premio Nobel de Química en 1994, demostró que este tipo de reacciones pueden ser catalizadas por superácidos creando así el concepto de superelectrófilos para referirse a ciertas especies electrófilas con una alta reactividad en un medio superácido, como los dicationes [98].

Se ha demostrado que una forma efectiva de generar superelectrófilos, es usando un medio de reacción altamente ácido o superácido como el ácido metansulfónico o trifluorometansulfónico, definidos como ácidos más fuertes que el ácido sulfúrico al 100% (superácidos). La aplicación de los superácidos como catalizadores, tanto en la reacción de Friedel-Crafts como en hidroxialquilaciones ha sido muy exitosa [98-101].

Olah ha demostrado que la isatina, que contiene dos grupos carbonílicos como parte del heterociclo, reacciona con benceno para dar 3,3'-difeniloxaindol (fig. 44).

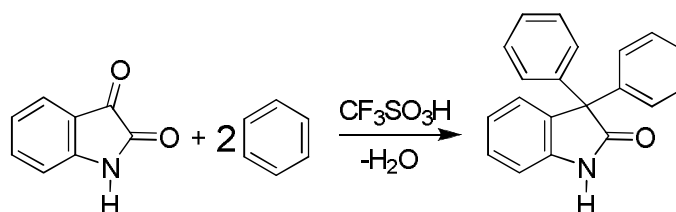


Figura 44. Reacción de la isatina con benceno.

Recientemente se ha descrito la utilización de esta metodología de activación superelectrofílica para la preparación de polímeros del tipo de poliarilenoxaindoles (fig. 45) [4, 5].

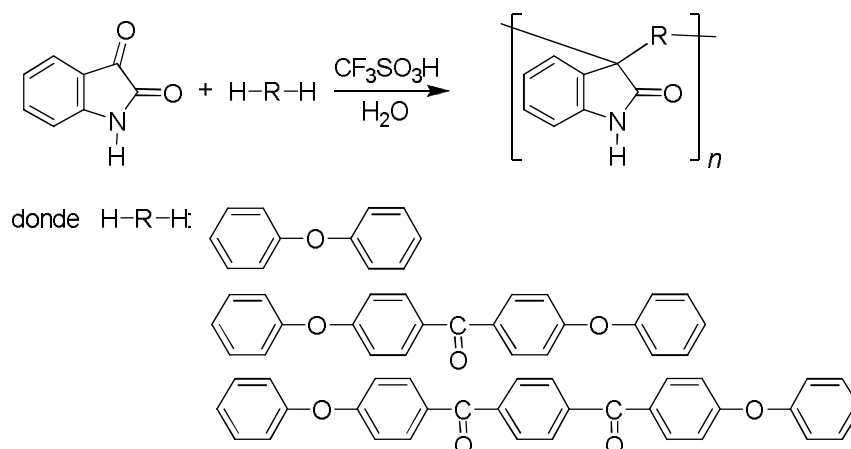


Figura 45. Síntesis de poliarilenoxaindoles.

Es importante resaltar que los polímeros anteriormente mencionados, obtenidos en un solo paso, tienen propiedades térmicas parecidas a las de las poliimidas como son: alta T_g , gran termoestabilidad y buena solubilidad con diferentes disolventes además de poseer una alta selectividad y sintetizarse a temperatura ambiente.

1.4 Tarea actual

Este tipo de reacciones novedosas de policondensación usando catalizadores superácidos producen en una sola etapa polímeros con características prometedoras, con un alto rendimiento además de que suceden a temperatura ambiente y los monómeros que se utilizan están disponibles comercialmente, es por ello que el propósito del presente trabajo es estudiar y desarrollar la investigación en el área de los poliarilenoxidoles que es un área que promete ser el medio idóneo para obtener una amplia variedad de nuevos e interesantes polímeros.

El esquema general por el cual ocurre la polimerización se observa en la figura 46.

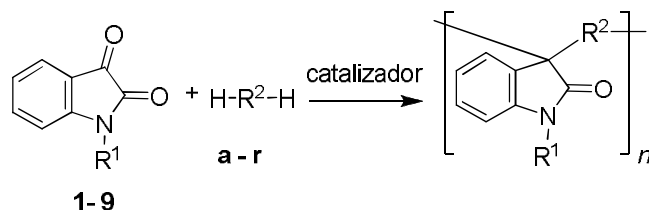


Figura 46. Reacción general de la polimerización de la isatina o sus derivados) con hidrocarburos aromáticos.

Los polímeros investigados en el presente trabajo no han sido descritos previamente, es decir, son polímeros nuevos que se sintetizaron utilizando la reacción de la isatina o su derivado (fig. 47) con diversos hidrocarburos aromáticos (fig. 48) mediante una reacción de sustitución superelectrofílica aromática.

Se han elegido como monómeros la isatina y sus derivados por ser compuestos relativamente baratos y fáciles de obtener, además como ya se ha demostrado, poseen una gran reactividad, y por ello esperamos que al hacerlos reaccionar con los compuestos aromáticos mostrados en la figura 48, produzcan polímeros con buenas propiedades.

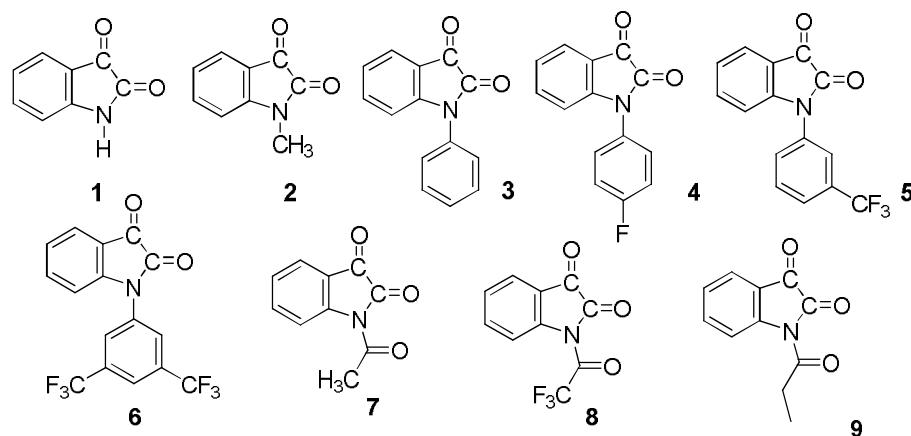


Figura 47. Isatina y derivados: isatina (1), 1-metilsatina (2), 1-fenilsatina (3), 1-(4-fluorofenil)isatina (4), 1-(3-(trifluorometil)fenil)isatina (5), 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina (6), 1-acetilsatina (7), 1-(trifluoroacetil)isatina (8), 1-propionilisatina (9).

Con respecto a los derivados de la isatina, además de las ventajas antes mencionadas, podemos considerar que la existencia de un sustituyente en el N afectará de manera directa la reactividad del monómero en la reacción de policondensación además favorecerá la introducción de un sustituyente voluminoso que ofrece la posibilidad que al reaccionar forme polímeros con un mayor volumen libre

que el esperado con polímeros hechos con isatina y con ello se podrá darles mayor utilidad en el área de la separación de gases.

La figura 48 contiene compuestos aromáticos que pueden ser reactivos potenciales en reacciones de sustitución electrofílica aromática de Friedel-Crafts sin contar con que las preparaciones de polímeros usando estos hidrocarburos aromáticos permitirán establecer una correlación entre la estructura química y, especialmente, demostrar el efecto en la cadena principal y los grupos laterales en las diferentes propiedades de los polímeros.

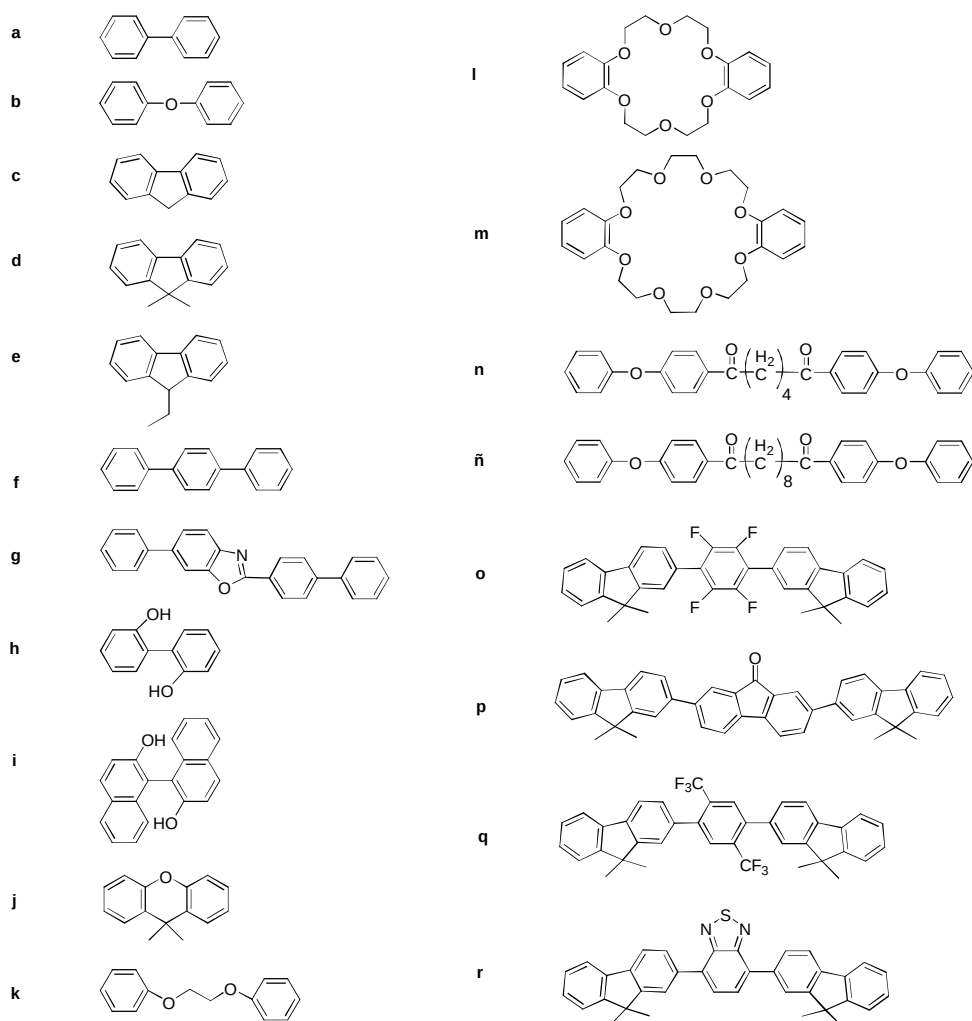


Figura 48. Hidrocarburos aromáticos: bifenilo (**a**), fenileter (**b**), fluoreno (**c**), 9,9-dimetil-9H-fluoreno (**d**), 9-etilcarbazol (**e**), *p*-terfenilo (**f**), 2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol (**g**), 2,2'-bifenol (**h**), 1,1'-bi-2-naftol (**i**), 9,9-dimetilxantano (**j**), 1,2-difenoxyetano (**k**), éter dibenzo-18-corona-6 (**l**), éter dibenzo-24-corona-8 (**m**), 1,6-bis(4-fenoxifenil)hexano-1,6-diona (**n**), 1,10-bis(4-fenoxifenil)decano-1,10-diona (**ñ**), 2,2'-(perfluoro-1,4-fenileno)bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno) (**o**), 2,7-bis(9,9'-dimetil-9H-fluoreno)-9H-fluoreno-9-ona (**p**), 2,2'-(2,5-bis(trifluorometil)-1,4-fenileno)bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno) (**q**), 4,7-bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (**r**).

La reacción de polimerización que se lleva a cabo es una reacción de sustitución electrofílica aromática tipo Friedel-Crafts en la que el catalizador es un superácido que puede ser el Reactivo de Eaton al 8% o bien la combinación de los ácidos trifluorometanosulfónico (TFSA) con trifluoroacético (TFA) con lo que se busca un control de la acidez en el sistema catalítico, y por lo tanto en la forma de reacción del compuesto dicarboxílico (isatina y derivados). Asimismo, éstos catalizadores ofrecen las ventajas de que su preparación es fácil, la disolución resultante es incolora, ligeramente viscosa, fácil de manejar además de que son un buen disolvente para los monómeros y permite un medio homogéneo de reacción, por último, su eliminación después de la reacción no se dificulta.

Finalmente es importante mencionar que se ha demostrado que los grupos voluminosos dentro de la estructura de un polímero impiden la formación de regiones cristalinas, incrementan la temperatura de transición vítrea así como favorece el aumento de la permeabilidad de sus membranas [122, 125-127].

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo Principal

Sintetizar polímeros de alto peso molecular que formen películas por medio de la reacción de policondensación de la isatina (o sus derivados) con diferentes compuestos aromáticos utilizando catalizadores superácidos.

1.5.2 Objetivos Particulares

- Estudiar los diferentes parámetros de síntesis (variación de la concentración del monómero, temperatura de reacción, acidez del medio, tiempo de reacción) de la policondensación utilizando como modelo la reacción de la isatina con el bifenilo.

- Comparar los resultados teóricos del modelado molecular de estructuras mono y diprotonadas con los resultados experimentales y así ofrecer un posible mecanismo de reacción.
- Se buscará definir las estructuras de los productos sintetizados debido a que en las reacciones que involucran superelectrófilos, como en las síntesis de Friedel-Crafts con electrófilos, se pueden producir diferentes isómeros.
- Analizar las diferentes propiedades tales como: la estabilidad térmica, el peso molecular, la capacidad de formación de películas y la permeabilidad de las membranas de los polímeros obtenidos con el fin de encontrar aplicaciones prácticas.

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

En el desarrollo experimental se realizaron diversas actividades, entre ellas la purificación de los monómeros, disolventes y catalizadores a utilizar, empleando para ello diversas técnicas como: reprecipitación, destilación (a presión ambiental y a vacío) y para la purificación de los monómeros se usó el método de recristalización con diversos agentes decolorantes como: carbón activado, celita, óxido de aluminio. Adicionalmente se sintetizaron y purificaron los monómeros derivados de la isatina.

Con los materiales puros se realizó la síntesis, purificación de los polímeros y su caracterización, se comprobó la formación del polímero deseado mediante diversas técnicas analíticas como: pruebas de solubilidad, infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C (RMN), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), se determinó la densidad de los polímeros, la viscosidad y se realizaron cálculos teóricos de volumen libre en el polímero y cromatografía de permeación en gel (GPC).

Finalmente se optimizaron las condiciones de reacción, considerando la concentración de monómero, temperatura de reacción, origen y acidez del medio, el orden de adición de los reactivos, el tiempo de reacción, se determinó el peso molecular del polímero y la estructura del mismo.

Los reactivos y disolventes que se utilizaron se muestran en las tablas 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4.

Tabla 2.1 Isatina y derivados comerciales.

Reactivos	M (g/mol)	Densidad δ (g/ml)	Temperatura de ebullición (°C)	Temperatura de fusión (°C)	Pureza (%)	Marca
isatina	147.13	---	---	201	98	Aldrich
1-metilisatina	161.16	---	---	130-133	97	Aldrich
1-fenilisatina	223.23	---	---	138-140	97	Aldrich

Tabla 2.2 Monómeros aromáticos comerciales.

Reactivos	M (g/mol)	Densidad δ (g/ml)	Temperatura de ebullición (°C)	Temperatura de fusión (°C)	Pureza (%)	Marca
bifenilo	154.21	0.992	255	68	99.5	Sigma-Aldrich
feniléter	170.21	1.073	259	26	99	Aldrich
fluoreno	166.22	---	298	113	98	Aldrich
9-etlicarbazol	195.27	---	---	68-70	97	Aldrich
<i>p</i> -terfenilo	230.31	---	389	212	99+	Aldrich
2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol	347.42	---	---	198-199	98	Aldrich
2,2'-bifenol	186.21	---	315	108-110	99	Aldrich
1,1'-bi-2-naftol	286.33	---	---	215	99	Aldrich
9,9-dimetilxantano	210.28	---	---	35-38	96	Aldrich
1,2-difenoxietano	214.26	---	---	95	99	Aldrich
éter dibenzo-18-corona-6	360.41	---	---	162-164	98	Aldrich
éter dibenzo-24-corona-8	448.52	---	---	103-105	98	Aldrich

Tabla 2.3 Compuestos aril bromados.

Reactivos	M (g/mol)	Densidad δ (g/ml)	Temperatura de ebullición (°C)	Temperatura de fusión (°C)	Pureza (%)	Marca
1-bromo-4-fluorobenceno	175.01	1.606	152-155	-16	99	Aldrich
1-bromo-3-(trifluorometil)benceno	225.01	1.63	154-156	---	99	Aldrich
1-bromo-3,5-bis(trifluorometil)benceno	293.01	1.71	154	-16	99	Aldrich
bromoacetato de <i>tert</i> -butilo	195.05	1.321	50°C/10 mmHg	---	98	Aldrich

Tabla 2.4 Catalizadores y disolventes.

Reactivos	M (g/mol)	Densidad δ (g/ml)	Temperatura de ebullición (°C)	Temperatura de fusión (°C)	Pureza (%)	Marca
ácido metansulfónico	96.1	1.482	167°C/10mmHg	---	99.5+	Aldrich
ácido trifluoroacético	114.02	1.48	72	-15.4	99+	Sigma-Aldrich
ácido trifluorometansulfónico	150.07	1.696	162	-40	98	Sigma-Aldrich
1-metil-2-pirrolidona	99.13	1.033	81-82	-24	99.8	Sigma
dimetilformamida	73.10	0.944	153	-61	99.7	J. T. Baker
anhídrido acético	102.09	1.080	138-140	-73	99.5	Sigma-Aldrich
anhídrido propiónico	130.14	1.01	165-168	-43	97	Aldrich
tolueno	92.14	0.86	110.6	-93	99.5	Tecsiquim
etanol	46.07	0.79	78-80	-144	85	Proveedor químico y científico
metanol	32.04	0.79	64-65	-98	85	Química Meyer
2-propanol	60.1	0.78	81-83	-89.5	99.9	J. T. Baker
cloroformo	119.38	1.446	61	-63	99.8	J. T. Baker
acetona	58.08	0.791	56	-94	99.7	J. T. Baker

2.1 Purificación de monómeros

La isatina, 1-metilisatina, 1-fenilisatina, 9-etlicarbazol, 2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol, 2,2'-bifenol, 1,1'-bi-2-naftol y éter dibenzo-18-corona-6 se purificaron por recristalización utilizando carbón activado y celita, las proporciones de reactivo/disolvente que se utilizaron para su disolución se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Proporciones reactivo/disolvente

Reactivo	Disolvente
1 g isatina	20 mL etanol
1 g 1-metilisatina	25 mL metanol
1 g 1-fenilisatina	25 mL etanol
1 g 5-(trifluorometoxi)isatina	10 mL etanol
1 g 5-nitroisatina	60 mL de mezcla 2:1 de 2-propanol:H ₂ O
1 g 2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol	15 mL tolueno
1 g 2,2'-bifenol	10 mL tolueno
1 g 1,1'-bi-2-naftol	15 mL etanol
1 g éter dibenzo-18-corona-6	43.3 mL mezcla 77:23 de xileno:2-propanol

Los monómeros purificados por este método cristalizaron. El 1,1'-bi-2-naftol y el éter dibenzo-18-corona-6 formaron filamentos con una consistencia parecida al algodón.

Para la purificación de los ácidos: trifluorometansulfónico, metansulfónico, trifluoroacético, acético, propiónico y los disolventes: 1-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, cloroformo y acetona se utilizaron diferentes técnicas de destilación*.

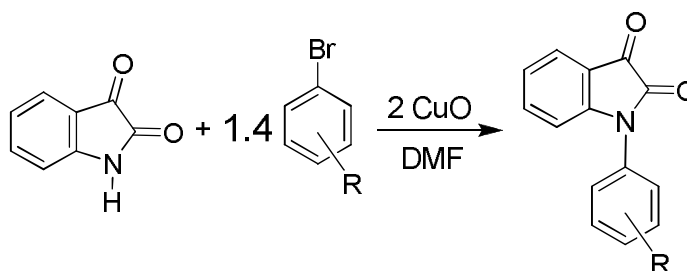
Los otros reactivos se utilizaron sin purificar.

2.2 Síntesis de monómeros

2.2.1 *N*-arilación de la isatina

El esquema general de la síntesis de los monómeros: 1-(4-fluorofenil)isatina (**4**), 1-(3-(trifluorometil)fenil)isatina (**5**), 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina (**6**) se esquematiza en la figura 49.

* En el apéndice A se describen brevemente los procedimientos de purificación utilizados.

Figura 49. *N*-arilación.

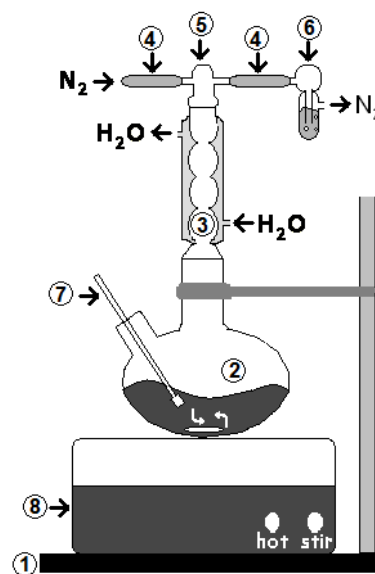
2.2.1.1 Síntesis de la 1-(3-(trifluorometil)fenil)isatina

Procedimiento

Se utiliza el equipo mostrado en la figura 50, el sistema de reacción se purga con N_2 y se adicionan 23.54 g (0.16 mol) de isatina, 31 mL (0.224 mol) de 1-bromo-3-(trifluorometil)benceno, 25.45 g (0.32 mol) de óxido de cobre(II) y 320 mL (4.1324 mol) de dimetilformamida al matraz de 500 mL en el orden mencionado anteriormente.

Equipo:

- 1.- Soporte Universal
- 2.- Matraz de bola de 2 bocas de 500 mL
- 3.- Refrigerante de Rosario
- 4.- Mangueras
- 5.- Conexión
- 6.- Medición de flujo de nitrógeno
- 7.- Termómetro
- 8.- Parrilla con agitación

Figura 50. Equipo para la *N*-arilación.

Posteriormente la reacción se calienta a reflujo (138-140 °C) con agitación 4.5 hrs, pasado este tiempo se enfría el sistema cerrado con N_2 circulando una hora. La reacción se filtra para eliminar el cobre(II) y el líquido filtrado se añade gota a gota en

dos vasos de 1 L con hielo. Después de 1.5 hrs se precipita un sólido que se filtra y se seca en el embudo Büchner.

Una vez que se encuentra perfectamente seco el sólido café rojizo, se disuelven los 13 g obtenidos en 800 mL de cloroformo, se filtra el sólido mientras que el líquido filtrado se trata con carbón activado y celita, la disolución se reduce a 60 mL dejándose evaporar a temperatura ambiente. El sólido café obtenido se disuelve con metanol (10 g en 800 mL) y se vuelve a tratar con carbón activado y celita reduciendo el metanol a 150 mL. Finalmente los cristales color naranja que se obtienen se filtran y se dejan secar en la campana, posteriormente se secan a vacío. En la tabla 2.6 se describen las condiciones para cada monómero sintetizado.

Tabla 2.6. Condiciones de síntesis de aril derivados de la isatina.

Nombre	Clave	Isatina g (mol)	Compuesto bromoarilado mL (mol)		CuO g (mol)	DMF mL
1-(4-fluorofenil)isatina	4	23.5408 (0.16)	1-bromo-4- fluorobenceno	25.2 (0.228)	25.4528 (0.32)	320
1-(3-(trifluorometil) fenil)isatina	5	23.5408 (0.16)	1-bromo-3- (trifluorometil) benceno	31 (0.224)	25.4528 (0.32)	320
1-(3,5-bis(trifluorometil) fenil)isatina	6	4.7838 (0.032514)	1-bromo-3,5- bis(trifluorometil) benceno	7.8 (0.04552)	5.1724 (0.06502)	40

2.2.2 N-acilación de la isatina

El esquema general por medio del cual ocurre la síntesis de los monómeros: 1-acetilisatina (**7**), 1-(trifluoroacetil)isatina (**8**) y 1-propionilisatina (**9**) se muestra en la figura 51.

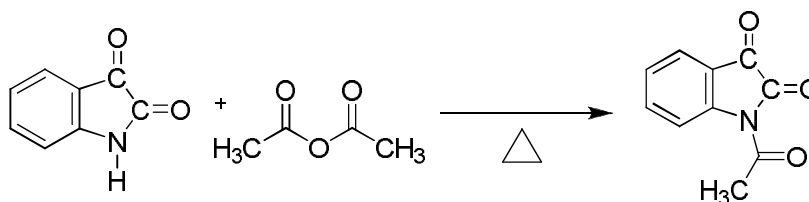


Figura 51. N-acilación.

2.2.2.1 Síntesis de la 1-acetilisatina

Procedimiento

Se utiliza el equipo de la figura 52, se purga con N_2 y se adicionan 10 g (0.067967 mol) de isatina y 150 mL (1.5743 mol) de anhídrido acético en el siguiente orden: 75 mL de anhídrido, la isatina y finalmente los 75 mL de anhídrido restante.

Equipo:

- 1.- Soporte Universal
- 2.- Matraz de bola de 1 boca de 250 mL
- 3.- Refrigerante de rosario
- 4.- Mangueras
- 5.- Conexión
- 6.- Medición de flujo de nitrógeno
- 7.- Parrilla con agitación

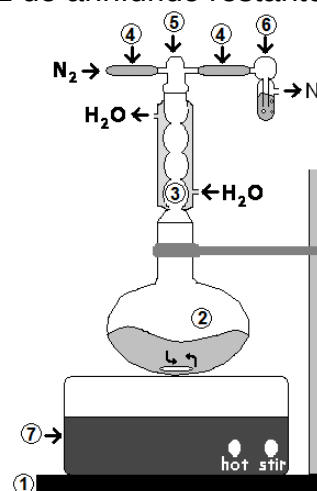


Figura 52. Equipo para la N-acilación.

Posteriormente se calienta a reflujo (138-140° C) y se agita durante 2-3 hrs, se enfría con agua y posteriormente con hielo para que cristalice el producto.

Los cristales de amarillos se filtran lavándose con un poco de metanol (el producto es levemente soluble en metanol), se secan en la campana y se purifican recrystalizándose con anhídrido acético destilado (6 g en 50 mL). En la tabla 2.7 se describen las condiciones de reacción de las acilaciones realizadas.

Tabla 2.7. Condiciones de reacción de acilaciones de la isatina.

Nombre	Clave	Isatina g (moles)	Anhídrido utilizado mL (moles)		Temperatura de la parrilla (°C)
1-acetilisatina	7	10 (0.067967)	anhídrido acético	150 (1.5743)	390
1-(trifluoracetil)isatina	8	2.5 (0.016991)	anhídrido trifluoracético	56.2 (0.4043)	70-100
1-propionilisatina	9	5 (0.033983)	anhídrido propiónico	135 (1.0529)	290

2.3 Síntesis de polímeros

El esquema general de las reacciones de polimerización, como se describen en la figura 53.

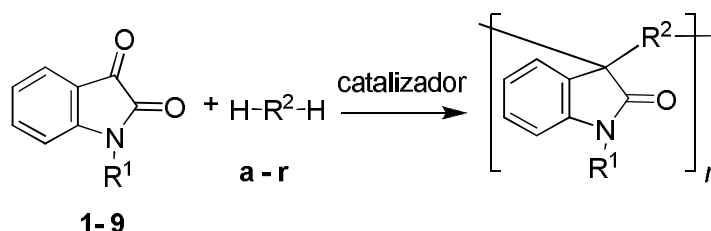


Figura 53. Reacción general de la polimerización de la isatina o sus derivados) con hidrocarburos aromáticos.

Para un mejor entendimiento del proceso de la reacción, en el texto al referirnos al reactivo **A** estaremos representando a la isatina o alguno de sus derivados (**1-9** ver fig. 46, Cap. 1) y al mencionar el reactivo **B** nos referiremos al compuesto aromático (**a-r** ver fig. 48, Cap. 1) tal y como está indicado en las tablas 2.8 a la 2.14.

Reactivos

Los reactivos ocupados para los polímeros pueden resumirse en: un monómero dicarbonílico **A** (isatina o sus derivados), un monómero que sea un compuesto aromático **B** (bifenilo, fluoreno, *p*-terfenilo, etc.) y un catalizador superácido (ácido trifluorometanosulfónico, TFSA, o la mezcla del TFSA con el ácido trifluoroacético, TFA). Cabe mencionar que en algunos casos también se usó diclorometano (CH_2Cl_2) como disolvente.

Procedimiento

Todas las síntesis se realizaron con estequiometría de 1:1. La técnica general para realizar las polimerizaciones, es la siguiente: se agrega la cantidad del reactivo **A** en un matraz Erlenmeyer de 10 mL, posteriormente se añade el reactivo **B** (ver tablas 2.6 a la 2.14) y se utiliza el sistema de reacción mostrado en la figura 54a, si la reacción necesita enfriamiento por ser exotérmica se usa el sistema de reacción de la figura 54b.

Equipo:

- 1.-Parrilla con agitación
- 2.-Matraz Erlenmeyer de 10 mL
- 3.-Pinzas
- 4.-Soporte Universal
- 5.-Baño de hielo + agua

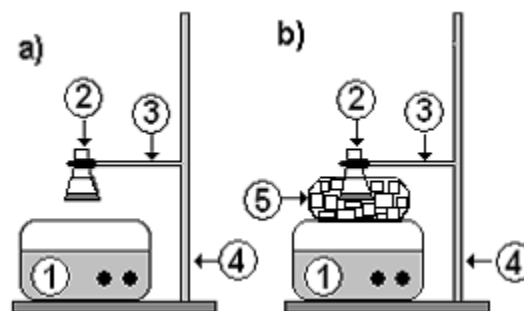


Figura 54. Equipo de Reacción:
a) sin enfriamiento, b) con enfriamiento.

Posteriormente en la campana se coloca el catalizador correspondiente y, si es el caso, el disolvente. Normalmente todo se disuelve inmediatamente. Si no lleva enfriamiento la reacción se deja en agitación de acuerdo a las tablas de tiempos de reacción mostradas en el capítulo 3 (3.7, 3.11-3.16) vigilándose continuamente (si la reacción necesita enfriamiento, el matraz Erlenmeyer se enfría en baño de hielo/agua antes de agregar el TFA y TFSA y una vez agregados los ácidos, esperamos 15-30 minutos antes de quitar el baño). La reacción se termina al precipitarse el producto en metanol pasando de una solución viscosa a una fibra normalmente de un tono amarillento o blanco.

Se deja en metanol 15 a 24 horas y posteriormente se purifica lavándose con metanol caliente cambiando a un color más tenue o bien volviéndose un polímero totalmente blanco. Finalmente se seca en la mufla a 80 °C por 24 horas, se pesa y se guarda para los posteriores análisis. Si es necesario, se purifica disolviendo el polímero correspondiente en una solución al 10% en CHCl_3 o DMF (en caso de ser insoluble en CHCl_3) y precipitando en metanol.

A continuación se enlistan los reactivos de las diferentes policondensaciones realizadas.

Tabla 2.8. Condiciones de polimerización utilizando la isatina.

Clave	Cantidad de monómeros			Medio de reacción			
	Reactivo A: Isatina g (moles)	Reactivo B g (moles)		R.E. 8% mL	CH ₂ Cl ₂ mL	TFA mL	TFSA mL
1a	0.589 (0.0040)	bifenilo	0.617 (0.0040)	---	---	3.2	2.1
1b	0.362 (0.00246)	feniléter	0.428 (0.00246)	3	---	1	---
1c	0.368 (0.0025)	fluoreno	0.424 (0.0025)	---	1.3	4.5	2.5
1d	0.276 (0.001875)	9,9-dimetil-9H-fluoreno	0.364 (0.001875)	---	---	3.45	0.6
1e	0.588 (0.0040)	9-etilcarbazol	0.781 (0.0040)	6	---	---	---
1f	0.294 (0.0020)	<i>p</i> -terfenilo	0.461 (0.0020)	---	2	1	1.2
1g	0.294 (0.0020)	2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol	0.695 (0.0020)	---	---	---	3.5
1h	0.199 (0.00135)	bifenol	0.251 (0.00135)	---	0.9	0.9	0.25
1j	0.368 (0.0025)	dimetilxantano	0.526 (0.0025)	---	---	4	1
1k	0.294 (0.0020)	1,2-difenoxietano	0.429 (0.0020)	2	---	2	---
1l	0.294 (0.0020)	éter dibenzo-18-corona-6	0.721 (0.0020)	3.1	---	2.1	---
1m	0.294 (0.0020)	éter dibenzo-24-corona-8	0.897 (0.0020)	3.1	---	2.1	---

Tabla 2.9. Condiciones de polimerización utilizando la 1-metilisatina.

Clave	Cantidad de monómeros			Medio de reacción			
	Reactivo A: 1-metilisatina g (moles)	Reactivo B g (moles)		R.E. 8% mL	CH ₂ Cl ₂ mL	TFA mL	TFSA mL
2a	0.645 (0.0040)	bifenilo	0.617 (0.0040)	---	---	2.1	3.2
2c	0.403 (0.0025)	fluoreno	0.415 (0.0025)	---	---	4.6	0.7
2d	0.129 (0.0008)	9,9-dimetil-9H-fluoreno	0.155 (0.0008)	---	2.3	---	0.7
2e	0.322 (0.0020)	9-etilcarbazol	0.391 (0.0020)	---	0.5	0.6	---
2f	0.322 (0.0020)	<i>p</i> -terfenilo	0.461 (0.0020)	---	2	1	1.2
2g	0.217 (0.00135)	2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol	0.469 (0.00135)	---	---	---	2
2h	0.226 (0.0014)	2,2'-bifenol	0.261 (0.0014)	---	0.8	0.8	0.5
2i	0.435 (0.0027)	1,1'-bi-2-naftol	0.773 (0.0027)	---	2	2	1
2o	0.168 (0.00104)	2,2'-(perfluoro-1,4-fenileno)bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno)	0.556 (0.00104)	---	3.9	---	0.65
2p	0.145 (0.0009)	2,7-bis(9',9'-dimetil-9'H-fluoren)-9H-fluoren-9-ona	0.508 (0.0009)	---	2.5	---	0.6
2op	0.129 (0.0008)	2,2'-(perfluoro-1,4-fenileno)bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno)	0.214 (0.0004)	---	3.5	---	0.5
		2,7-bis(9',9'-dimetil-9'H-fluoren)-9H-fluoren-9-ona	0.226 (0.0004)				
2r	0.129 (0.0008)	4,7-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol	0.416 (0.0008)	---	2.3	---	0.7

Tabla 2.10. Condiciones de polimerización utilizando la 1-fenilisatina.

	Cantidad de monómeros			Medio de reacción			
Clave	Reactivo A: 1-fenilisatina g (moles)	Reactivo B g (moles)		R.E. 8% mL	CH ₂ Cl ₂ mL	TFA mL	TFSA mL
3a	0.893 (0.0040)	bifenilo	0.617 (0.0040)	---	---	2.1	3.2
3b	0.540 (0.00242)	feniléter ¹	0.412 (0.00245)	3	---	1	---
3c	0.558 (0.0025)	fluoreno	0.416 (0.0025)	---	---	4.6	0.7
3d	0.179 (0.0008)	9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoreno	0.155 (0.0008)	---	2.2	---	0.8
3f	0.446 (0.0020)	<i>p</i> -terfenilo	0.461 (0.0020)	---	2	1	1.2
3g	0.446 (0.0020)	2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol	0.695 (0.0020)	---	---	---	3.5
3h	0.301 (0.00135)	2,2'-bifenol	0.251 (0.00135)	---	0.9	0.9	0.3
3k	0.603 (0.0027)	1,2-difenoxietano	0.578 (0.0027)	3	---	3	---
3l	0.446 (0.0020)	éter dibenzo-18-corona-6	0.721 (0.0020)	3.1	---	2.1	---
3m	0.446 (0.0020)	éter dibenzo-24-corona-8	0.897 (0.0020)	3.1	---	2.1	---
3n	0.446 (0.0020)	1,6-bis(4-fenoxifenil)hexano-1,6-diona	0.672 (0.0020)	---	---	0.5	3
3ñ	0.446 (0.0020)	1,10-bis(4-fenoxifenil)decano-1,10-diona	1.012 (0.0020)	---	---	1.5	2.5
3p	0.095 (0.0004249)	2,7-bis(9',9'-dimetil-9' <i>H</i> -fluoren)-9 <i>H</i> -fluoren-9-ona	0.24 (0.0004249)	---	1.3	---	0.3
3pr	0.179 (0.0008)	2,7-bis(9',9'-dimetil-9' <i>H</i> -fluoren)-9 <i>H</i> -fluoren-9-ona	0.226 (0.0004)	---	2.3	---	0.7
		4,7-bis(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol	0.208 (0.0004)				
3q	0.179 (0.0008)	2,2'-(2,5-bis(trifluorometil)-1,4-fenilen)bis(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoreno)	0.479 (0.0008)	---	2.3	---	0.7
3r	0.179 (0.0008)	4,7-bis(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol	0.416 (0.0008)	---	2.3	---	0.7

¹ La reacción se llevó a cabo a temperatura de 30-35°C.

Tabla 2.11. Condiciones de polimerización usando la 1-(4-fluorofenil)isatina.

Clave	Cantidad de monómeros			Medio de reacción			
	Reactivo A: 1-(4-fluorofenil)isatina g (moles)	Reactivo B g (moles)		R.E. 8% mL	CH ₂ Cl ₂ mL	TFA mL	TFSA mL
4a	0.844 (0.0035)	bifenilo	0.540 (0.0035)	---	---	2.3	5
4f	0.362 (0.0015)	<i>p</i> -terfenilo	0.346 (0.0015)	---	2	1.2	1

Tabla 2.12. Condiciones de polimerización usando la 1-(3-(trifluorometil)fenil)isatina.

Clave	Cantidad de monómeros			Medio de reacción			
	Reactivo A: 1-(3-(trifluorometil)fenil)isatina g (moles)	Reactivo B g (moles)		R.E. 8% mL	CH ₂ Cl ₂ mL	TFA mL	TFSA mL
5a	0.437 (0.0015)	bifenilo	0.231 (0.0015)	---	---	1.2	2
5f	0.437 (0.0015)	<i>p</i> -terfenilo	0.346 (0.0015)	---	2	1.2	1

Tabla 2.13. Condiciones de polimerización de la 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina.

Clave	Cantidad de monómeros			Medio de reacción			
	Reactivo A: 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina g (moles)	Reactivo B g (moles)		R.E. 8% mL	CH ₂ Cl ₂ mL	TFA mL	TFSA mL
6a	0.539 (0.0015)	bifenilo	0.231 (0.0015)	---	---	1	2.2
6f	0.539 (0.0015)	<i>p</i> -terfenilo	0.345 (0.0015)	---	2	1.2	1
6o	0.373 (0.00104)	2,2'-(perfluoro-1,4-fenileno)bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno)	0.556 (0.00104)	---	3.9	---	0.65

Tabla 2.14. Condiciones de polimerización utilizando la 1-acetilisatina.

Clave	Cantidad de monómeros		Medio de reacción			
	Reactivo A: 1-acetilisatina g (moles)	Reactivo B g (moles)	R.E. 8% mL	CH ₂ Cl ₂ mL	TFA mL	TFSA mL
7a	0.567 (0.003)	bifenilo 0.463 (0.003)	---	---	1.6	2.4
7d	0.151 (0.0008)	9,9-dimetil-9H-fluoreno 0.155 (0.0008)	---	2.2	---	0.8
7f	0.378 (0.002)	<i>p</i> -terfenilo 0.461 (0.002)	---	2	1	1.2
7g	0.189 (0.001)	2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol 0.347 (0.001)	---	---	---	2.2
7i	0.255 (0.00135)	1,1'-bi-2-naftol 0.386 (0.00135)	---	1.4	---	0.6

2.4 Modificación química de polímeros

Con base en las acilaciones realizadas a la isatina en el apartado 2.2 utilizando el método propuesto, que consiste en calentar la isatina con el anhídrido correspondiente, se propuso el siguiente método para hacer la *N*-acilación de los polímeros basados en la reacción de la isatina y un reactivo aromático.

Procedimiento

Se instala el sistema mostrado en la figura 55.

Equipo:

- 1.- Soporte Universal
- 2.- Matraz Erlenmeyer de 10 mL
- 3.- Refrigerante de Rosario
- 4.- Mangueras
- 5.- Conexión
- 6.- Medición de flujo de nitrógeno
- 7.- Termómetro
- 8.- Baño de aceite
- 9.- Parrilla con agitación

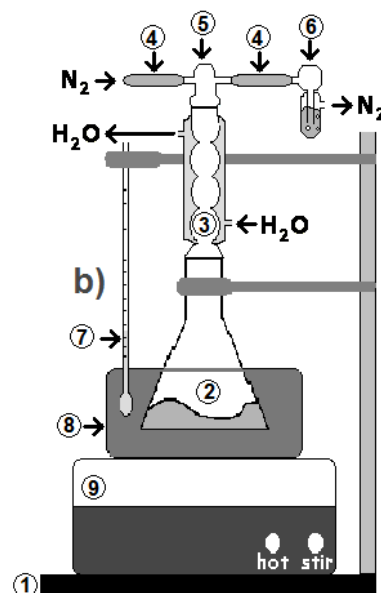


Figura 55. Equipo de acilación para polímeros basados en la isatina.

En un matraz Erlenmeyer de 10 mL (fig.55-2) se agregó el polímero a modificar, posteriormente el anhídrido correspondiente y finalmente el clorobenceno como disolvente. La mezcla se agitó 4 hrs elevando la temperatura hasta que se logró un reflujo leve, en atmósfera de nitrógeno como se indica en la figura 55. Se termina la reacción y se vacía en etanol obteniéndose una fibra y película color blanco. Posteriormente se lava con metanol frío varias veces y se seca para su análisis.

2.5 Estudio de la reacción de la isatina con el bifenilo

La síntesis de la isatina con el bifenilo se utilizó como reacción modelo para conocer y analizar la influencia de la concentración del monómero, la acidez del medio, la temperatura y el tiempo de la polimerización.

2.5.1 Influencia de la concentración del monómero

Para estudiar la concentración se fijaron los parámetros de tiempo en 10 horas de reacción, la temperatura en 25° C (T ambiente) y el volumen total en 4 mL (1.6 mL de TFA y 2.4 mL de TFSA). Las reacciones se realizaron variando la concentración de la reacción de 0.075 a 1.25 M.

2.5.2 Influencia de la acidez del medio de reacción

Para estudiar la influencia de la acidez del medio se fijaron los parámetros de tiempo en 10 horas de reacción, temperatura ambiente, concentración de 0.75 M y el volumen total en 4 mL. Las reacciones se realizaron variando la cantidad de mililitros de TFSA agregados, de 1.6 mL a 3 mL.

Cabe mencionar que también se estudiaron brevemente otros catalizadores ácidos para ver su influencia en la reacción de síntesis. Para ello se fijaron parámetros idénticos a los mencionados en el párrafo anterior. Los ácidos probados fueron: Reactivo de Eaton al 8% (mezcla de ácido metanosulfónico y P_4O_{10}) [124], ácido metanosulfónico y TFSA puro.

2.5.3 Influencia de la temperatura

Para estudiar la influencia de la temperatura, se fijaron los parámetros de concentración (0.75 M) y el volumen total (4 mL). Se varió la temperatura desde 0° C hasta 80 °C.

2.5.4 Influencia del tiempo de reacción

Para conocer la influencia del tiempo de reacción se fijaron los parámetros de concentración (0.75 M), relación de acidez de moles de TFSA/moles isatina (en 9.04111) y el volumen total (4 mL).

2.6 Técnicas de análisis**

2.6.1 Prueba de solubilidad de polímeros

En todos los casos se tomó 0.001 g de polímero y se solubilizó en 1 mL de los siguientes disolventes: CHCl_3 , TCE, H_2SO_4 , THF, DMF, NMP, DMSO, dioxano, ácido dicloroacético y ciclohexanona esperando su disolución y posteriormente calentando los que no se disolvieron.

2.6.2 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier

Los grupos funcionales de los polímeros obtenidos se confirmaron por espectrometría de infrarrojo. Todos los espectros de las muestras se corrieron en un intervalo de 600 a 3500 cm^{-1} a temperatura ambiente, en un FT-IR Nicolet IS10 Thermo Scientific. Las muestras se midieron mediante la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection).

** Los fundamentos de las técnicas aquí mencionadas se describen brevemente en el apéndice B.

2.6.3 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C

La estructura de los polímeros sintetizados se comprobó mediante los experimentos de RMN de: ^1H , ^{13}C , DEPT, COSY, HMQC y HMBC. Todos los espectros se obtuvieron en un Bruker Avance 400 MHz.

Las muestras se prepararon disolviendo 0.065 g de polímero en 1 mL de disolvente deuterado.

2.6.4 Análisis térmico

La termoestabilidad de los polímeros obtenidos así como los cambios efectuados en función de la variación de la temperatura en la cual se encontraban, se estudiaron mediante DSC y TGA.

2.6.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo con 2 y 3 mg de muestra de polímero en polvo, empleando una cápsula de aluminio vacía como referencia. Se realizaron dos ciclos de calentamiento continuos de 40 °C a 400 °C en atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se empleó un calorímetro diferencial de barrido 2910 TA Instruments.

2.6.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría se realizó con 6 mg de muestra de polímero en polvo en atmósfera de aire y de nitrógeno, calentando a una velocidad de 10 °C/min, hasta 800-1000 °C. Se empleó un analizador termogravimétrico TGA Q500, TA Instruments.

2.6.5 Determinación de la densidad

La medición de la densidad se realizó mediante el método de la columna de densidad variable usándose disoluciones de cloruro de zinc a 30 °C, en donde las películas utilizadas se obtuvieron por evaporación de las disoluciones de 0.1 g de polímero en 3 mL de cloroformo para polímeros con derivados de la isatina y de 0.14 g en 2 mL de 1-metil-2-pirrolidona (NMP) para polímeros insolubles en cloroformo. Posteriormente fueron cuidadosamente secadas las películas, primero en un horno de convección por 2 días y posteriormente en un horno de vacío por 3 días (el primer día a 50 °C, el segundo día a 100 °C y el tercer día a 150 °C) antes de realizar sus mediciones.

2.6.6 Medida del volumen libre

En base a los resultados obtenidos de densidades de los polímeros sintetizados se calculó la fracción de volumen libre existente en cada uno de ellos, para ello se calculó el peso molecular de la unidad monomérica y su volumen de van der Waals, posteriormente se realizaron los cálculos correspondientes (ver apéndice B).

2.6.7 Medida de la viscosidad inherente

Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo utilizando disoluciones de cada polímero preparadas con 0.02 g de polímero y 10 mL de 1-metil-2-pirrolidona (NMP). Para su medición, se utilizó un viscosímetro tipo Ubbelohde sumergido en un baño con agua, todas las mediciones se realizaron a temperatura constante de 25.1 °C. El tiempo de caída de la solución se midió con ayuda de un cronómetro manual.

Inicialmente se midió el tiempo de flujo a través del viscosímetro de la NMP y posteriormente el de las disoluciones.

2.6.8 Pesos moleculares

La medición de los pesos moleculares se realizó mediante el método de cromatografía de permeación en gel (GPC) usando la técnica de SEC-MALLS (cromatografía de exclusión de tamaño acoplada a un sistema multiangular de luz láser).

La concentración de la muestra polimérica en tetrahidrofurano (THF) fue de 2 mg/mL; mientras que para las muestras en dimetilformamida (DMF) fue de 4 mg/mL.

El dn/dc (incremento en el índice de refracción con respecto a la concentración) de los polímeros se determinó usando 6 disoluciones con una concentración en el intervalo de 6×10^{-3} a 30×10^{-3} mg/mL.

Las mediciones se desarrollaron a 25 °C utilizando un sistema de cromatografía marca Waters Alliance 2695 acompañado a un fotómetro multiangular de dispersión de luz de rayo láser modelo DAWN EOS.

2.6.9 Estudios sobre óptica no lineal

La respuesta no lineal cúbica se estimó usando la técnica de generación del tercer armónico (THG por sus siglas en inglés) de Maker-Fringes con el propósito de medir $\chi^{(3)}$ y conocer los efectos electrónicos ópticos no lineales.

Las $\chi^{(3)}$ se estudiaron en películas obtenidas a partir de los polímeros disueltos en cloroformo. Las películas fueron depositadas en sustratos de sílice usando la técnica de spin-coating con espesores entre 85 y 200 nm. Las mediciones de THG se desarrollaron en ángulos incidentes en el intervalo de -40° a 40° con pasos de 0.27° .

Los espectros de absorción se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 900.

2.6.10 Estudios de la aplicación de los polímeros como OLEDs

Las mediciones de absorción se realizaron utilizando películas delgadas en discos de cuarzo (100 nm de grosor), fueron realizadas en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 19. Las medidas de fluorescencia se realizaron usando espectrofluorímetro Jobin-Yvon Fluorolog a bajas temperaturas.

La caracterización del OLED (Organic Light Emitting Diode) se realizó con una fuente Keithley 2400, un fotodiodo calibrado y un espectrómetro Ocean Optics SD2000 CCD bajo atmósfera de argón.

2.6.11 Medición de las propiedades de transporte

Para la medición de las propiedades de transporte se utilizó una celda de permeación estándar. Se utilizó para determinar la permeabilidad de un gas puro a 35 °C con una presión de alimentación de 2 atm. Durante los experimentos el incremento de la presión en la región permeada por la membrana fue seguido por un transductor de presión absoluta marca Baratrón MKS tipo 672B.

Fueron medidos los siguientes gases de ultra pureza: He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂. La selectividad para cada par ij de gases fue calculada de acuerdo a la fórmula: $\alpha_{ij} = P_i/P_j$

Capítulo 3

Discusión de Resultados

3.1 Síntesis y caracterización de nuevos monómeros derivados de la isatina

La mayoría de los monómeros utilizados para las reacciones de policondensación que se realizaron en el presente trabajo son comerciales, pero también se prepararon en el laboratorio algunos nuevos derivados de la isatina como la: 1-(4-fluorofenil)isatina (**4**), 1-(3-(trifluorometil)fenil)isatina (**5**), 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina (**6**), 1-acetilisatina (**7**) y 1-propionilisatina (**8**).

3.1.1 *N*-arilación de la isatina

En 1977 Khan y Rocha [102] propusieron una ruta para la *N*-arilación de los indoles donde éstos podían ser *N*-arilados con un halonitrobenceno o bromobenceno en presencia de carbonato de potasio y cobre(II) en DMF, sin embargo al extrapolarlo al caso de la isatina, se obtenían rendimientos muy bajos. Posteriormente G. M. Coppola [62] propuso una nueva ruta para la *N*-arilación de la isatina al utilizar las condiciones mencionadas anteriormente pero sin hacer uso del carbonato de potasio teniendo mejores rendimientos, es este método en el que nos hemos basado para la obtención de los monómeros **4-6**.

El esquema general de síntesis de los monómeros: 1-(4-fluorofenil)isatina (**4**), 1-(3-(trifluorometil)fenil)isatina (**5**), 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina (**6**) puede observarse en la figura 56.

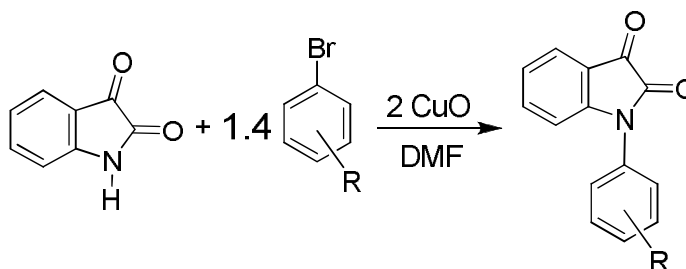


Figura 56. *N*-arilación de la isatina.

Los datos de los monómeros obtenidos se encuentran en la tabla 3.1 donde se resumen los tiempos de reacción y rendimientos de las síntesis realizadas.

Tabla 3.1. Monómeros obtenidos a partir de la isatina.

Derivado de la isatina	Clave	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Temperatura de fusión (°C)
1-(4-fluorofenil)isatina	4	4 hrs 43 min	30.1	236-238
1-(3-(trifluorometil)fenil)isatina	5	4 hrs 32 min	40.2	130-132
1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina	6	7 hrs 32 min	25.7	108-110

Los monómeros **4** y **5** son cristales de color naranja oscuro mientras que el **6** es un polvo amarillo canario.

Parte importante de la caracterización fue la determinación estructural del monómero, en la figura 57 se muestra el espectro de RMN ^1H del la 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina (**6**).

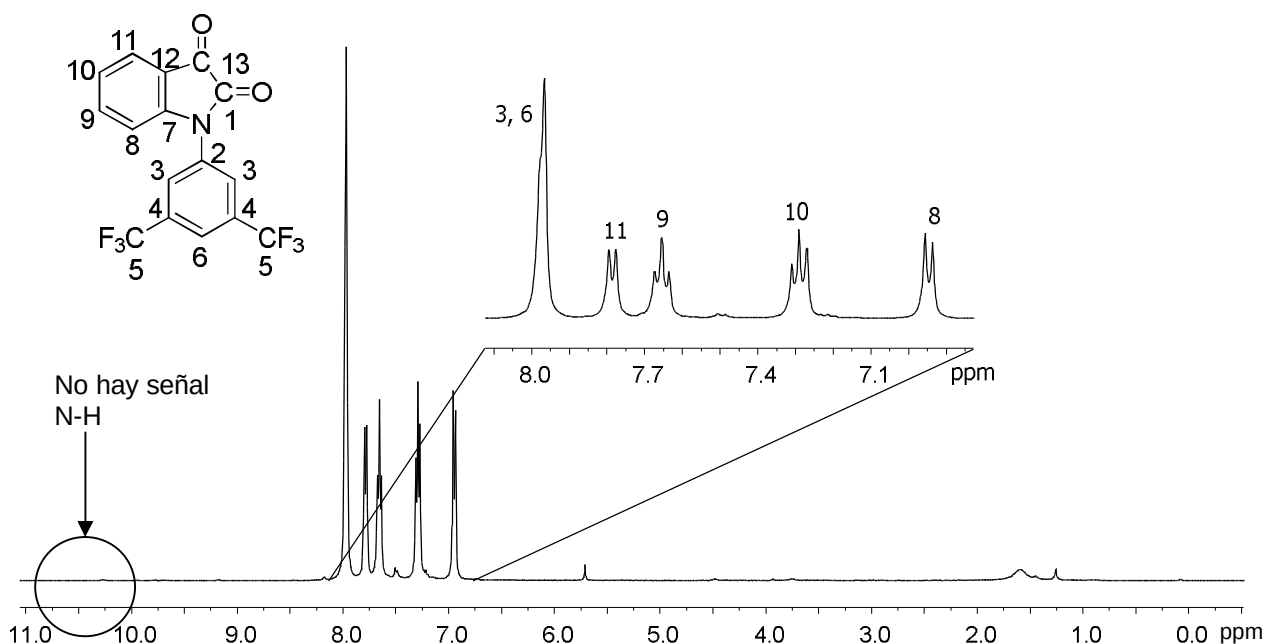


Figura 57. RMN de ^1H de la 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina (**6**) en CDCl_3 .

La ausencia de señales en la región de 10.5-11.5 ppm (fig. 58) comprueba la completa sustitución de la isatina por el grupo 3,5-bis(trifluorometil)fenilo, mientras que en el espectro de ^{13}C las 13 señales propuestas corresponden a las mostradas en la figura 58.

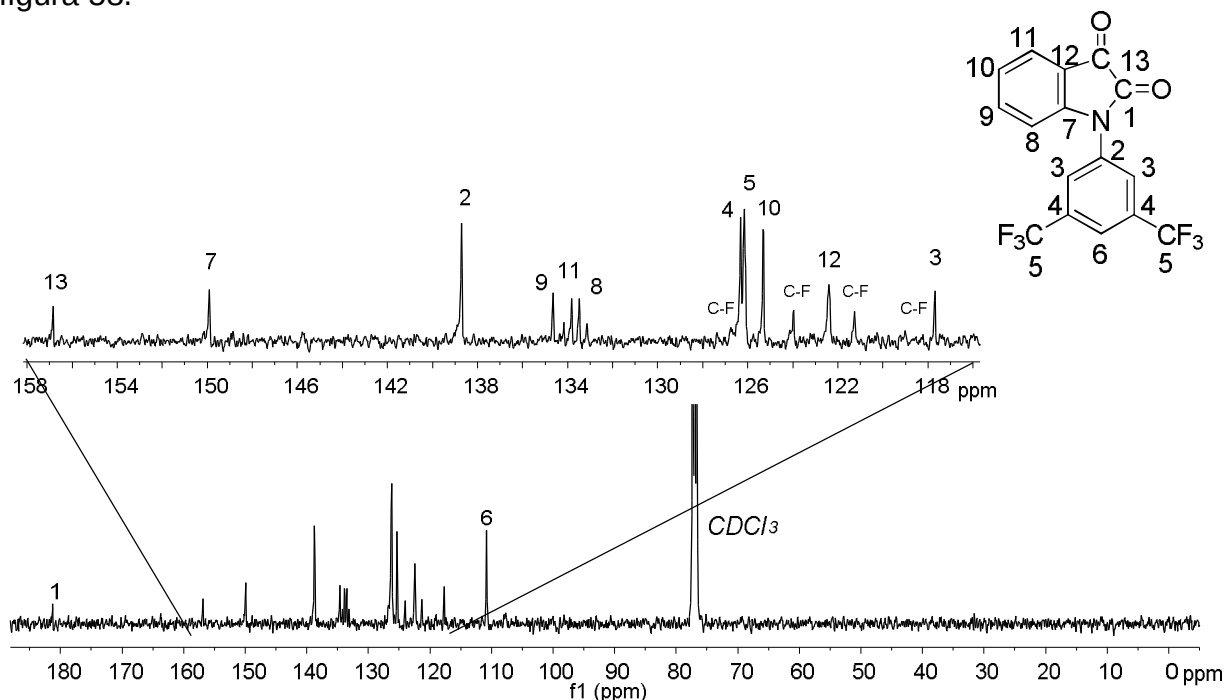


Figura 58. RMN de ^{13}C de la 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina (**6**) en CDCl_3 .

Los monómeros obtenidos se utilizaron en diversas reacciones de policondensación con diferentes compuestos aromáticos.

3.1.2 *N*-acilación de la isatina

La síntesis de los derivados de la isatina **7-9** (fig. 47) se realizaron en base a las descripciones hechas por Suida [103] y por Liebermann y Kraus [104, 105] para obtener la 1-acetilisatina, y posteriormente diferentes acil derivados de la isatina.

El esquema general de la síntesis de los monómeros: 1-acetilisatina (**7**), 1-(trifluoroacetil)isatina (**8**) y 1-propionilisatina (**9**) puede observarse en la figura 59.

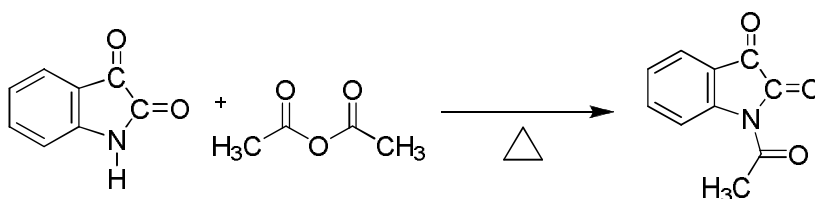


Figura 59. *N*-acilación de la isatina.

Los datos de los monómeros obtenidos se describen en la tabla 3.2. En los casos **7** y **9** se obtuvieron cristales amarillos en forma de aguja, con el **8** se obtuvo un polvo color amarillo que con el paso del tiempo se descompone a isatina cambiando a un polvo naranja claro.

Tabla 3.2. Monómeros obtenidos a partir de la isatina y un anhídrido.

Derivado de la isatina	Clave	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Temperatura de fusión (°C)
1-acetilisatina	7	3	37.0	142-144
1-(trifluoroacetil)isatina	8	144	64.0	---
1-propionilisatina	9	5	22.6	120-122

La comparación del espectro de IR de la isatina con el de la *N*-acetilisatina (fig. 60) comprueba la sustitución de los grupos funcionales más importantes: la interacción de estiramiento a 3190 cm^{-1} correspondiente al grupo N-H de la isatina es sustituida por las interacciones correspondientes a C-H aromáticos y alifáticos; las interacciones características de la vibración simétrica de flexión del grupo metilo a 1374 cm^{-1} y las vibraciones de flexión y estiramiento a 1331 y 1306 cm^{-1} correspondientes a la interacción del carbonilo del grupo acetil, además de la aparición de un segundo carbonilo correspondiente al grupo acetil que sustituyó al hidrógeno de la isatina.

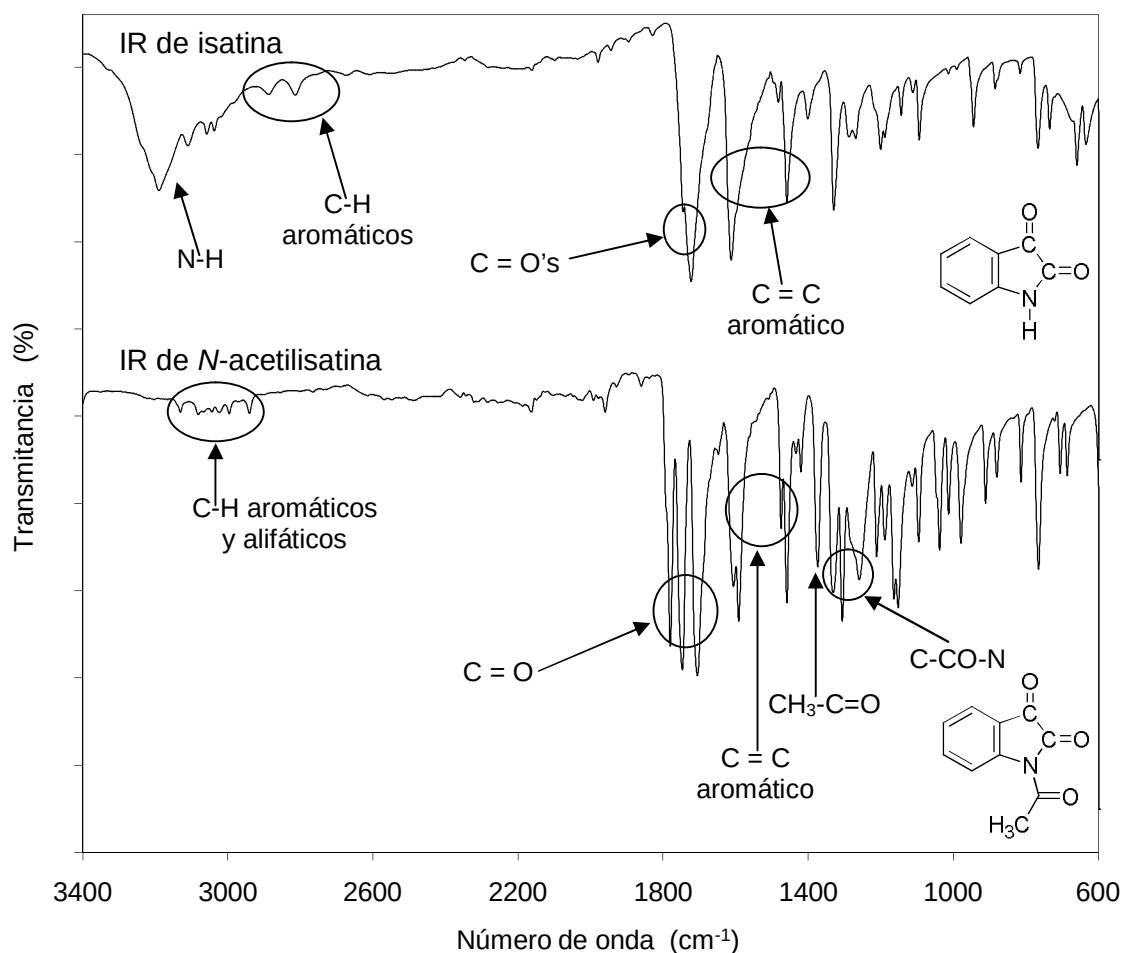


Figura 60. Espectros de IR de la isatina y la N-acetilisinatina.

Finalmente, al existir la descomposición del monómero 1-(trifluoroacetil)isatina (8) solamente se utilizaron los monómeros provenientes del anhídrido acético y propiónico (7 y 9).

3.2 Estudio de la reacción de la isatina con el bifenilo

De los monómeros aromáticos propuestos (fig. 48) para reaccionar con la isatina se eligió al bifenilo para analizar los diferentes parámetros de síntesis de la policondensación por las siguientes razones:

- a) La isatina y el bifenilo son monómeros comerciales y baratos.

- b) La reacción sucede en condiciones homogéneas lo que permite un mejor control de los diferentes factores que influyen en la síntesis.
- c) El polímero resultante tiene propiedades prometedoras.
- d) Los datos obtenidos experimentalmente pueden ser comparados con los obtenidos teóricamente al tratarse ambos de monómeros pequeños.

Debido a los puntos anteriores, la reacción de la isatina con el bifenilo se eligió como modelo para analizar la influencia de la concentración del monómero, la acidez del medio, la temperatura y el tiempo en la reacción de polimerización.

Los datos obtenidos por medio del modelo de síntesis propuesto sirvieron de base para predecir las condiciones de reacción óptimas para la familia de isatinas (fig. 47) con los diferentes compuestos aromáticos elegidos (fig. 48).

La reacción de isatina con el bifenilo se describe a continuación: se agregó al matraz de reacción la isatina recristalizada, luego el bifenilo pulverizado, posteriormente el TFA (que instantáneamente disuelve a la isatina, mas no al bifenilo), teniendo así una disolución naranja con partículas de bifenilo en suspensión. Por último, al agregar el TFSA hay desprendimiento de calor, que está en función de la concentración de la isatina (siendo menor entre menor sea la concentración), cambiando el color de la disolución de naranja a roja. Una vez iniciada la reacción el bifenilo comienza a disolverse lentamente obscureciendo la disolución hasta finalmente tener una disolución rojo oscuro que con el paso del tiempo aumenta su viscosidad. La reacción finaliza precipitándose en metanol y pasando de la disolución rojo oscuro a una fibra blanca. Se lava con metanol caliente, se deja secar, se disuelve en dimetilformamida y se reprecipita en metanol para posteriormente lavar con metanol caliente, por último se seca en un horno de convección. Al final se obtiene un polímero color blanco.

3.2.1 Influencia de la acidez del medio de reacción

3.2.1.1 Pruebas con diferentes catalizadores

La eficiencia de la reacción de hidroxialquilación [98] depende del tipo de ácido usado así como su concentración, es por ello que se investigaron diferentes catalizadores superácidos para la reacción de la isatina con el bifenilo: el reactivo de Eaton al 8%, el ácido metanosulfónico (MSA) y el ácido trifluorometansulfónico (TFSA).

Tabla 3.3. Influencia de diversos catalizadores en la reacción.

Clave	Catalizador utilizado	Tiempo de reacción	Calidad del polímero obtenido
PMC-339	R. E. 8%	24 hrs 46 min	oligómero
PMC-340	MSA	24 hrs 47 min	oligómero
PMC-343	MSA (T= 70°C)	10 hrs	oligómero
PMC-265 ^a	TFSA	5 min	fibra y película (1.47 dL*g ⁻¹)

^a No reacciona todo el bifenilo.

Como describe la tabla 3.3 en todos los casos se obtuvieron oligómeros, menos al usarse TFSA puro. Sin embargo, en éste último caso la reacción sucede con extrema rapidez por lo que no hay suficiente tiempo para que reaccione la totalidad del monómero aromático obteniéndose al final un polímero en su mayoría entrecruzado.

3.2.1.2 Pruebas con diferentes relaciones de TFSA/TFA

Una gran ventaja del uso de la mezcla TFSA/TFA, con respecto al uso de otros catalizadores superácidos, es que se puede controlar gradualmente la acidez de la reacción y ello nos permite tener más control sobre las condiciones de reacción y sobre el producto obtenido. En la tabla 3.4 se presentan los resultados de las reacciones realizadas con isatina y bifenilo en una mezcla de TFSA/TFA manteniendo constante la concentración del monómero (0.75 M) y el tiempo de reacción (10 hrs).

Tabla 3.4. Variación de la acidez de la reacción.

Clave	TFSA (mL)	TFSA (mol) / Isatina (mol)	Viscosidad η_{inh} (dL*g ⁻¹)
PMC-337	1.6	6.03	0.08
PMC-336	1.8	6.78	0.16
PMC-338	2	7.53	0.31
PMC-335	2.2	8.29	0.72
PMC-333	2.4	9.04	0.77
PMC-329	2.6	9.79	0.80
PMC-330 ^b	2.8	10.55	1.07
PMC-334 ^b	3	11.30	0.76

^b Éstos polímeros al realizarles sus medidas de viscosidades se observó que había un poco de gel insoluble en la disolución, por lo que se filtró y la disolución resultante fue a la que se midió su viscosidad.

Al graficar los datos anteriores (fig. 61) se observa que conforme aumenta la acidez del medio de reacción, es decir entre mayor cantidad de TFSA que se agregue, se obtienen mejores viscosidades y por ende polímeros con mejores pesos moleculares.

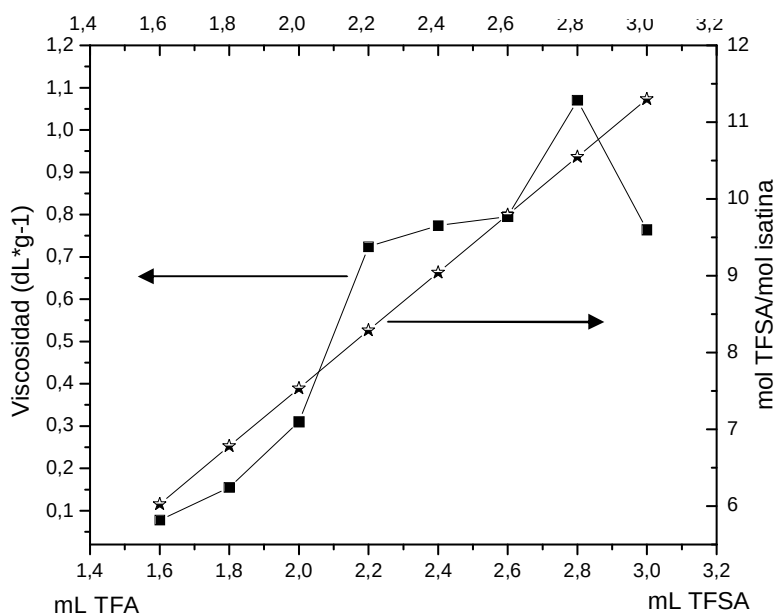


Figura 61. Gráfica de variación de la acidez vs viscosidad de los polímeros.

Tomando en cuenta los datos anteriores, se observa que a partir de una relación de mol de TFSA/mol de isatina de 10.5 se presenta entrecruzamiento del polímero hasta obtener casi un gel en 11.30, por lo que podemos decir que la zona óptima de acidez para trabajar y obtener polímeros con buenas propiedades es entre 8.3 y 9.7 mol de TFSA/mol de isatina puesto que debajo de este intervalo hay una drástica caída en la viscosidad y obtendremos polímeros de baja calidad.

3.2.2 Influencia de la concentración del monómero

Normalmente las reacciones de policondensación se llevan a cabo usando altas concentraciones de los monómeros ya que esto favorece una polimerización lineal. Como sabemos en la policondensación pueden darse ciclaciones las cuales son reacciones unimoleculares (intramoleculares) que provocan la obtención de polímeros con bajo peso molecular, mientras que la polimerización lineal es una reacción bimolecular (intermolecular) en donde pueden obtenerse polímeros con alto peso molecular.

La velocidad para tener un polímero lineal es mucho mayor con forme la concentración del monómero se incrementa, sin embargo el tipo de reacciones que se desarrollaron en la presente tesis presentan la peculiaridad de que a una menor concentración del monómero se obtienen polímeros lineales con altos pesos moleculares.

Los resultados de las reacciones que se realizaron de isatina con bifenilo variando su concentración contra su viscosidad se presentan en la figura 62, los datos obtenidos (tabla 3.5) demuestran una clara tendencia que indica que se obtienen mejores viscosidades a bajas concentraciones de monómero hasta lograr un máximo cercano a 0.1 M, ya que después se observa una abrupta disminución de la viscosidad y consecuentemente del peso molecular puesto que a partir de ahí se tiene como resultado de la reacción solamente polvo con una baja viscosidad.

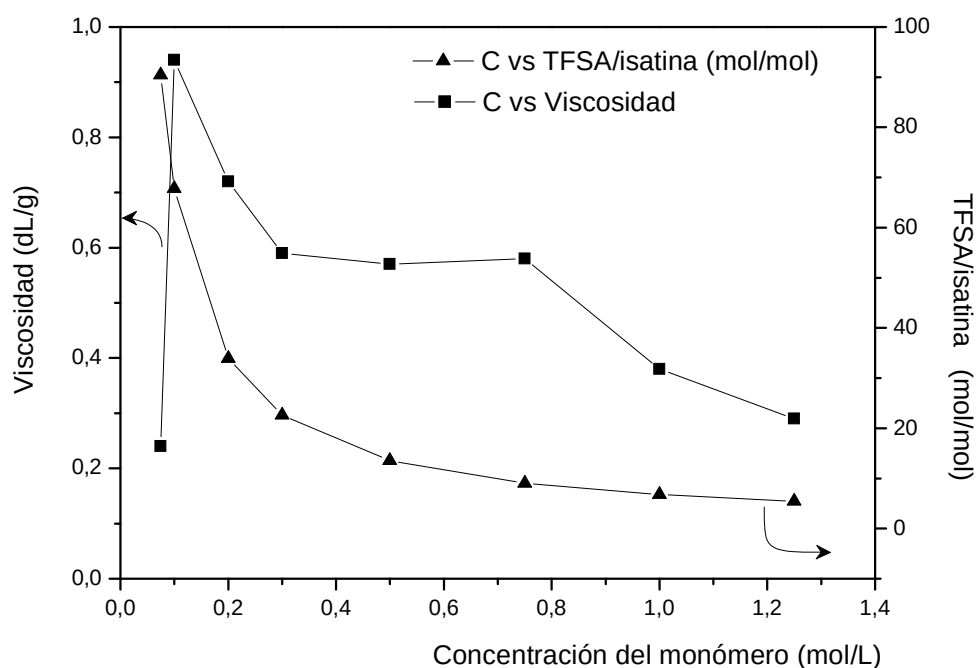


Figura 62. Gráfica de concentración de monómeros vs viscosidad.

Estos resultados los podemos correlacionar con la obtención de buenos pesos moleculares en el intervalo de 0.3 M a 0.1 M como se informa en la tabla 3.5 ya que un polímero presentará una mayor viscosidad conforme aumente su peso molecular.

Tabla 3.5. Relación de viscosidad y pesos moleculares de polímeros provenientes de la isatina + bifenilo

Clave	$C_{\text{monómero}}$ (mol/L)	TFSA (mol)/ Isatina (mol)	Viscosidad η_{inh} (dL*g ⁻¹)	M_w	M_n	Polidispersidad
PMC-395	0.075	90.41	0.24	6.040×10^4	4.857×10^4	1.224
PMC-363	0.1	67.81	0.94	1.494×10^5	1.297×10^5	1.152
PMC-373	0.2	33.90	0.72	9.578×10^4	7.863×10^4	1.218
PMC-374	0.3	22.60	0.59	6.957×10^4	5.536×10^4	1.257
PMC-375	0.5	13.56	0.57	6.333×10^4	4.563×10^4	1.388
PMC-333	0.75	9.04	0.58	6.662×10^4	4.546×10^4	1.466
PMC-352	1	6.78	0.38	4.365×10^4	3.047×10^4	1.433
PMC-354	1.25	5.42	0.29	3.029×10^4	2.101×10^4	1.441

La relación existente entre el aumento de viscosidad -y peso molecular- con la disminución de la concentración (fig. 62) se atribuye a que al tener una baja concentración de monómero junto con una alta relación de mol de TFSA/mol de isatina permite que el catalizador protone fácilmente al compuesto dicarbonílico y se favorezca la reacción de sustitución superelectrofílica aromática.

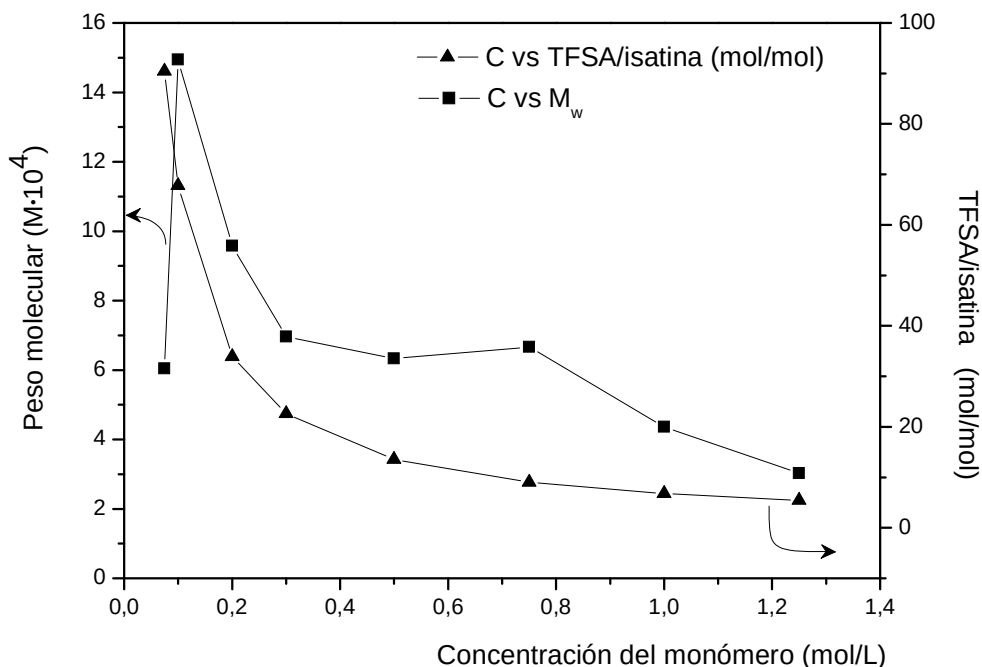


Figura 63. Gráfica de concentración de monómeros vs peso molecular.

Es conocido que al aumentar la concentración en la reacción de policondensación la velocidad de la reacción aumenta y por lo tanto el peso molecular. En nuestro caso de estudio se da una contradicción aparente ya que a bajas concentraciones se tuvieron polímeros con un alto peso molecular, sin embargo debemos reparar que el sistema de reacción no usa un disolvente inerte si no que utiliza un sistema disolvente-catalizador, por lo que en condiciones diluidas la cantidad de mol de TFSA/mol de isatina existentes aumentará provocando a su vez un aumento en la velocidad de la reacción y del peso molecular conforme disminuye la concentración de la disolución hasta llegar, según los experimentos realizados, a una concentración crítica a partir de la cual se dará una disminución en la viscosidad y por lo tanto del peso molecular.

Si comparamos las figuras 62 y 63 existe una relación directamente proporcional entre la viscosidad y los pesos moleculares por lo que en el presente trabajo se tomó a la viscosidad como punto de referencia para establecer si un polímero tenía o no un alto peso molecular.

3.2.3 Influencia de la temperatura

Las reacciones de policondensación de isatina y sus derivados con bifenilo se realizaron a temperatura ambiente (25 °C) ya que se observó que si se disminuye la temperatura no hay un aumento considerable en la viscosidad de la reacción, en cambio si se aumenta la temperatura puede obtenerse una mayor viscosidad pero simultáneamente existe el riesgo de obtener polímeros entrecruzados o bien productos coloreados.

3.2.4 Influencia del tiempo de reacción

Es importante monitorear el tiempo de las reacciones de policondensación, ya que si es demasiado el polímero puede llegar a entrecruzarse, mientras que si no le damos suficiente tiempo de reacción podemos correr el riesgo de obtener sólo oligómeros.

Dado lo anteriormente descrito se realizó un seguimiento (tabla 3.6) para encontrar el tiempo óptimo en la reacción de isatina con bifenilo.

Tabla 3.6. Reacciones de isatina y bifenilo con diferentes tiempos de reacción.

Clave	Tiempo de reacción	Viscosidad η_{inh} (dL/g)	TFSA (mol)/ isatina (mol)
PMC-471	5 hrs	0.72	9.04
PMC-333	10 hrs	0.71	9.04
PMC-470	15 hrs	0.76	9.04
PMC-305	20 hrs	0.99	9.04
PMC-276	24 hrs 10 min	1.02	9.04
PMC-477	30 hrs	0.89	9.04

De los datos anteriores observamos que para este tipo de policondensaciones en un principio la viscosidad aumenta lentamente (fig. 64), lo cual podemos atribuírselo a la formación inicial de dímeros, trímeros, etc.

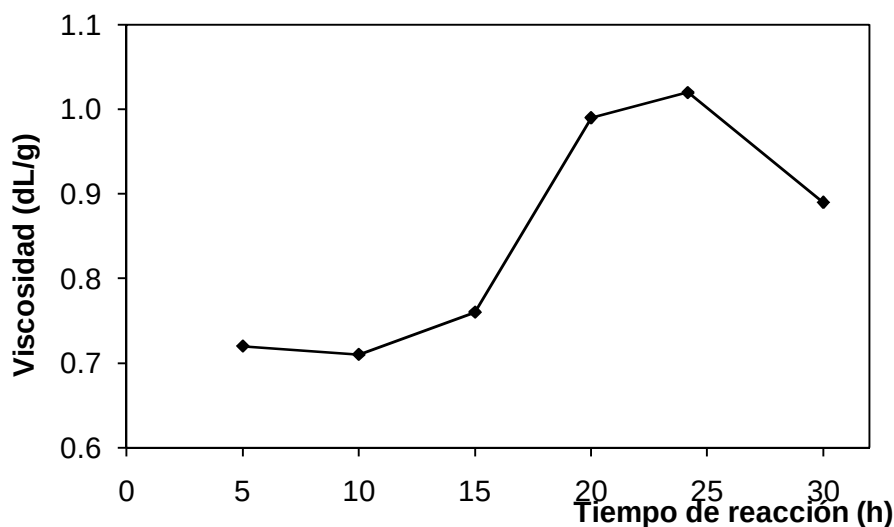


Figura 64. Gráfica de la variación de la viscosidad con respecto al tiempo.

Sin embargo conforme pasa el tiempo, a las 15 hrs aproximadamente, será mayor la velocidad con que aumenta la reacción su viscosidad -y por lo tanto el peso molecular- hasta llegar a un máximo a partir del cual empezará a disminuir su viscosidad. De acuerdo a los datos obtenidos es conveniente terminar la reacción antes de 25 horas para evitar posibles ciclaciones de las cadenas y consecuentemente polímeros con bajo peso molecular.

3.2.5 Reacciones de la isatina y sus derivados con bifenilo

Los derivados de la isatina reaccionaron con el bifenilo obteniéndose en todos los casos polímeros, esto con el fin de observar la influencia en la reactividad de la reacción del *N*-sustituyente así como los cambios, de acuerdo al derivado de la isatina, en las propiedades de los polímeros sintetizados.

En la tabla 3.7 podemos ver algunas de las características de las reacciones del bifenilo con los diferentes monómeros dicarbonílicos.

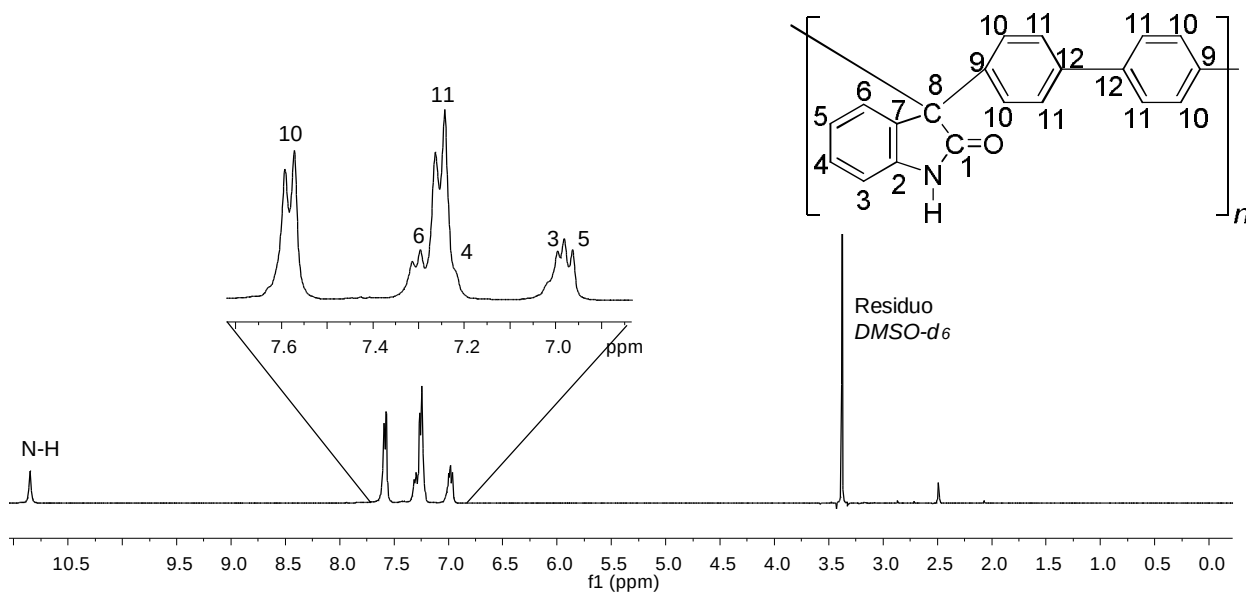
Tabla 3.7. Polímeros obtenidos con isatina y derivados con bifenilo.

Clave	Derivado de la isatina	C _{monómero} (mol/L)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad η_{inh} (dL·g ⁻¹)
1a	Isatina	0.50	10 hrs	94.2	0.56
2a	<i>N</i> -metilisatina	0.75	24 hrs	85.7	0.35
3a	<i>N</i> -fenilisatina	0.47	48 hrs	95.2	0.45
4a	<i>N</i> -(4-fluoro fenil)isatina	0.48	4 hrs	90.5	1.84
5a	<i>N</i> -(3-(trifluoro metil)fenil)isatina	0.47	4 hrs	88.8	0.81
6a	<i>N</i> -(3,5-bis(trifluoro metil)fenil)isatina	0.47	7 hrs 30 min	71.2	0.63

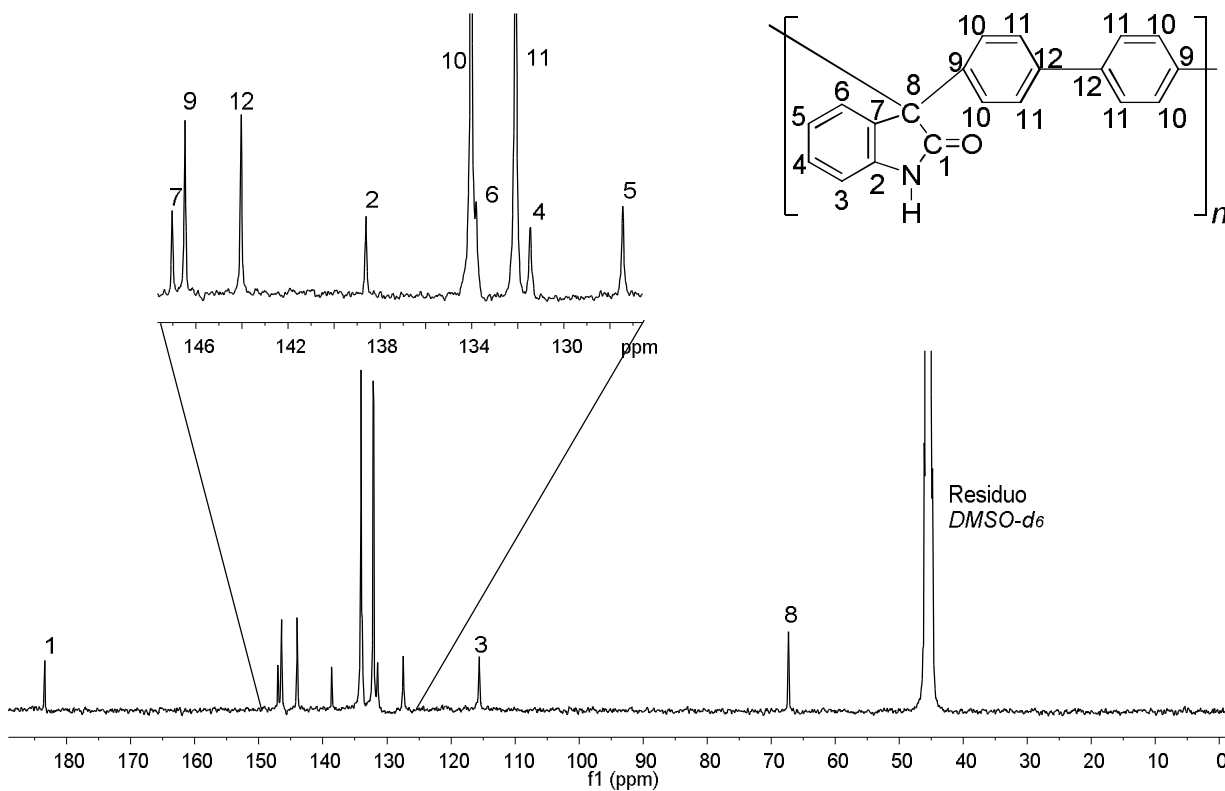
Considerando lo anterior podemos decir que los derivados con una mayor reactividad son aquéllos que contienen grupos electro-atractores como los derivados fluorados (**4a**, **5a**, **6a**) cuyo tiempo de reacción es bastante corto comparado con aquellos derivados, y la misma isatina, que no contienen elementos tan fuertemente electronegativos como el flúor.

El análisis de la estructura química de polímeros obtenidos por sustitución electrofílica aromática es muy importante ya que, como es bien sabido, este tipo de reacciones pueden dar una mezcla de isómeros. Debido a lo anterior se puso especial atención en la investigación de la estructura de los polímeros sintetizados mediante los experimentos de RMN de: ¹H, ¹³C, DEPT, COSY, HMQC y HMBC.

En la figura 65 se muestra el espectro de RMN ¹H del polímero **1a**, en él se observan dos dobletes que corresponden a los protones del fragmento proveniente del bifenilo (protones 10 y 11). Con respecto a los hidrógenos del anillo bencénico, derivado de la isatina, existe un multiplete en el intervalo de 6.9 a 7.25 ppm. Cabe mencionar que estas señales bien definidas nos indican una buena selectividad y por lo mismo la ausencia de sustituciones en 10 ó 11 aún cuando la teoría establece que puede suceder.

Figura 65. RMN de ^1H del polímero **1a** en DMSO- d_6 .

El espectro de RMN ^{13}C (fig. 66) presenta 12 señales de los 12 carbonos que corresponderían a la estructura del polímero propuesta, con una sustitución tipo “*para*” en el fragmento aromático de la cadena principal.

Figura 66. RMN de ^{13}C del polímero **1a** en DMSO- d_6 .

El polímero **6a**, producto de la reacción de la *N*-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina con el bifenilo, forma una fibra blanca. Al analizar su estructura por medio de la RMN de ^1H (fig. 67) las señales corresponden completamente a la estructura propuesta indicando una completa sustitución tipo *para* al carecer señales de sustituciones en 15 ó 16.

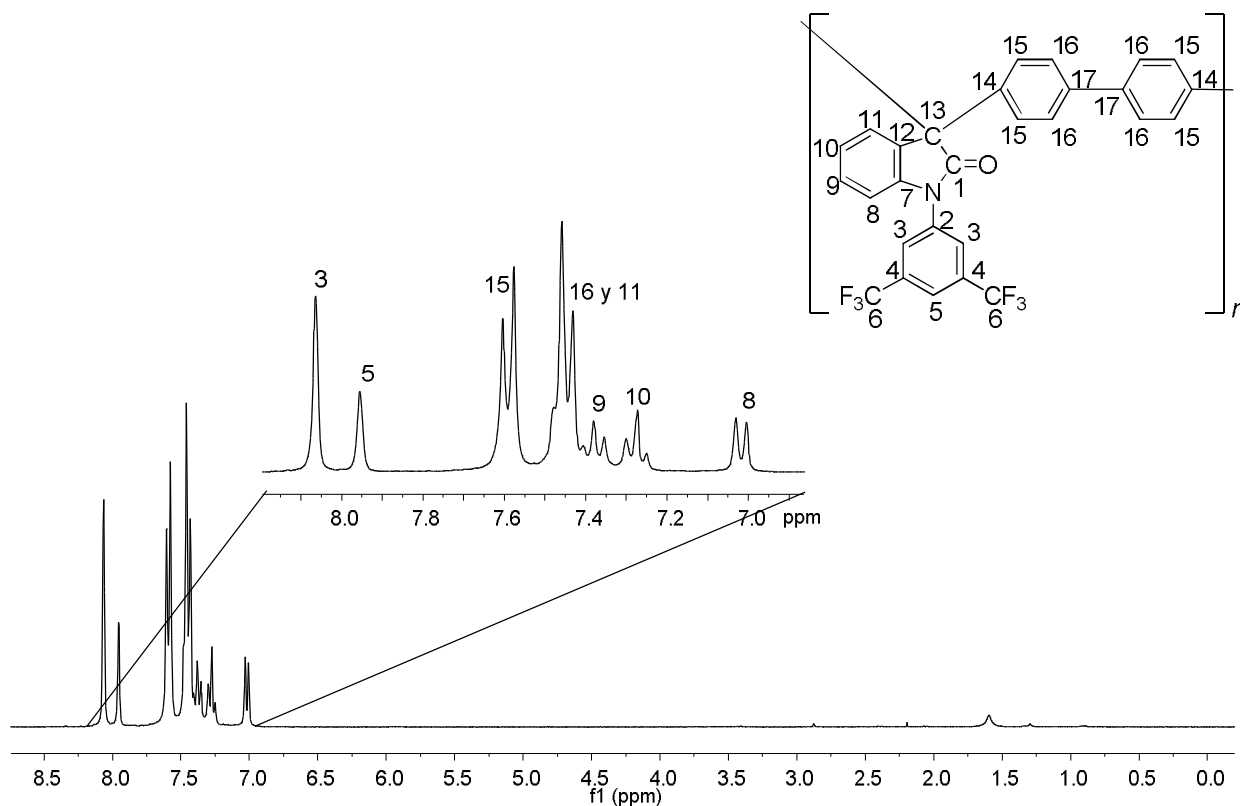


Figura 67. RMN de ^1H del polímero **6a** en CDCl_3 .

El espectro de RMN ^{13}C presentado en la figura 68 comprueba la estructura lineal del polímero, aun considerando los acoplamiento C-F existentes debido a la presencia del grupo trifluorometilo.

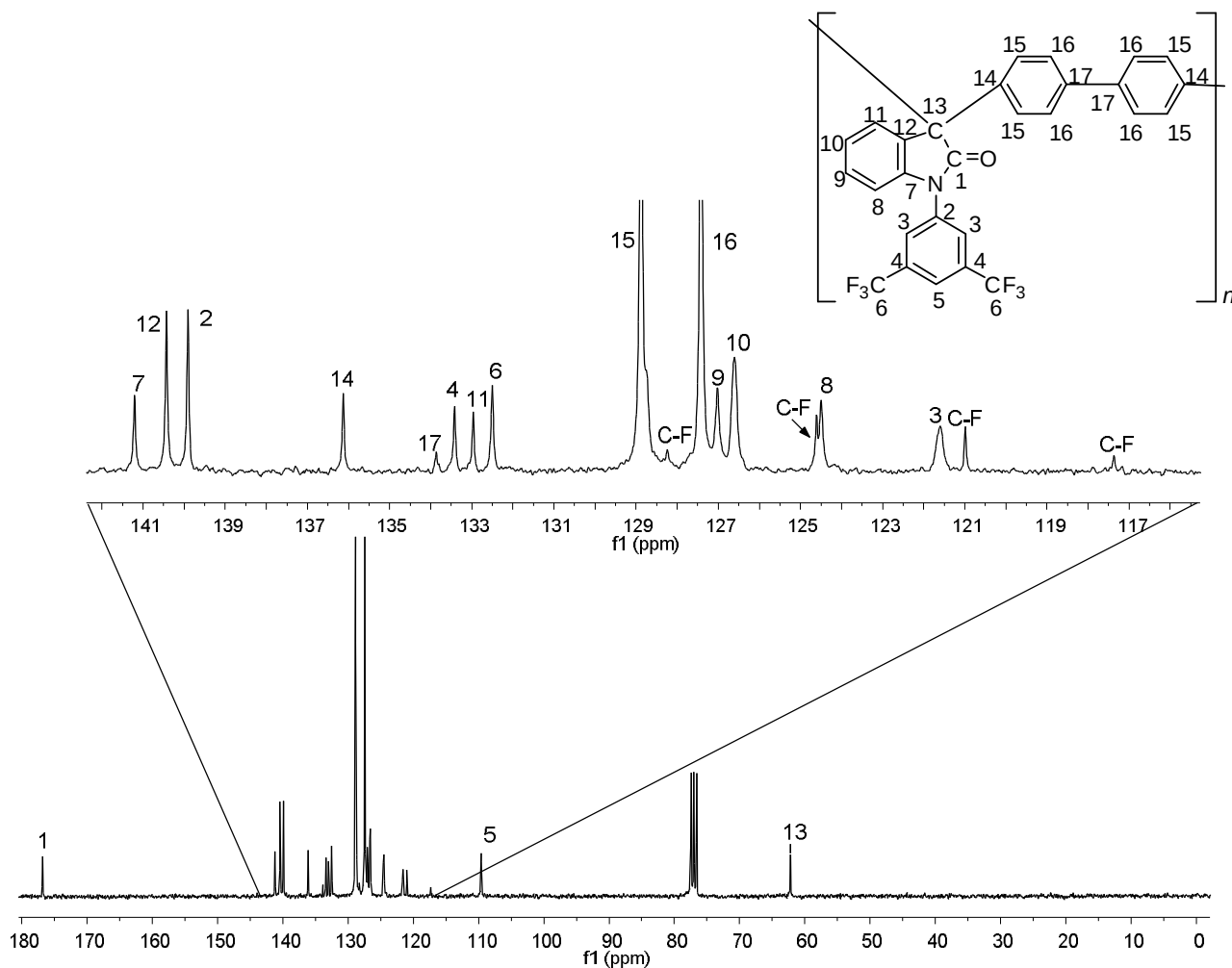
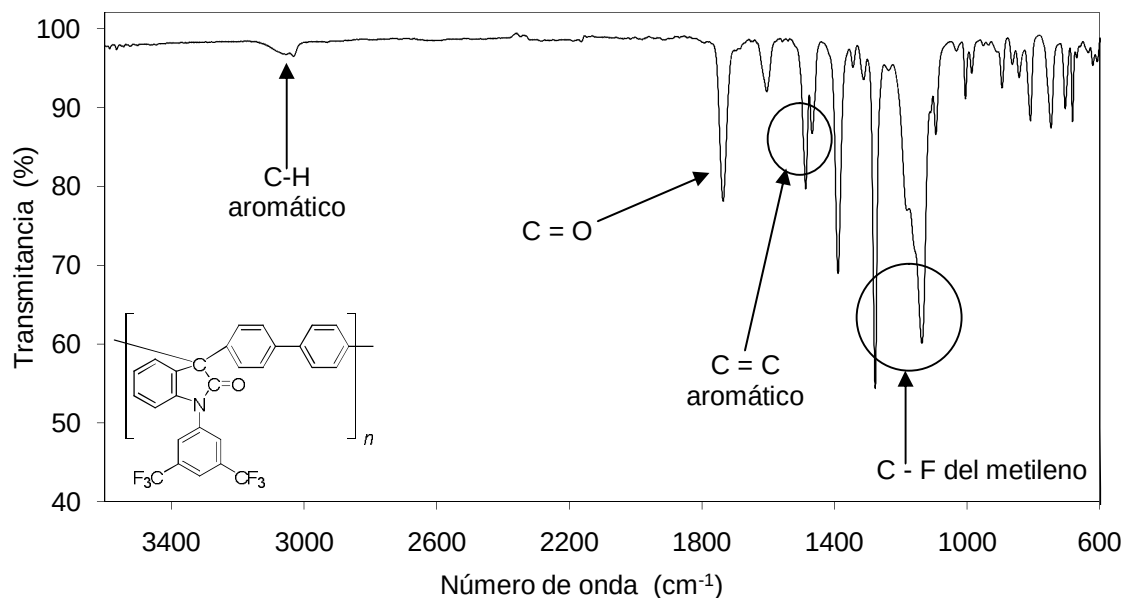
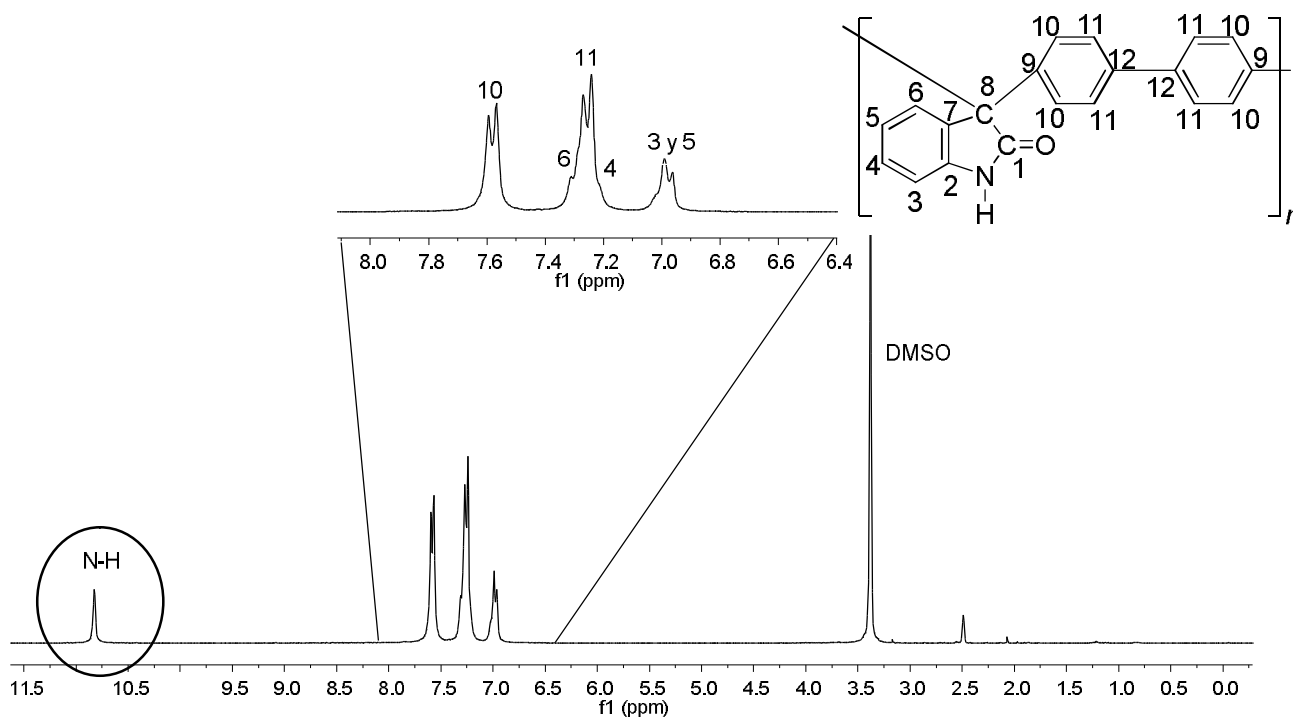


Figura 68. RMN de ^{13}C del polímero **6a** en CDCl_3 .

En espectro de IR del polímero **6a** (fig. 69) hay dos bandas que corresponden a la frecuencia de estiramiento de la interacción C=C aromático a 1468 cm^{-1} y 1487 cm^{-1} , una banda cuya frecuencia de estiramiento correspondiente al carbonilo es de 1736 cm^{-1} , en 3032 cm^{-1} las señales correspondientes a interacciones C-H de tipo aromático y finalmente en 1277 cm^{-1} y 1137 cm^{-1} las señales correspondientes a la interacción C-F.

Figura 69. Espectro de IR del polímero **6a**.

Al analizar el producto obtenido de la *N*-acetilisatina con el bifenilo no se obtiene un polímero con un grupo acetil unido al N, tal y como muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno del polímero **7a** (fig. 70).

Figura 70. RMN de ^1H del polímero **7a** en DMSO-d_6 .

Es importante remarcar que el análisis espectral de los polímeros confirma la alta regioselectividad de las polimerizaciones realizadas por medio de la reacción de hidroxialquilación superelectrofílica ya que incluso los análisis de RMN ^1H y ^{13}C que tienden a ser altamente sensibles no indican ningún subproducto o estructura irregular.

3.2.6 Mecanismo de Reacción

Por los estudios realizados por el premio Nobel de Química G. A. Olah en el campo de las reacciones de hidroxilación superelectrofílica se conoce que el intermediario carboxonio reacciona con ácidos de Lewis o de Brönsted para dar dicaciones extremadamente reactivos [98]. En base a los experimentos y cálculos teóricos realizados se ha propuesto [106, 107] que la isatina (o sus derivados) se protone y sea el electrófilo quien reaccione con el compuesto aromático para formar el polímero correspondiente.

La estabilidad y reactividad de la isatina (**la**) así como sus derivados *N*-metilisatina (**lb**) y *N*-acetilisatina (**lc**) se estudiaron en un nivel de teoría PBE0/aug-cc-pvtz//PBE0/6-31+G** en una disolución de ácido triflico (TFSA) con el fin de descubrir las principales especies intermediarias en la reacción de hidroxialquilación con el bifenilo (fig. 71).

Se sabe que los intermediarios monoprotonados son las especies reactivas en las reacciones de hidroxialquilación en un medio de TFSA [108]. La isatina y sus derivados mencionados anteriormente tienen 3 heteroátomos y, por lo tanto, 3 sitios de protonación posibles, a excepción del **lc** que tiene un sitio adicional de protonación en el grupo acetil unido al nitrógeno.

Para la realización de los cálculos se tomó en cuenta que en todos los casos el nitrógeno es el sitio menos favorecido para la protonación debido principalmente a la deslocalización de su par electrónico por el fenómeno de resonancia sobre el grupo carbonilo adyacente, además de que hay que recordar que para que suceda la reacción de hidroxialquilación la cetona del carbonilo debe forzosamente de protonarse.

Las posibles especies que pueden llegar a formarse se muestran en la figura 71. De acuerdo a los cálculos teóricos realizados [107] son reacciones de tipo endergónico y las especies intermediarias monoprotonadas mas estables son **IVc**, **Va** y **Vb**.

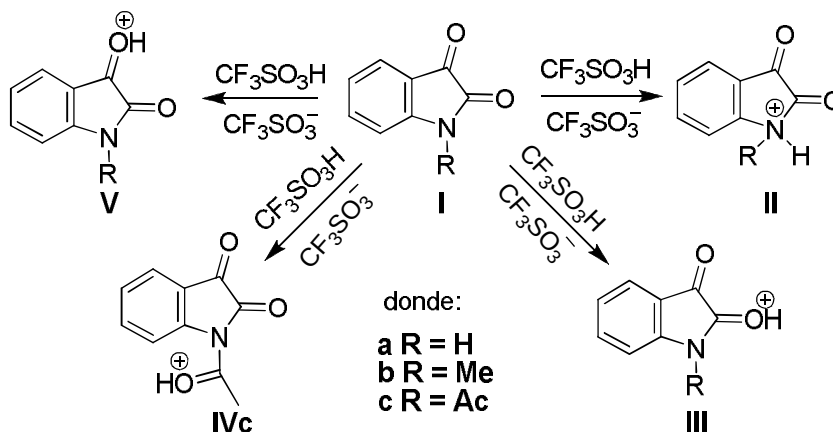


Figura 71. Reacciones de monoprotonación en presencia del TFSA de la isatina y sus derivados.

Es sabido que la formación del complejo sigma es el paso determinante en la velocidad de la reacción de sustitución electrofílica aromática. La figura 72 muestra la diferentes especies protonadas al formarse el complejo sigma utilizando para ello el compuesto aromático del bifenilo.

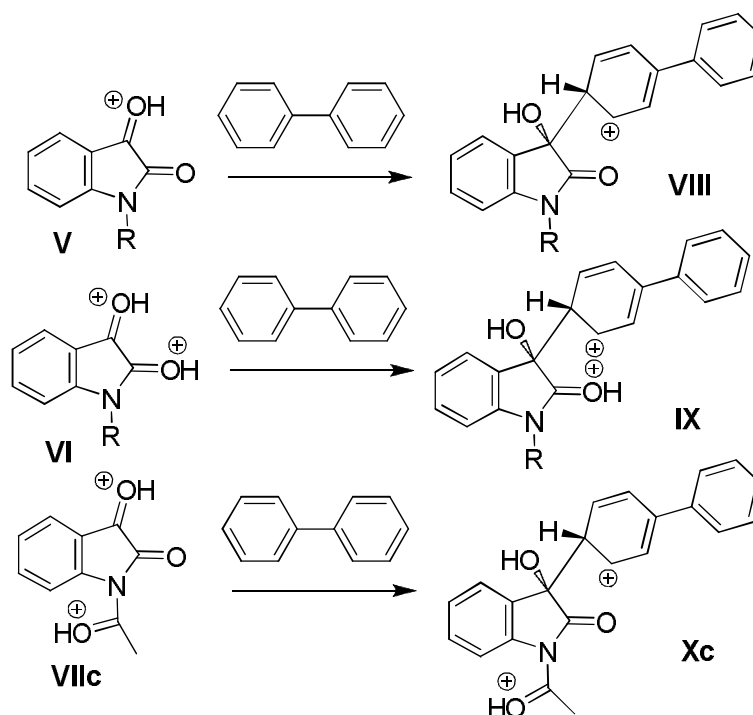


Figura 72. Especies protonadas al formarse el complejo sigma en la reacción de hidroxialquilación.

Para estimar la relativa contribución de los intermediarios mono- y diprotonados al mecanismo de reacción, se comparó la energía libre de Gibbs de activación calculada para complejos sigma de formación (G_a) de los derivados monoprotonados con las energías correspondientes a la segunda protonación de acuerdo al principio de Curtin-Hammett [109]. Como se describe en la tabla 3.8 en todos los casos los monocationes son los verdaderos intermediarios ya que en las transiciones de estado de los dicationes se necesita mayor energía.

Tabla 3.8. Energía libre de Gibbs de activación calculada para complejos sigma de formación (G_a) de diferentes moléculas en TFSA.

Reacción	G_a (kcal/mol)	$\Delta G_p + G_a$ (kcal/mol)
Va→VIIIa	31.03	---
Vb→VIIIb	32.07	---
Vc→VIIIc	28.41	---
Vla→IXa	22.03	---
Vlb→IXb	27.59	---
Vlc→IXc	22.50	---
VIIc→Xc	25.97	---
Va→Vla→IXa	---	33.42
Vb→Vlb→IXb	---	37.90
Vc→Vlc→IXc	---	40.64
Vc→IVc→Xc	---	30.48

Cabe destacar que una forma simple y confiable en que podemos conocer teóricamente la reactividad de los monómeros en la polimerización superelectrofílica consiste en realizar la diferencia entre la afinidad electrónica (EA) del electrófilo y el potencial de ionización del nucleófilo (IP) [109], es por ello que en la tabla 3.9 podemos apreciar las energías de activación calculadas para el caso planteado.

Tabla 3.9. Afinidades electrónicas (EA) de la isatina y sus derivados.

Reacción	EA (eV)
Va	4.71
Vb	4.69
Vc	4.89
Vla	5.53
Vlb	5.51
Vlc	5.78
VIIc	5.26

De los resultados anteriores se concluye que los intermediarios monocatiónicos son las especies reactivas más importantes en las reacciones de hidroxialquilación de la isatina y sus derivados, en medio superácido ($pK_a < -11.5$). Considerando los cálculos anteriores se propone el mecanismo de reacción mostrado en la figura 73.

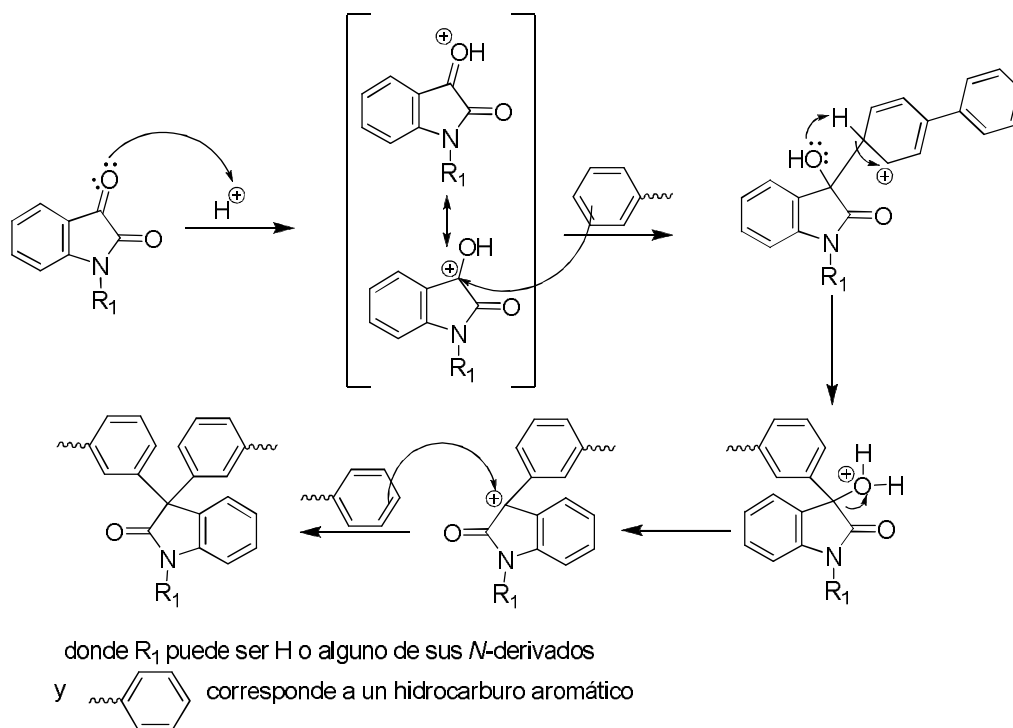


Figura 73. Mecanismo general de polimerización de la isatina (y derivados) + compuestos aromáticos.

Finalmente cabe mencionar que teóricamente el aumento en el medio de acidez al utilizar solamente TFSA puede favorecer la formación de intermediarios diprotonados al aumentar la reactividad de la isatina en la polimerización hidroxielectrofílica. Sin embargo, como se comprobó experimentalmente, debe de controlarse la acidez del medio de reacción para evitar que un exceso de TFSA provoque entrecruzamiento en la reacción de polimerización.

3.3 Síntesis de nuevos polímeros con diferentes hidrocarburos aromáticos

A continuación se presentan los datos de los polímeros obtenidos ordenados de acuerdo al residuo en la cadena principal correspondiente al monómero aromático en común para un mejor análisis.

La mayoría de las reacciones de policondensación de la isatina (o sus derivados) con hidrocarburos aromáticos se obtienen de una forma rápida, formándose polímeros lineales con un buen rendimiento.

3.3.1 Policondensación de la isatina y sus derivados con *p*-terfenilo

Las características de las reacciones del *p*-terfenilo con los diferentes monómeros dicarbonílicos se describen en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Polímeros obtenidos con isatina y derivados con *p*-terfenilo^{***}

Clave	Derivado de la isatina	C _{monómero} (mol/L)	TFSA (mol)/ isatina (mol)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad η_{inh} (dL·g ⁻¹)
1f	Isatina	0.476	6.78	55 min	83.6	1.44
2f	<i>N</i> -metilisatina	0.476	6.78	23	97.9	0.76
3f	<i>N</i> -fenilisatina	0.476	6.78	6 hrs 15 min	96.3	0.51
4f	<i>N</i> -(4-fluorofenil) isatina	0.357	7.53	3	89.8	1.39
5f	<i>N</i> -(3-(trifluorometil) fenil)isatina	0.357	7.53	43 min	85.1	1.11
6f	<i>N</i> -(3,5-bis(trifluorometil) fenil)isatina	0.357	7.53	40 min	88.3	1.17
7f	<i>N</i> -acetilisatina	0.476	6.78	30 min	90.6	0.79

^{***} Los espectros de IR y RMN correspondientes a los polímeros sintetizados se presentan en los apéndices C y D respectivamente.

Los polímeros derivados de la reacción de polihidroalquilación utilizando catalizadores superácidos provenientes de la isatina, o sus derivados, y el *p*-terfenilo poseen buenos rendimientos y altas viscosidades, lo que permitió obtener películas de una buena calidad. Además, a excepción del **2f**, sus tiempos de reacción son relativamente cortos lo que demuestra una alta reactividad de los monómeros en estas condiciones de reacción.

La estructura analizada por medio de la RMN de ^1H y ^{13}C de los polímeros sintetizados, por ejemplo el **6f** cuyas señales del espectro de ^1H corresponden completamente a la estructura propuesta, indican una completa sustitución tipo *para* al carecer señales de sustituciones en 15 ó 16 (fig. 74).

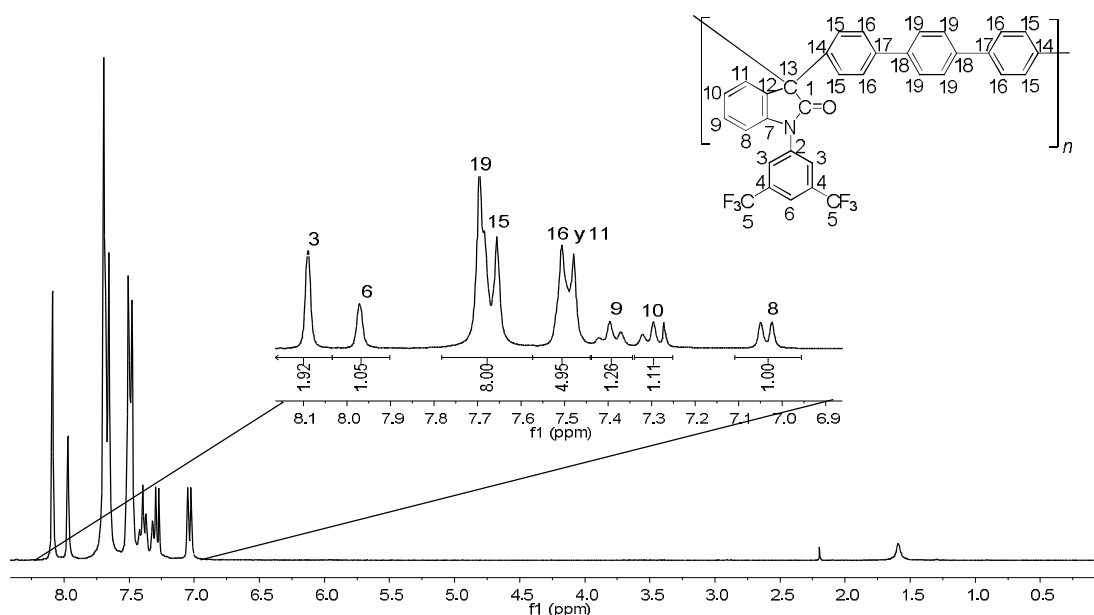


Figura 74. RMN de ^1H del polímero **6f** en CDCl_3 .

El espectro de RMN ^{13}C presentado en la figura 75 comprueba la estructura lineal del polímero obtenido, sin olvidar que deben de considerarse los acoplamientos C-F existentes debido a la presencia del grupo trifluorometilo.

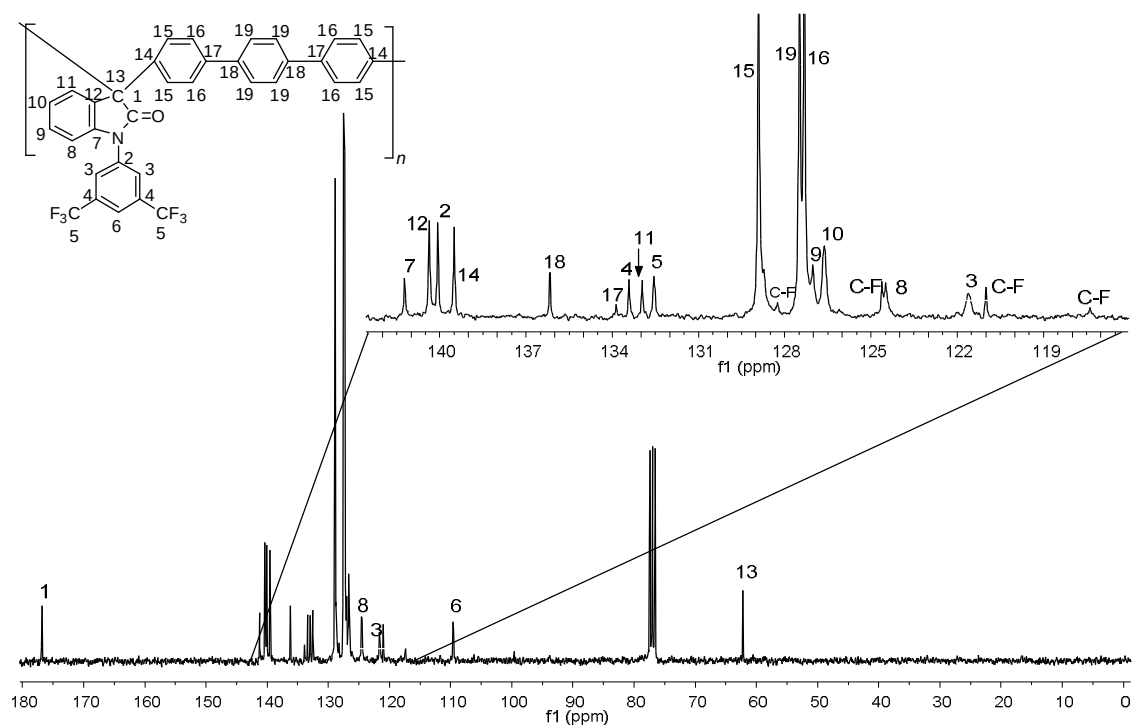


Figura 75. RMN de ^{13}C del polímero **6f** en CDCl_3 .

En la figura 76 se muestra el espectro de IR del polímero **1f**, en él hay dos bandas que corresponden a la frecuencia de estiramiento de la interacción $\text{C}=\text{C}$ aromático a 1471 cm^{-1} y 1495 cm^{-1} , una banda cuya frecuencia de 1717 cm^{-1} corresponde al carbonilo, en 1619 cm^{-1} puede observarse la interacción correspondiente a la flexión del grupo N-H de la fracción de polímero correspondiente a la isatina, en 3063 cm^{-1} las señales correspondientes a interacciones C-H de tipo aromático y finalmente en 3408 cm^{-1} observamos la interacción de estiramiento del grupo N-H de la isatina.

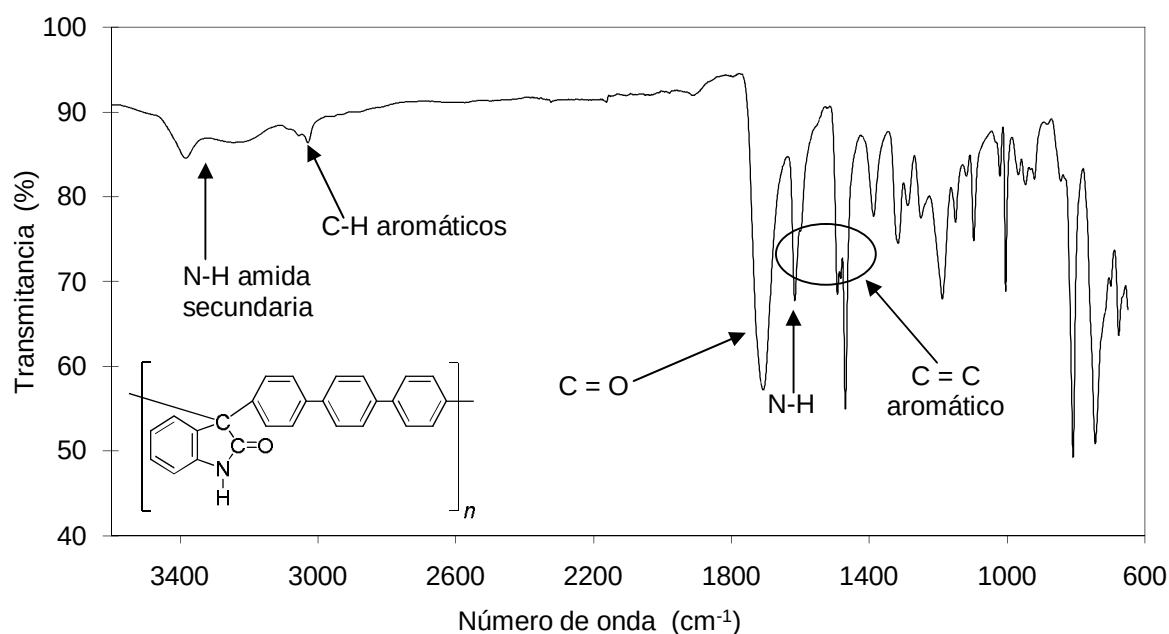


Figura 76. Espectro de IR del polímero **1f**.

Cabe mencionar que el polímero **1f** proviene de la reacción de la isatina con el *p*-terfenilo, es una fibra blanca con una viscosidad grande ($\eta_{inh} = 1.44 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$) y capaz de formar películas flexibles de buena calidad, ambas cosas nos indican que posee un gran peso molecular. Lo anterior se comprobó mediante mediciones de GPC obteniendo una M_w de 1.078×10^5 , una M_n de 9.316×10^4 y una polidispersidad de 1.157.

3.3.2 Policondensación de la isatina y sus derivados con fluoreno, 9,9-dimetil-9H-fluoreno y 9-etilcarbazol

A continuación en la tabla 3.11 se enlistan los polímeros obtenidos a partir de los monómeros aromáticos de: fluoreno, 9,9-dimetil-9H-fluoreno y 9-etilcarbazol.

Tabla 3.11. Polímeros con isatina y derivados con fluoreno y 9,9-dimetil-9H-fluoreno

Clave	Derivado de la isatina	C _{monómero} (mol/L)	TFSA (mol)/ isatina (mol)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad η_{inh} (dL·g ⁻¹)
fluoreno						
1c	Isatina	0.301	11.30	31 hrs 30 min	99.1	1.75
2c	N-metilisatina	0.472	3.16	31 hrs	86.7	0.59
3c	N-fenilisatina	0.472	3.16	9 hrs	98.1	0.50
9,9-dimetil-9H-fluoreno						
1d	Isatina	0.463	3.62	29 hrs 21 min	85.9	0.92
2d	N-metilisatina	0.267	9.89	31 hrs 20 min	81	0.62
3d	N-fenilisatina	0.267	11.30	22 hrs 16 min	84.9	0.66
7d	N-acetilisatina	0.267	11.30	21 hrs 54 min	81.3	0.59
9-etilcarbazol						
1e	Isatina	0.666	0	30 min	75.1	0.45
2e	N-metilisatina	1.818	0	2 hrs 30 min	99.3	0.11

De los compuestos aromáticos anteriores, el monómero más reactivo es el 9-etilcarbazol ya que con sólo ácido trifluoroacético reacciona de manera rápida, además de que no necesita TFSA, sin embargo esto mismo es lo que provoca que no pueda tenerse un control sobre la reacción y sea difícil obtener polímeros con buenas viscosidades. En cambio, si comparamos el fluoreno con el dimetilfluoreno, el fluoreno es más reactivo que el dimetilfluoreno ya que la cantidad que se agrega de ácido trifluorometanosulfónico para obtener un polímero con el fluoreno es menor que para el dimetilfluoreno.

Para la comprobación de la estructura propuesta se realizaron estudios de RMN e IR. En la figura 77 se muestra el espectro de RMN ¹H del polímero **2d** proveniente de la reacción de la N-metilisatina con el 9,9-dimetil-9H-fluoreno. Se destaca la presencia de 2 dobletes correspondientes a los carbonos aromáticos 11 y 12 así como un singulete intenso correspondiente al carbono 16, las demás señales a pesar de estar superpuestas fueron identificadas.

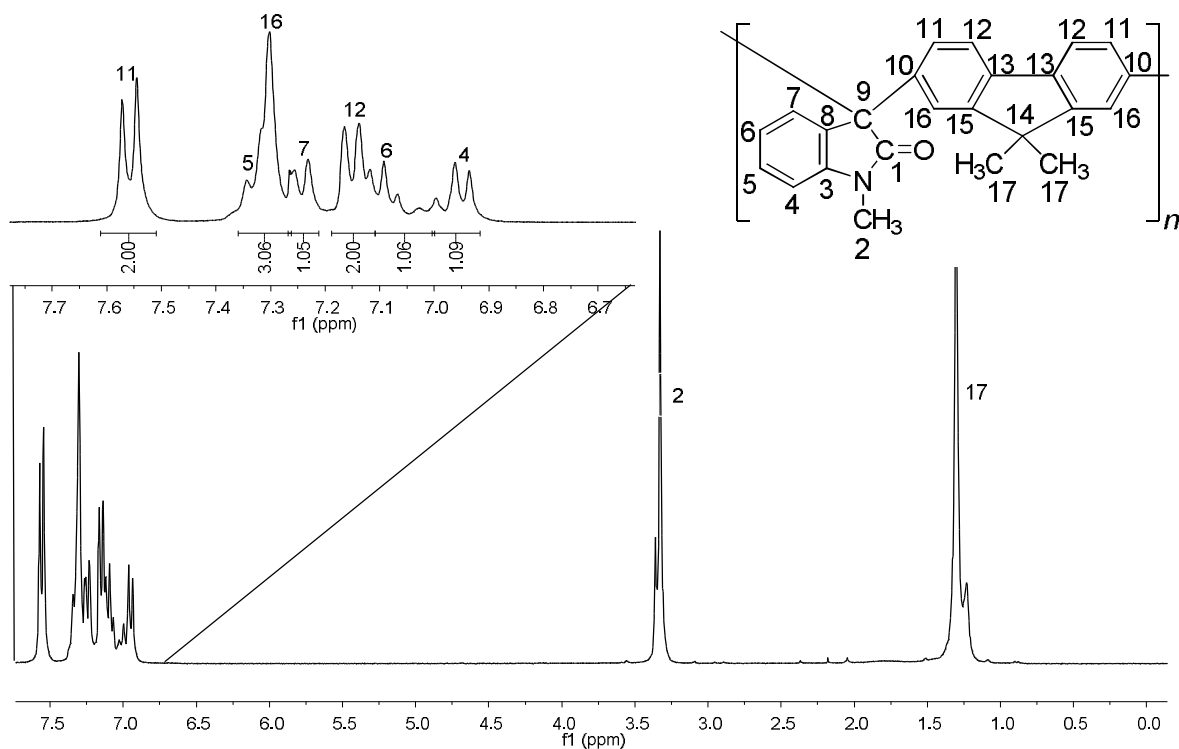


Figura 77. RMN de ^1H del **2d** en CDCl_3 .

Las 17 señales del espectro de RMN ^{13}C del mismo polímero (figura 78), confirman la estructura lineal del polímero y una sustitución regioselectiva en posición *para*.

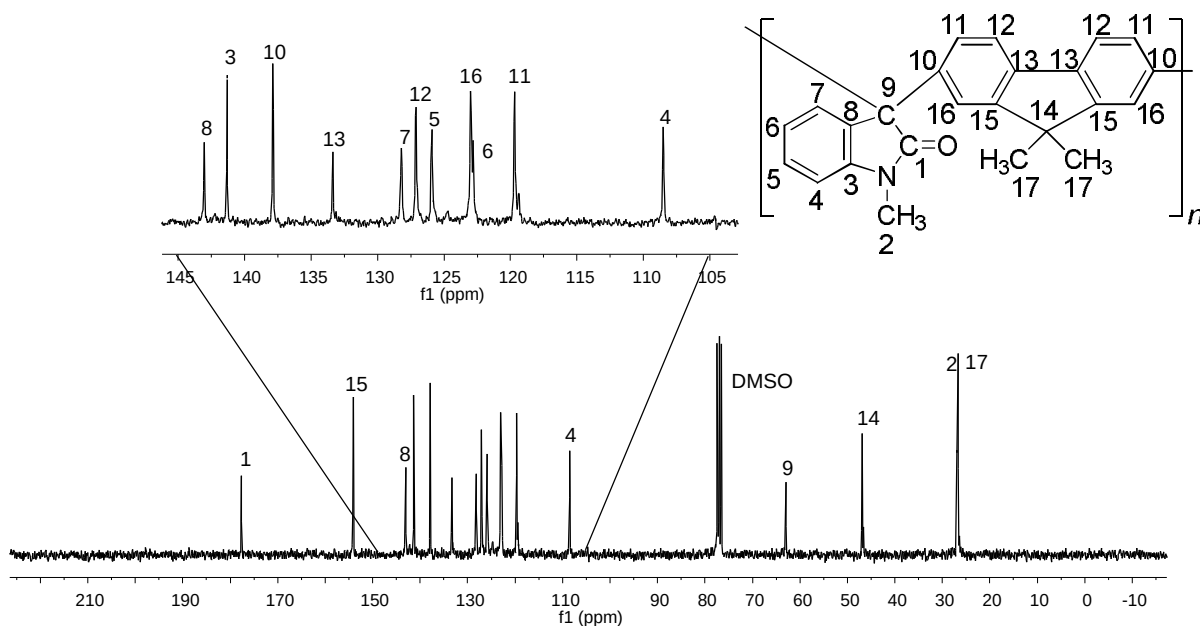


Figura 78. RMN de ^{13}C del **2d** en CDCl_3 .

Por otro lado, el polímero **1e** proveniente de la reacción de la isatina con el 9-etilcarbazol forma un polímero quebradizo de color naranja claro. Su bajo peso molecular se comprueba con su baja viscosidad inherente de $\eta_{inh} = 0.45 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ además de que las películas que forma son quebradizas. Las señales características de estiramiento del grupo N-H de la isatina se aprecian en su espectro de IR en 3378 cm^{-1} (fig. 79), alrededor de 3066 cm^{-1} las interacciones C-H del metilo y de la parte aromática, en 1706 cm^{-1} la banda cuya frecuencia de estiramiento corresponde al carbonilo y finalmente las interacciones de flexión del metileno y del metilo están a 1322 cm^{-1} y 1296 cm^{-1} respectivamente.

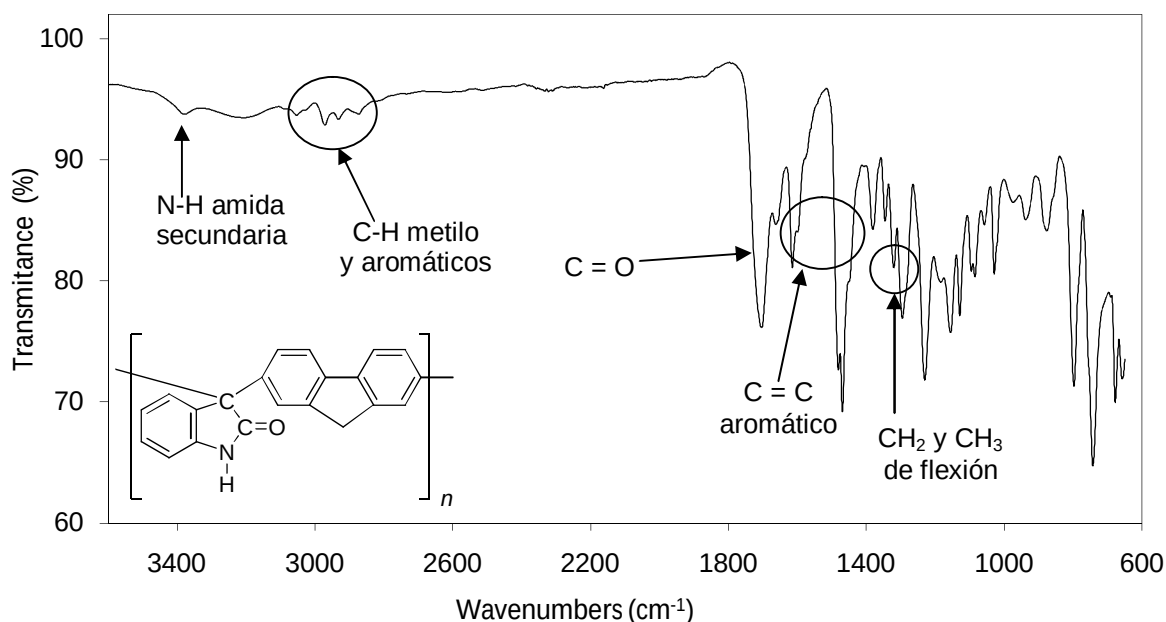


Figura 79. Espectro de IR del polímero **1e**.

Por último hay que hacer notar que se obtuvieron buenos rendimientos y, a pesar del largo tiempo de reacción, viscosidades en un intervalo de $0.49\text{-}0.62 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ (con excepciones de los polímeros **1c**, **1d** y **2e**) lo que nos da la idea de que mejorando las condiciones de reacción podrían obtenerse mejores polímeros.

3.3.3 Policondensación la isatina y sus derivados con 2,2'-bifenol y 1,1'-bi-2-naftol

A continuación se exponen los resultados obtenidos para los polímeros sintetizados a partir de la isatina y sus derivados con el 2,2'-bifenol y 1,1'-bi-2-naftol.

Tabla 3.12. Polímeros obtenidos con isatina y derivados con bifenol y binaftol

Clave	Derivado de la isatina	C _{monómero} (mol/L)	TFSA (mol)/ isatina (mol)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad η_{inh} (dL·g ⁻¹)
2,2'-bifenol						
1h	isatina	0.658	2.09	8 hrs	93.7	1.74
2h	N-metilisatina	0.237	4.04	25 hrs 47 min	86.4	1.4
3h	N-fenilisatina	0.643	2.51	24 hrs	94.4	0.33
1,1'-bi-2-naftol						
2i	N-metilisatina	0.540	4.18	23 hrs 17 min	96.7	0.64
7i	N-acetilisatina	0.675	5.02	16 min	81.6	0.35

El polímero **2h** al sintetizarse a una baja concentración se logró obtener una viscosidad alta, tal y como lo predice el modelo de reacción inicial, en cambio para mayores concentraciones como es el caso del **3h**, **2i** y **7i** la viscosidad decrece a una mayor concentración (tabla 3.12).

Se analizó el espectro de RMN de ¹H del **1h** (figura 80) en el cual se encuentran traslapadas las señales lo que hace difícil su identificación exacta, sin embargo lo que sí se percibe es la permanencia del grupo OH en la estructura del polímero.

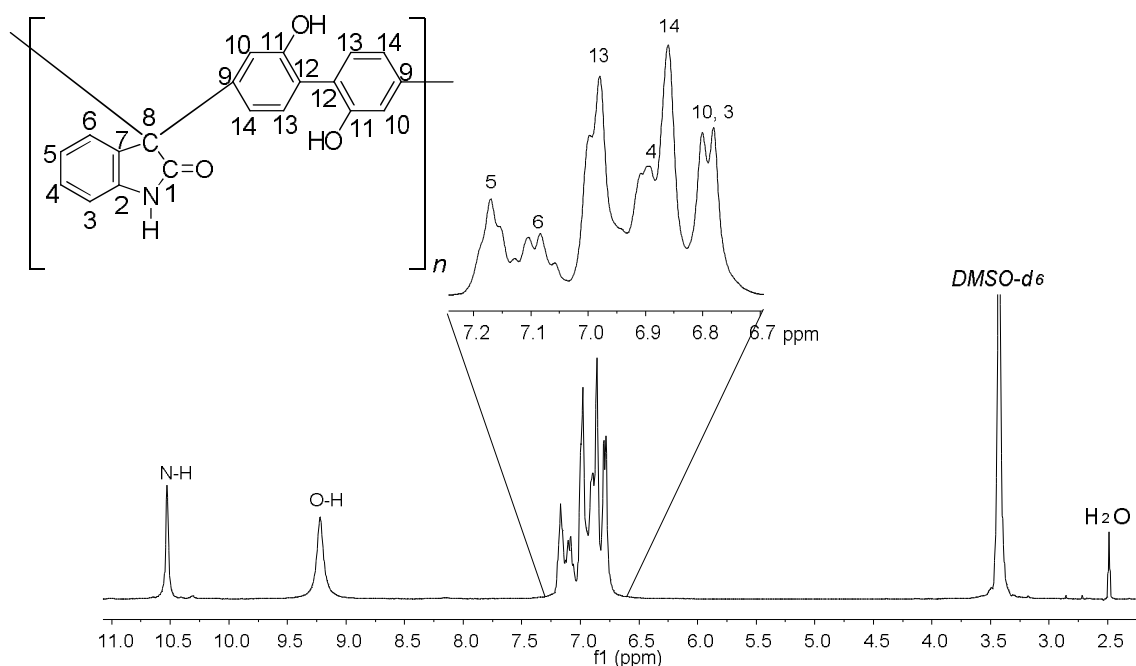


Figura 81. RMN de ¹H del **1h** en DMSO-d₆.

Subsiguientemente se analizó el espectro de RMN de ^{13}C del **1h** (figura 81) en el cual se identifican las 14 señales propuestas para la estructura del polímero comprobando la regioselectividad de la reacción y la obtención del polímero propuesto.

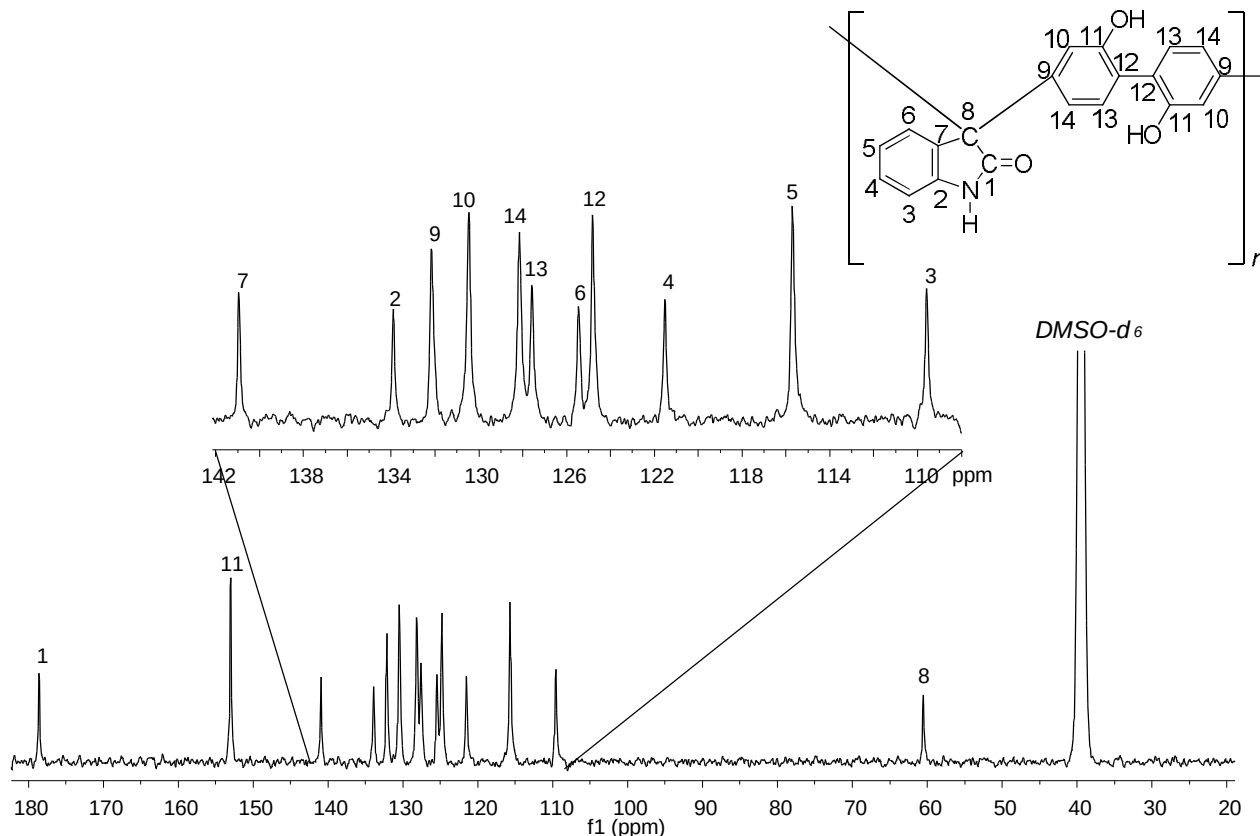


Figura 81. RMN de ^{13}C del **1h** en DMSO-d_6 .

A continuación se presenta el espectro de IR del polímero **2h** (fig. 82), las señales de derecha a izquierda corresponden a las siguientes interacciones: de 1258 a 1234 cm^{-1} la vibración de estiramiento del enlace C-O, en 1349 cm^{-1} la flexión en el plano del O-H así como a 1369 cm^{-1} la banda correspondiente a la vibración del grupo metilo, posteriormente están las señales que pertenecen a la frecuencia de estiramiento de la interacción C=C aromático en un intervalo de 1469 cm^{-1} a 1607 cm^{-1} , una banda cuya frecuencia de estiramiento correspondiente al carbonilo en 1696 cm^{-1} , en 2930 cm^{-1} las interacciones del enlace C-H del metilo y en 3054 cm^{-1} las interacciones del C-H de la parte aromática. Por último es importante resaltar la presencia de una señal muy ancha alrededor de 3276 cm^{-1} que correspondería al grupo O-H.

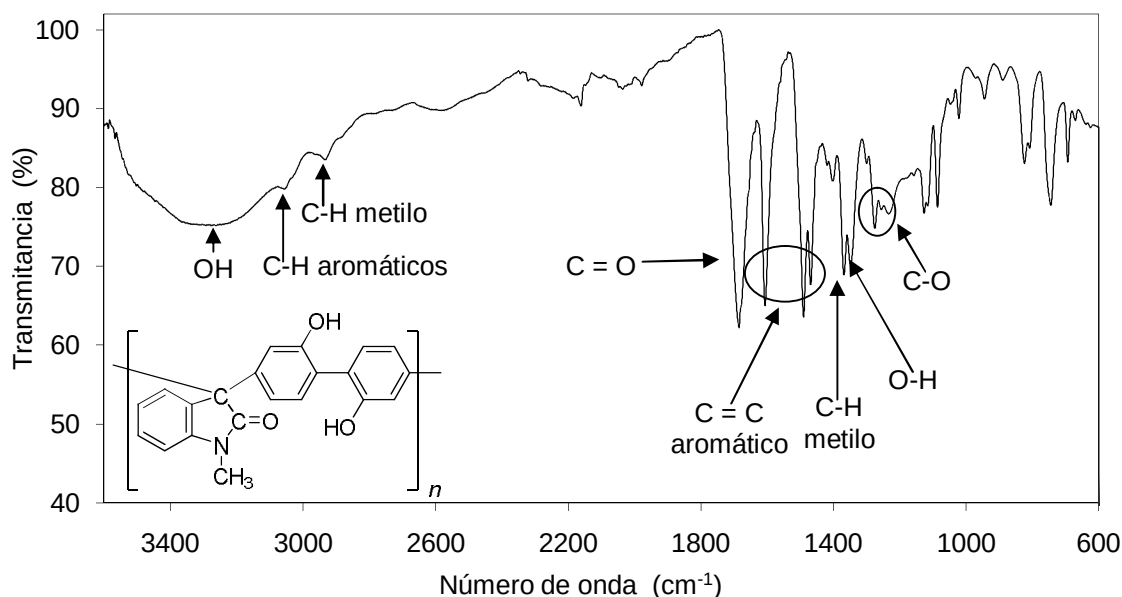


Figura 82. Espectro de IR del polímero **2h**.

Con las caracterizaciones realizadas de RMN e IR-FT se demostró que después de la reacción de policondensación se siguen conservando los grupos funcionales “OH”, tanto en los fragmentos aromáticos de bifenilo como de binaftol, esto es importante ya que deja abierta la posibilidad de posteriores modificaciones químicas de los polímeros y la obtención de nuevos polímeros que de otra forma no se obtendrían.

3.3.4 Policondensación de la isatina y sus derivados con diferentes éteres.

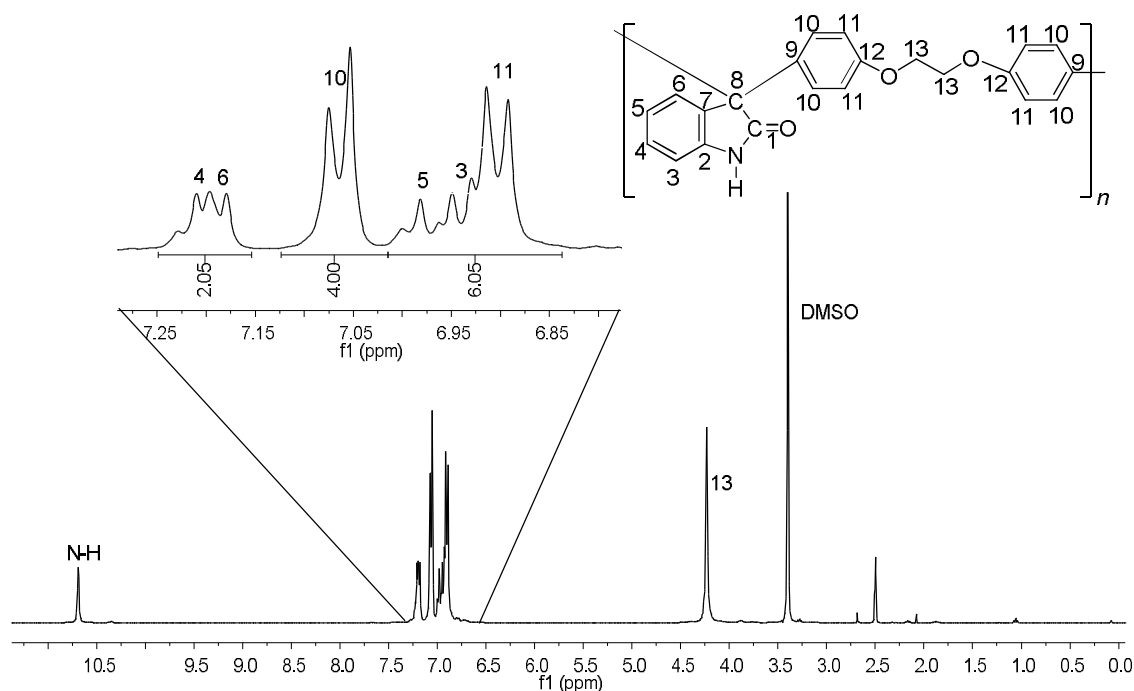
En seguida se exponen los resultados obtenidos para los polímeros sintetizados a partir de la isatina y sus derivados con diferentes éteres (ver tabla 3.13).

Tabla 3.13. Polímeros obtenidos con isatina y derivados con éteres

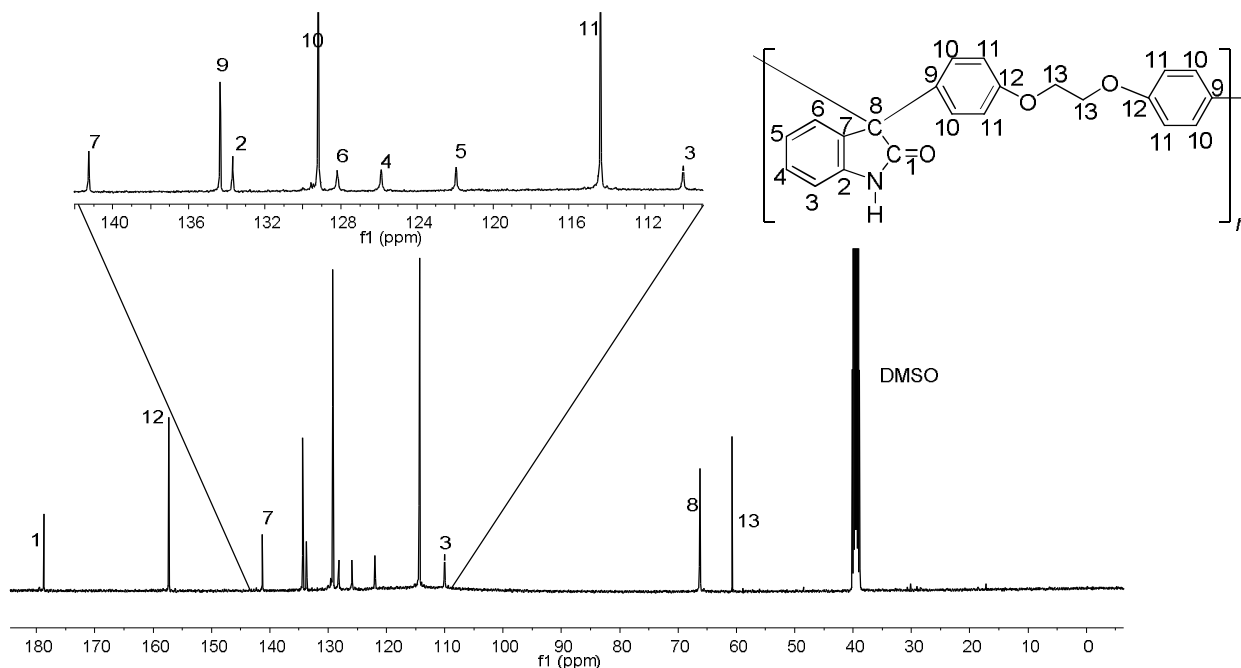
Clave	Derivado de la isatina	C _{monómero} (mol/L)	TFSA (mol)/ isatina (mol)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad η_{inh} (dL·g ⁻¹)
feniléter						
1b	Isatina	0.615	0	6 hrs 15 min	77.7	0.99
3b	N-fenilisatina	0.605	0	6 hrs 20 min	84.7	0.05
1,2-difenoxietano						
1k	isatina	0.500	0	2 hrs	99.1	0.65
3k	N-fenilisatina	0.450	0	23 min	92	0.45
éter dibenzo-18-corona-6						
1l	isatina	0.384	0	6 hrs	92.1	0.72
3l	N-fenilisatina	0.384	0	4 hrs 45 min	82.4	1.08
éter dibenzo-24-corona-8						
1m	isatina	0.384	0	1 hr 35 min	98.6	0.64
3m	N-fenilisatina	0.384	0	1 hr 45 min	98.1	0.53
1,6-bis(4-fenoxifenil)hexano-1,6-diona						
3n	N-fenilisatina	0.500	14.13	5 hrs 30 min	74.6	0.61
1,10-bis(4-fenoxifenil)decano-1,10-diona						
3ñ	N-fenilisatina	0.571	16.95	22 hrs 9 min	95.7	0.39

A primera vista es interesante hacer notar que, a excepción del **3n** y **3ñ**, este tipo de compuestos no necesitó TFSA para su reacción si no que en la reacción de polimerización que se lleva a cabo el catalizador ácido es el reactivo de Eaton 8%, el cual consiste en una mezcla de ácido metanosulfónico y P₂O₁₀. Lo anterior indica que son compuestos muy reactivos ya que en su mayoría dieron buenas viscosidades y formaron películas flexibles además de que sus tiempos de reacción son cortos. En los casos de los polímeros **3n** y **3ñ**, el monómero aromático cuenta con dos sitios adicionales de protonación al poseer 2 carbonilos en su estructura por lo que se debió agregar una gran cantidad de TFSA para asegurar que sucediera la reacción de policondensación, objetivo logrado al obtener buenos polímeros capaces de formar películas flexibles y resistentes.

En la figura 83 tenemos el espectro de RMN de ¹H del **1k** en el cual, a pesar de estar algunos picos traslapados pueden asignarse correctamente sus señales.

Figura 83. RMN de ^1H del **1k** en DMSO-d_6 .

En el espectro de RMN de ^{13}C del **1k** (figura 84) la estructura propuesta se ajusta al espectro obtenido y por lo tanto se confirma una vez más que el tipo de reacción de polihidroalquilación superelectrofílica puede dar polímeros con una alta regioselectividad en la posición *para*.

Figura 84. RMN de ^{13}C del **1k** en DMSO-d_6 .

Al reaccionar la *N*-fenilisatina con el éter dibenzo-24-corona-8 se forma el polímero **3m** de color beige claro con buena solubilidad y una viscosidad de $\eta_{inh} = 0.53 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$. En la figura 85 se muestra el espectro de IR de una película de polímero **3m**, donde se aprecia una banda ancha e intensa alrededor de 1262 cm^{-1} debido a la interacción de la frecuencia de estiramiento antisimétrico de los enlaces R-O-R, alrededor de $1463\text{-}1606 \text{ cm}^{-1}$ se observan las interacciones correspondientes a las frecuencias de estiramiento del doble enlace C=C del anillo aromático, la banda intensa en 1721 cm^{-1} es propia de la interacción del carbonilo, en $2871\text{-}2921 \text{ cm}^{-1}$ existe una banda intensa debido a las señales de frecuencia asimétrica de C-H de los metilenos y las señales a 3061 cm^{-1} indican la presencia de interacciones C-H de tipo aromático.

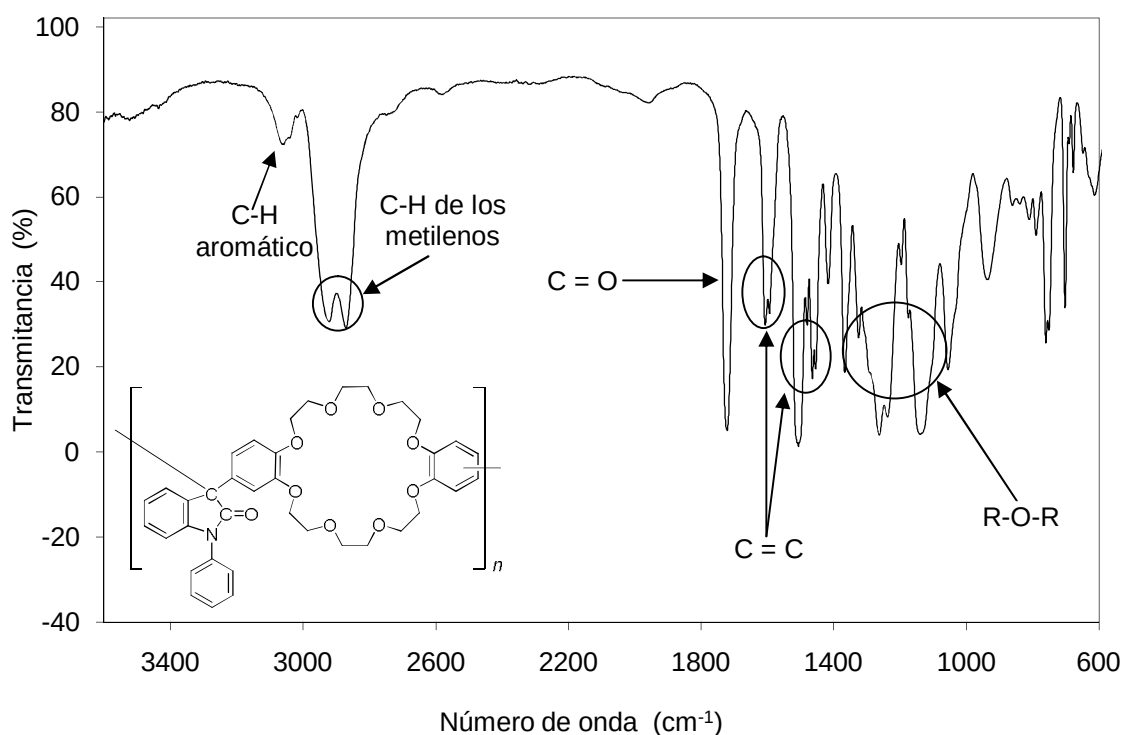


Figura 85. Espectro de IR del polímero **3m**.

Finalmente cabe mencionar que el buen rendimiento obtenido, a pesar de no usar ácido trifluorometanosulfónico, se debe en gran parte a la alta reactividad de este tipo de monómeros lo que permitió realizar las reacciones a una mayor concentración de monómero.

3.3.5 Policondensaciones de la isatina y sus derivados con compuestos poliaromáticos

En la tabla 3.14 se presentan algunas de las características de las reacciones de diferentes monómeros dicarbonílicos con diversas estructuras de que contienen 4 y 5 anillos aromáticos en su estructura.

Tabla 3.14. Polímeros con isatina y derivados con compuestos poliaromáticos

Clave	Derivado de la isatina	C _{monómero} (mol/L)	TFSA (mol)/ isatina (mol)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad η_{inh} (dL·g ⁻¹)
2,2'-(perfluoro-1,4-fenileno)bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno)						
2o	N-metilisatina	0.228	7.06	2 hrs	92.5	0.89
6o	N-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina	0.228	7.06	2 hrs	93.2	0.79
2,7-bis(9',9'-dimetil-9'H-fluoren)-9H-fluoren-9-ona						
2p	N-metilisatina	0.290	7.53	2 hrs 30 min	95.1	0.37
3p	N-fenilisatina	0.265	7.98	39 min	99.7	0.51
2,2'-(2,5-bis(trifluorometil)-1,4-fenilen)bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno)						
3q	N-fenilisatina	0.266	9.89	1 min	55.4	2.79
4,7-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol						
2r	N-metilisatina	0.266	9.89	3 hrs	97.3	0.74
3r	N-fenilisatina	0.266	9.89	5 hrs 15 min	98.2	0.90
Copolímero: 2,2'-(perfluoro-1,4-fenileno)bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno) y 2,7-bis(9',9'-dimetil-9'H-fluoren)-9H-fluoren-9-ona						
2op	N-metilisatina	0.200	7.06	2 hrs 30 min	98.4	0.40
Copolímero: 2,7-bis(9',9'-dimetil-9'H-fluoren)-9H-fluoren-9-ona y 4,7-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol						
3pr	N-fenilisatina	0.266	9.89	4 hrs 30 min	49.4	0.85

En este caso hay que destacar que se obtuvieron muy buenos polímeros lo cual podemos atribuírselo a las condiciones de reacción que corresponden a una alta cantidad de TFSA y una baja concentración de monómeros.

En el espectro de RMN de ¹H del **3q** (figura 86) existen diferentes dobletes y singuletes: 14, 15, 16, 21, 26, y 29 que corresponden a los protones del fragmento propio del monómero 2,2'-(2,5-bis(trifluorometil)-1,4-fenilen)bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno). Los dobletes y tripletes en el intervalo de 6.9 a 7.35 ppm pertenecen a los hidrógenos

del anillo bencénico, derivado de la isatina. Cabe mencionar que estas señales nos indican la ausencia de sustituciones en los anillos aromáticos.

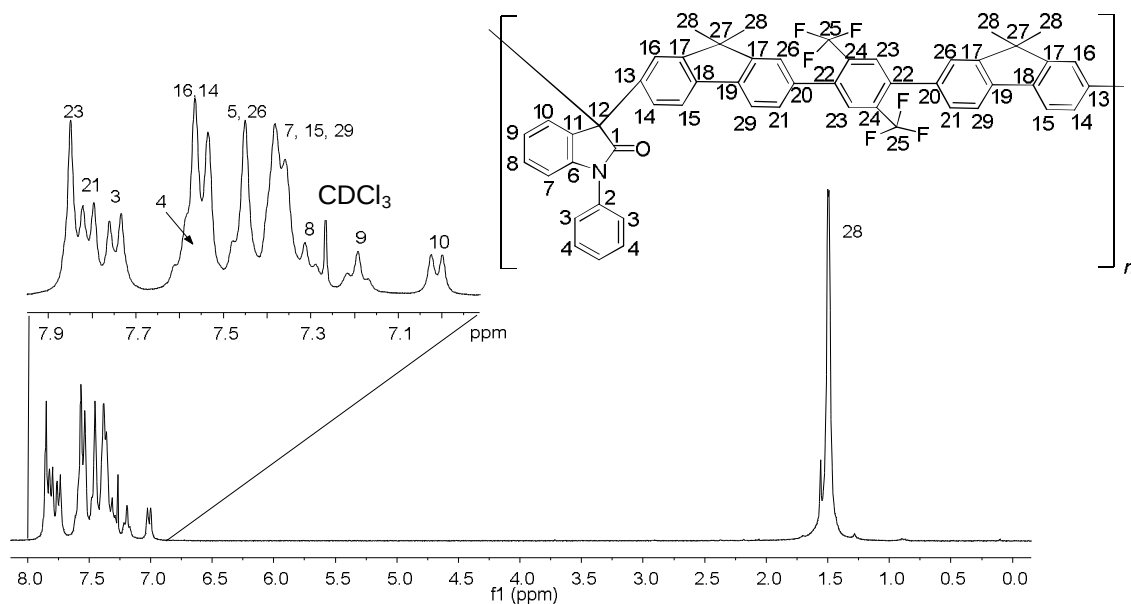


Figura 86. RMN de ^1H del **3q** en CDCl_3 .

Por otro lado la RMN ^{13}C del mismo polímero, se observa en la figura 87 la cual muestra 29 señales, estas señales confirman la estructura lineal de la cadena polimérica.

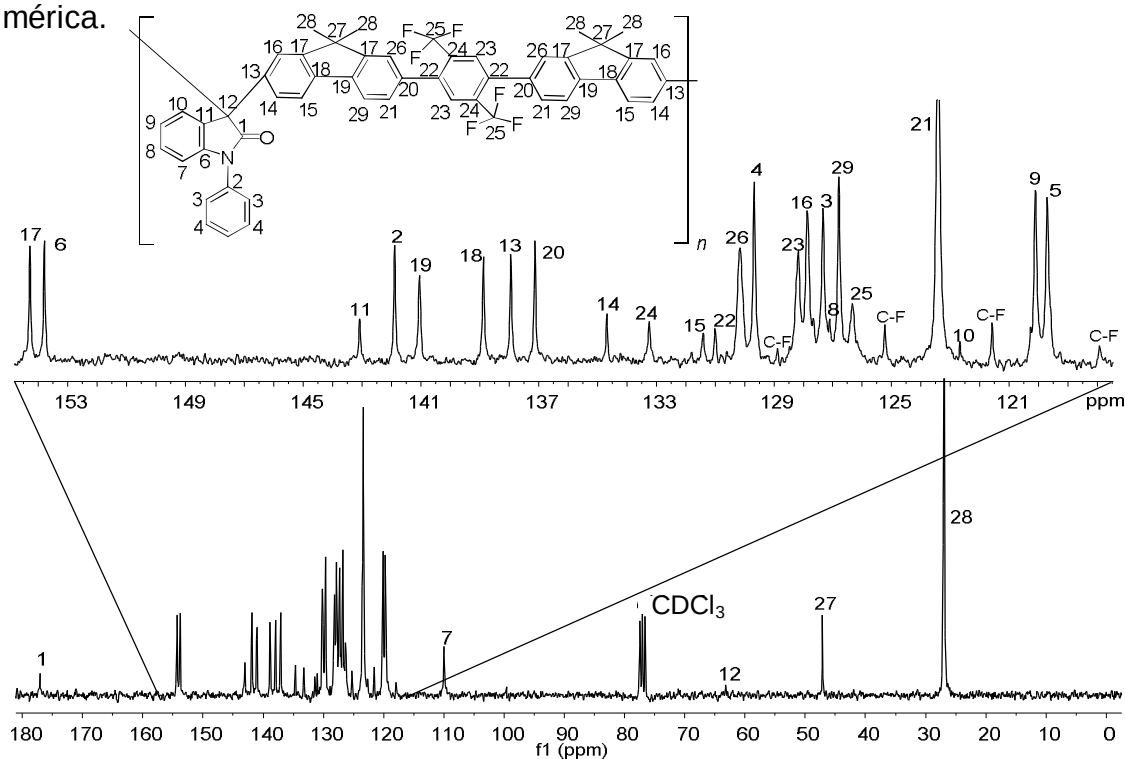


Figura 87. RMN de ^{13}C del **3q** en CDCl_3 .

En la figura 88 se muestra el espectro de IR del polímero proveniente de la reacción de *N*-fenilisatina con 4,7-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol. Están presentes las señales pertenecientes a las interacciones aromáticas del enlace C-H en 3065 cm^{-1} así como a las correspondientes al C-H de los metilos en el intervalo de $2961\text{ a }2865\text{ cm}^{-1}$, una banda cuya frecuencia de estiramiento pertenece al carbonilo en 1729 cm^{-1} , las señales que corresponden a la frecuencia de estiramiento de la interacción C=C aromático de 1610 cm^{-1} a 1503 cm^{-1} , mientras que en 1366 cm^{-1} está la vibración del movimiento del enlace C-H de los metilos.

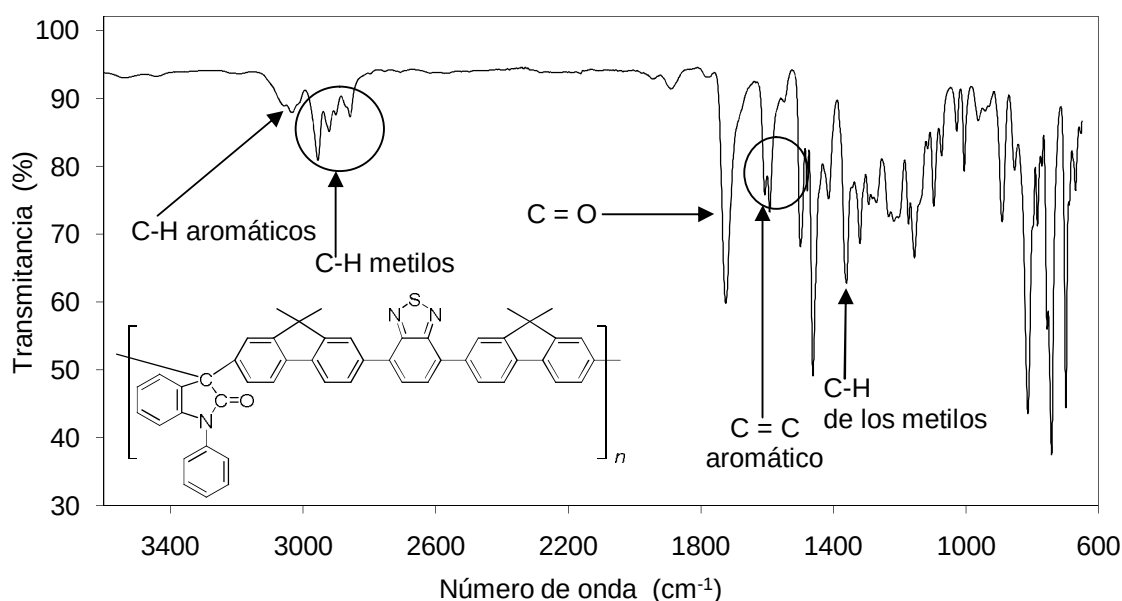


Figura 88. Espectro de IR del polímero **3r**.

Finalmente hay que mencionar que todos los polímeros de la tabla 3.5 formaron fibras y películas flexibles. Los polímeros **2p**, **3p**, **2op** y **3pr** presentaron diversas tonalidades de color naranja, mientras que el **2r** y **3r** fueron de un color amarillo fluorescente, esto se atribuye a la presencia de grupos ceto y tio en la cadena principal.

3.3.6 Policondensación de la isatina y sus derivados con diferentes compuestos aromáticos con heteroátomos en su estructura

A continuación se presentan algunas características de las reacciones de la isatina y sus derivados con el 9,9-dimetilxantano y el 2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol (ver tabla 3.15).

Tabla 3.15. Polímeros obtenidos con isatina y derivados con diferentes compuestos aromáticos con heteroátomos en su estructura.

Clave	Derivado de la isatina	C _{monómero} (mol/L)	TFSA (mol)/ isatina (mol)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad η_{inh} (dL·g ⁻¹)
9,9-dimetilxantano						
1j	isatina	0.357	4.52	8 hrs	85.1	1
2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol						
1g	isatina	0.571	19.78	25 hrs 30 min	81.1	0.24
2g	N-metilisatina	0.675	16.74	120 hrs	87.7	0.29
3g	N-fenilisatina	0.571	19.78	23 hrs 30 min	90.7	0.22
7g	N-acetilisatina	0.454	24.86	30 hrs	73.6	0.68

Los polímeros obtenidos con los compuestos aromáticos anteriores no pueden obtenerse de otra forma, además por la cantidad de TFSA agregado en el caso del 2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol es difícil provocar la reacción de policondensación. Sin embargo puede observarse que con derivados de la isatina con una buena reactividad, como lo es la N-acetilisatina, y una gran cantidad de TFSA pueden sintetizarse polímeros como el **7g**.

Por otro lado, el polímero **1j** proveniente de la reacción de la isatina con el 9-etilcarbazol forma una fibra blanca con una viscosidad inherente de $\eta_{inh} = 1.00 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$. Su espectro de IR puede verse en la figura 89 en donde las señales características de estiramiento del grupo N-H de la isatina se presentan en 3266 cm^{-1} , de 3058 cm^{-1} a 2904 cm^{-1} están las señales correspondientes a interacciones C-H de los metilos y de la parte aromática, a 1709 cm^{-1} está una banda cuya frecuencia de estiramiento es propia del carbonilo, posteriormente se observa la interacción correspondiente al C=C aromático en un intervalo de 1616 a 1363 cm^{-1} , mientras que las interacciones de flexión del metilo están a 1289 cm^{-1} . Finalmente en 1250 cm^{-1} se percibe la interacción correspondiente al movimiento de estiramiento del enlace C-O.

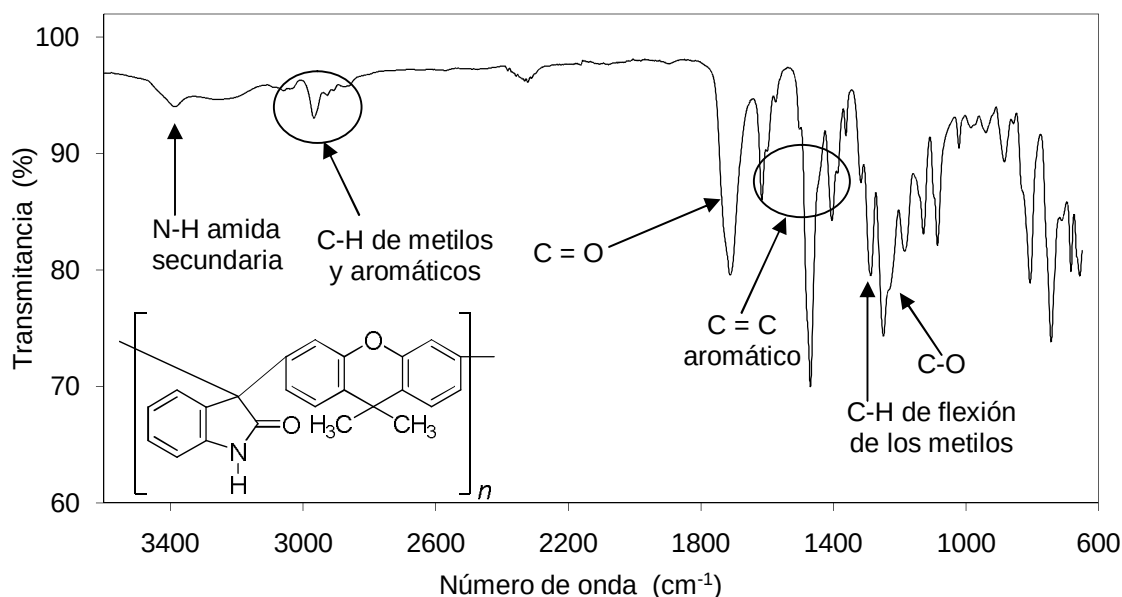


Figura 89. Espectro de IR del polímero **1j**.

Hay que comentar por último que si observamos las bajas viscosidades obtenidas para el caso de las reacciones con 2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol podríamos sugerir realizar nuevos experimentos manejando menores concentraciones con el fin de obtener mejores polímeros.

3.4 Modificación química de polímeros

La modificación química de un polímero puede ayudar a mejorar las propiedades de un polímero o bien otorgarle nuevas y mejores propiedades que el polímero de partida. En algunos casos, la modificación química es el único camino para obtener un polímero que de otra forma sería muy difícil de sintetizar.

El propósito del trabajo de modificación química a partir de un polímero base (isatina + bifenilo) fue la obtención de nuevos polímeros que contuvieran grupos de tipo oxindol en su cadena principal mediante la modificación química *“in-situ”* y la *“post-funcionalización”*.

3.4.1 Síntesis de monómeros

Para realizar la modificación química “in-situ” se utilizaron los derivados de la isatina mostrados en la figura 90.

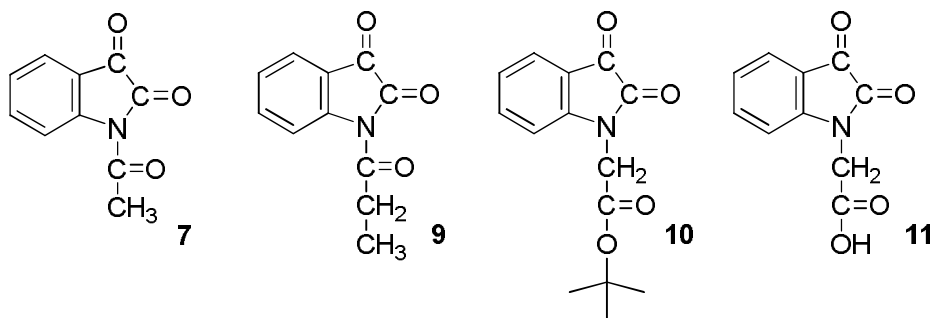


Figura 90. 1-acetilisatina (**7**), 1-propionilisatina (**9**), *tert*-butil 2,3-dioxoindolin-1-carboxilato (**10**), ácido 2,3-dioxoindolin-1-carboxílico (**11**).

La obtención de los derivados **7** y **9** fue descrita previamente en el apartado 3.1.2 (pag. 51). A continuación trataremos la síntesis de los monómeros **10** y **11**.

3.4.1.1 Síntesis del *tert*-butil 2,3-dioxoindolin-1-carboxilato y del ácido 2,3-dioxoindolin-1-carboxílico

Para la síntesis del *tert*-butil-2,3-dioxoindolin-1-carboxilato se tomó como base la modificación realizada a los polímeros hiperramificados sintetizados por Yu Fu [110] y posteriormente se realizó la hidrólisis del producto para obtener el ácido 2,3-dioxoindolin-1-carboxílico.

El esquema general por medio del cual ocurre la síntesis puede observarse en la figura 91.

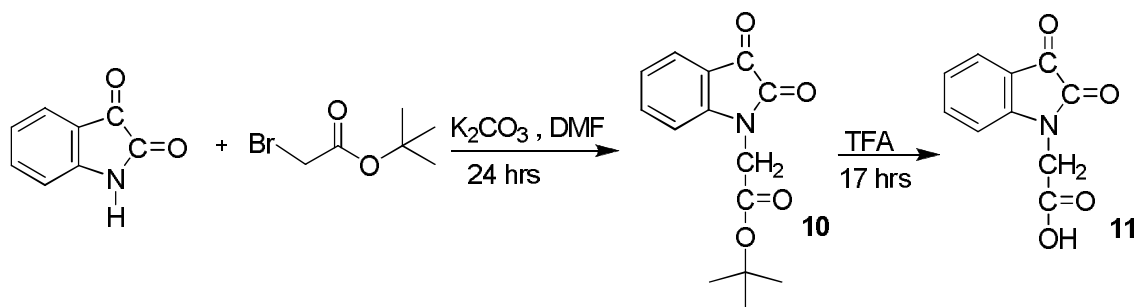


Figura 91. Síntesis de los monómeros **10** y **11**.

Los datos de los monómeros sintetizados se muestran en la tabla 3.16 donde se resumen los tiempos de reacción y rendimientos.

Tabla 3.16. Monómeros derivados de la isatina.

Derivado de la isatina	Clave	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Temperatura de fusión (°C)
<i>tert</i> -butil 2,3-dioxindolin-1-carboxilato	10	24 hrs	90	124-126
ácido 2,3-dioxindolin-1-carboxílico	11	17 hrs	85	176-178

Se obtuvieron cristales naranja oscuro en forma de aguja.

3.4.2 Modificación química “in-situ”

En la figura 92 se encuentra un esquema de los polímeros que fueron preparados mediante la reacción de policondensación superelectrofílica del bifenilo con diferentes monómeros de isatina, sin embargo los análisis posteriores enseñaron que dependiendo del sustituyente unido al N pueden darse cambios en dicho sustituyente cuando se realiza la reacción de policondensación.

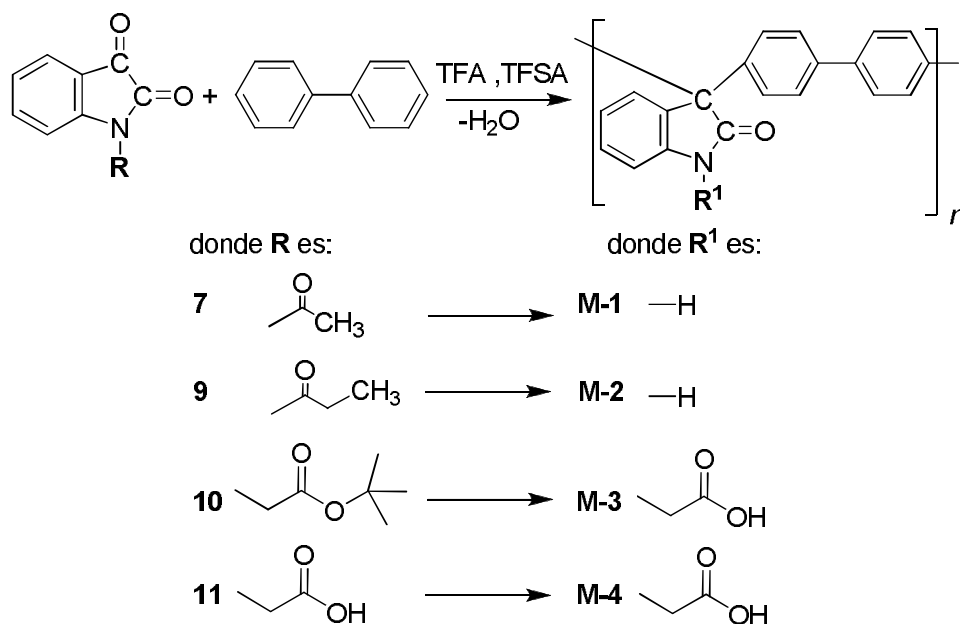


Figura 92. Resumen de las reacciones de modificación química “in-situ”.

A continuación en la tabla 3.17 se muestran algunos resultados de las reacciones anteriormente mencionadas.

Tabla 3.17. Polímeros obtenidos con isatina y derivados

R	R ¹	C _{monómero} (mol/L)	TFSA (mol)/ isatina (mol)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad η_{inh} (dL·g ⁻¹)
7	M-1	0.750	9.04111	24 hrs	73.5	0.61
9	M-2	0.750	9.04111	24 hrs 47 min	52.4	0.18
10	M-3	0.750	9.04111	25 hrs 36 min	43.4	0.03
11	M-4	0.789	10.54797	23 hrs 10 min	73.2	0.07

En los casos de **M-1** a **M-3** hay una mejor modificación química del monómero que nos permite obtener un polímero en donde la parte del grupo oxindol en la cadena polimérica ha sido modificada con respecto al monómero original, lo anterior se confirma al analizar se estructura mediante sus espectros de RMN ¹H y ¹³C (figuras 93 y 94).

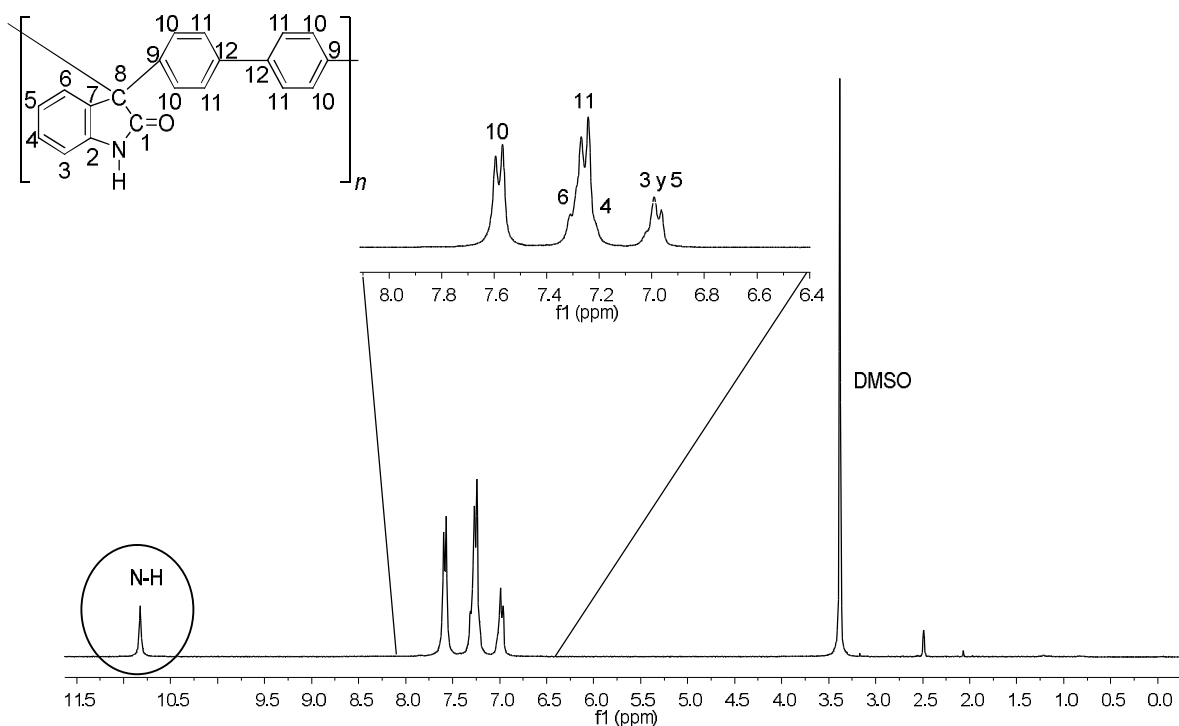


Figura 93. RMN de ¹H del polímero **M-1** en DMSO-d₆.

En el espectro de resonancia de ^{13}C (fig.94) las 12 señales para la estructura propuesta corresponden con el espectro obtenido lo que nos da la seguridad de no haber obtenido mezclas debido a la falta de reactividad del grupo acetil.

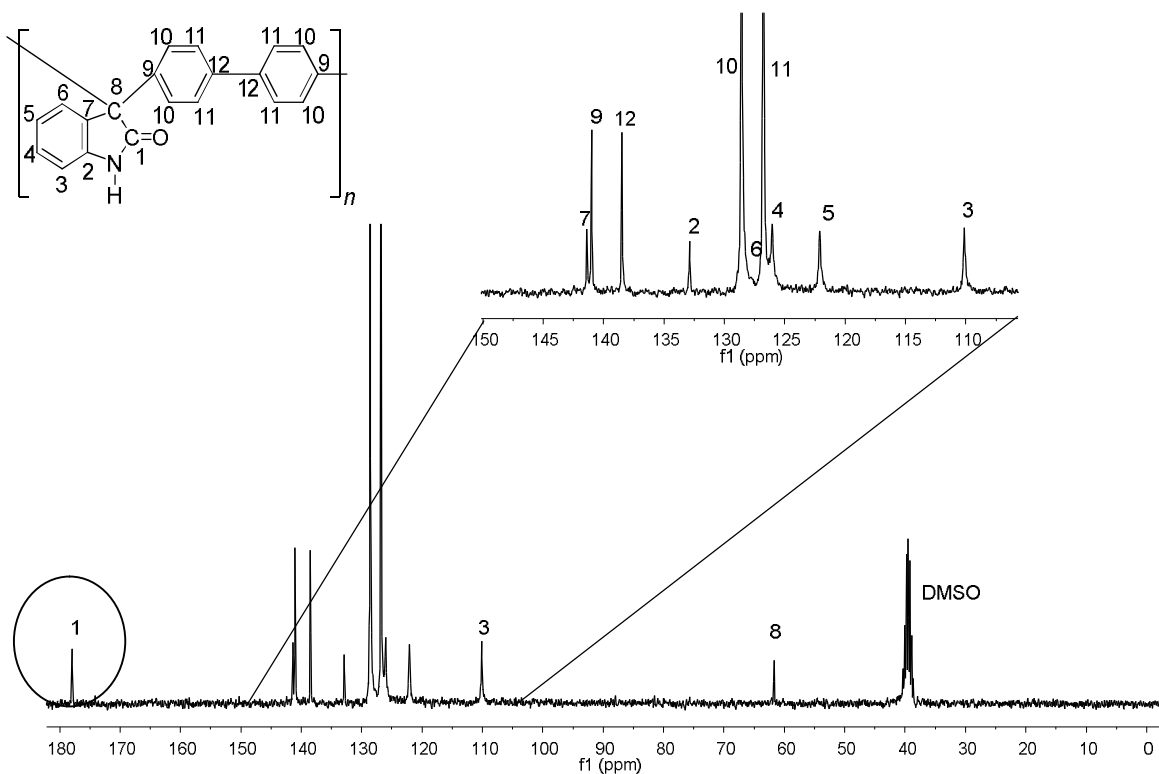


Figura 94. RMN de ^{13}C del polímero **M-1** en DMSO-d_6 .

Es interesante observar que, a excepción del **M-1**, la calidad de los polímeros obtenidos no es muy buena, siendo el **M-1** el único posible de formar películas resistentes.

3.4.3 Modificación química “post-funcionalización”

Por otro lado se buscó realizar la modificación química del fragmento de oxindol existente en la cadena polimérica con diferentes grupos funcionales con el fin de introducir los grupos correspondientes a los monómeros **7**, **9**, **10** y **11** dentro de la cadena polimérica.

El resumen de estas modificaciones se muestra en la figura 95.

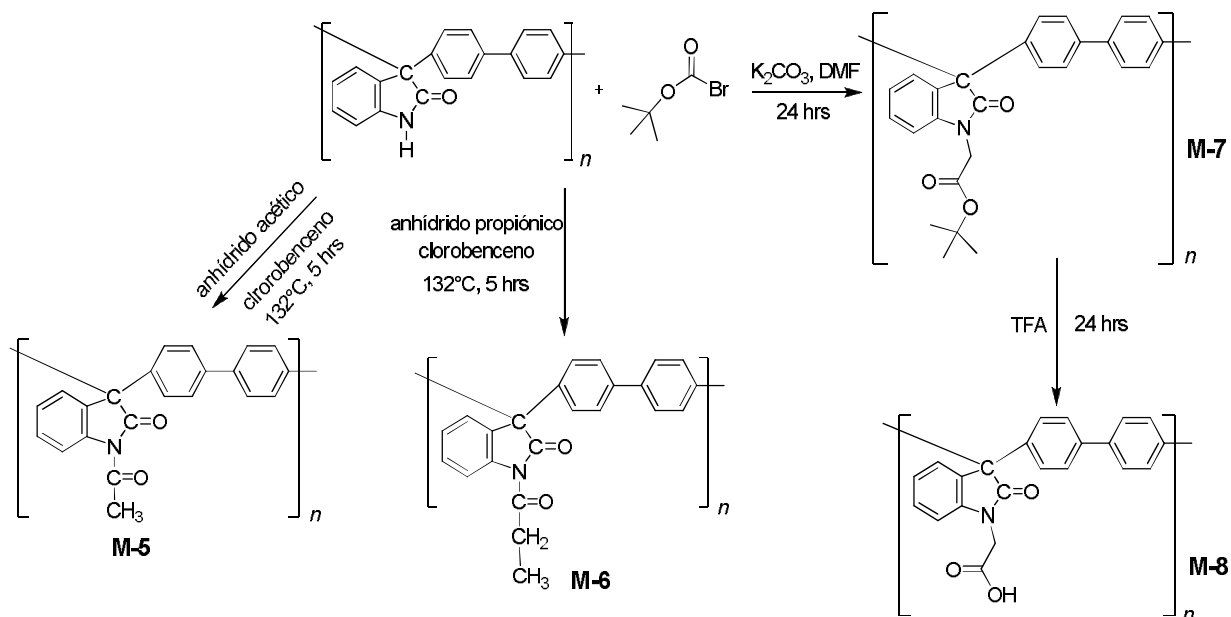


Figura 95. Resumen de las reacciones de la modificación química “post-funcionalización”.

A continuación en la tabla 3.18 se muestran los resultados de las reacciones anteriormente realizadas.

Tabla 3.18. Polímeros obtenidos con isatina y derivados

R^1	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad η_{inh} (dL·g ⁻¹)
M-5	5 hrs 4 min	80.4	0.68
M-6	5 hrs 32 min	74.5	0.56
M-7	24 hrs	87.4	0.44
M-8	24 hrs	62.4	0.59

El parámetro que nos permitió conocer si se había llevado a cabo una sustitución parcial o completa de nuestro polímero fue la determinación de la estructura mediante RMN. En la figura 96 se muestra el espectro de ^1H del polímero **M-6**. En este caso se obtuvo una sustitución al 100% lo que se comprueba al no existir la presencia de la señal N-H característica de la isatina de 10.5 a 11.5 ppm. Además podemos advertir claramente la señal de los grupos metilo y metileno debido al grupo propionil incorporado.

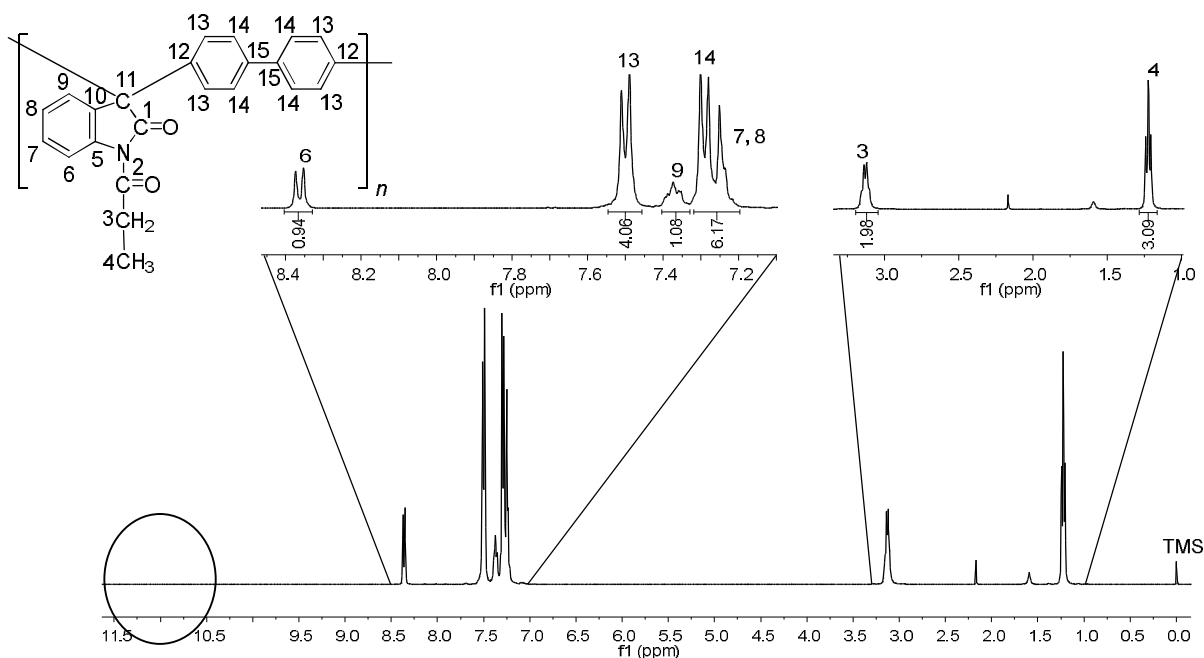


Figura 96. RMN de ^1H del polímero **M-6** en CDCl_3 .

Otro punto de comprobación para afirmar la obtención del polímero **M-6** con una sustitución al 100% es la presencia de dos carbonilos característicos al fragmento de la isatina y del grupo acetil en la región de 175-180 ppm de su espectro de RMN de ^{13}C (fig. 97), en caso de que la sustitución hubiera sido parcial se observarían más de dos señales, además de que al observarse las 15 señales de la estructura propuesta en el espectro no hay duda que tenemos el polímero esperado.

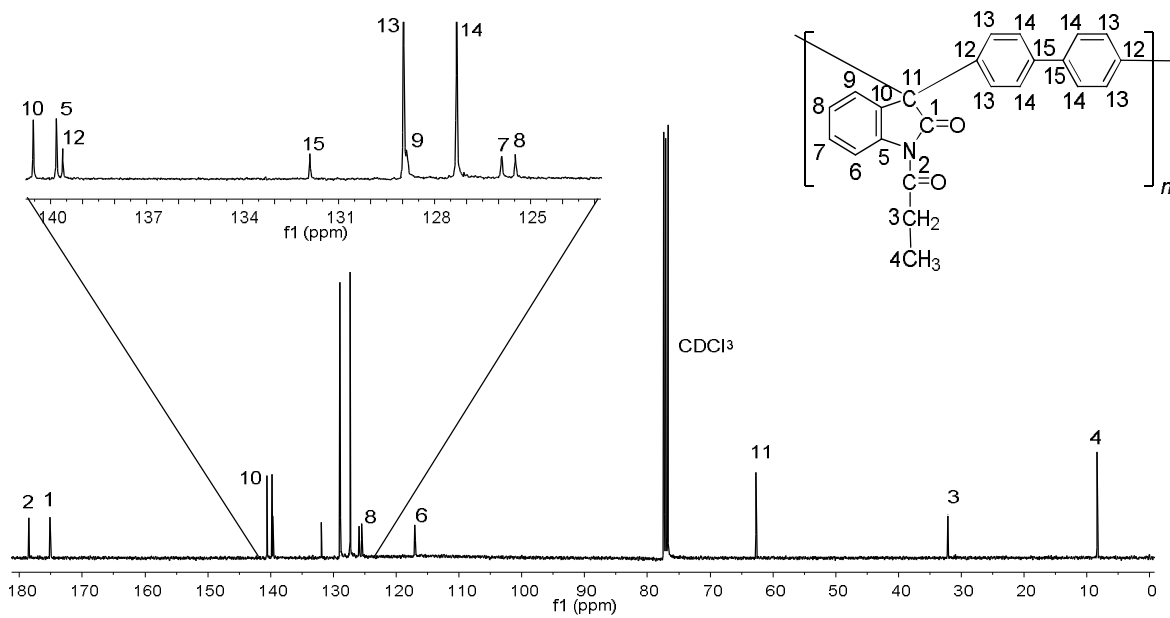


Figura 97. RMN de ^{13}C del polímero **M-6** en CDCl_3 .

Al final puede concluirse que la sustitución del N-H del polímero proveniente de la isatina con el bifenilo fue exitosamente sustituido en los casos **M-5 al M-8**, sin embargo en el caso del **M-8** se obtienen mejores resultados si se realiza la síntesis a partir de los monómeros ácido 2,3-dioxoindolin-1-carboxílico y el bifenilo para obtener el polímero **M-4**.

3.5 Propiedades de los polímeros sintetizados

3.5.1 Solubilidad

Gracias a la presencia de grupos laterales los polímeros obtenidos a partir de la isatina, o sus derivados, poseen una buena solubilidad incluyendo a aquéllos que contienen al grupo bifenilo y *p*-terfenilo en su cadena principal.

Los polímeros investigados se solubilizaron a temperatura ambiente en 1-metil-2-pirrolidona (NMP), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido dicloroacético (DCAA), la mayoría es soluble en tetracloroetano (TCE), dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO) aunque en éste último caso se da la precipitación de algunos polímeros provenientes del monómero de la *N*-fenilisatina.

También existe una tendencia en la solubilidad de acuerdo al grupo unido al nitrógeno, por ejemplo: los polímeros provenientes del monómero de la isatina son insolubles en cloroformo, mientras que para los polímeros provenientes de la *N*-metilisatina y *N*-fenilisatina la mayoría se solubilizan a temperatura ambiente en este disolvente. Las tablas 3.19 a la 3.23 describen cualitativamente las diferentes solubilidades de los polímeros sintetizados.

Tabla 3.19. Solubilidad cualitativa de polímeros obtenidos con isatina.

Clave	Disolvente									
	CHCl ₃	TCE	H ₂ SO ₄	THF	DMF	NMP	DMSO	Dioxano	DCAA	Ciclohexanona
1a	±	+	+	± ↑	+	+	+	± ↑	+	+ ↑↓
1b	±	+	+	±	+	+	+	±	+	+ ↑
1c	±	+ ↑	+	±	+	+	+	±	+	± ↑
1d	± ↑	+	+	+	+	+	+	± ↑	+	+
1e	± ↑	+	+	± ↑	+	+	+ ↑	± ↑	+	± ↑↓
1f	±	+	+	±	+	+	+ ↑↓	±	+	± ↑
1g	±	+ ↑	+	±	± ↑	+	+ ↑↓	± ↑	+	± ↑
1h	±	±	+	± ↑	+	+	+	± ↑	+	± ↑
1j	±	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1k	± ↑	+	+	± ↑	+	+	+	+ ↑	+	+ ↑
1l	±	+	+	+ ↑	+	+	+	± ↑	+	± ↑
1m	±	+	+	±	+	+	+	+	+	+ ↑

+ Soluble, + ↑ Soluble con calentamiento (~250 °C), + ↑↓ Soluble con calentamiento (~250 °C) y al enfriarse precipita, ± ↑↓ Hinchado con calentamiento (~250 °C) y al enfriarse precipita, ± Hinchado, ± ↑ Hinchado con calentamiento (~250 °C).

La introducción de un grupo metilo, en lugar del hidrógeno del enlace N-H, aumenta la solubilidad del polímero como se comprueba para el caso de los polímeros derivados de la *N*-metilisatina (tabla 3.20) respecto a los de la isatina (tabla 3.19)

Tabla 3.20. Solubilidad cualitativa de polímeros obtenidos con *N*-metilisatina.

Clave	Disolvente									
	CHCl ₃	TCE	H ₂ SO ₄	THF	DMF	NMP	DMSO	Dioxano	DCAA	Ciclohexanona
2a	+	+	+	±	+	+	+ ↑	± ↑	+	+
2c	+	+	± ↑↓	± ↑	± ↑	+	±	±	+	±
2d	+	+	+	+	+	+	±	+ ↑↓	+	+
2e	±	+	+	±	±	+	± ↑	± ↑	+	± ↑
2f	+	+	±	±	±	+	±	±	+	±
2g	+	+	+	±	± ↑	+	± ↑	± ↑	+	±
2h	± ↑	+	+	+	+	+	+	± ↑	+	± ↑
2i	± ↑	+	±	± ↑	+	+	+	+	+	+
2o	+	+	+ ↑	+	+	+	± ↑	+	+	+ ↑
2p	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2op	+	+	±	+	± ↑	+	± ↑	+	+	+
2r	+	+	+	± ↑	± ↑	+	± ↑	± ↑	+	+ ↑

+ Soluble, + ↑ Soluble con calentamiento (~250 °C), + ↑↓ Soluble con calentamiento (~250 °C) y al enfriarse precipita, ± ↑↓ Hinchado con calentamiento (~250 °C) y al enfriarse precipita, ± Hinchado, ± ↑ Hinchado con calentamiento (~250 °C).

Si en lugar del metilo existe un grupo fenilo (tabla 3.21) el cambio en la solubilidad puede apreciarse especialmente en los solventes de tipo tetrahidrofurano (THF) y dioxano.

Tabla 3.21. Solubilidad cualitativa de polímeros obtenidos con *N*-fenilisatina.

Clave	Disolvente									
	CHCl ₃	TCE	H ₂ SO ₄	THF	DMF	NMP	DMSO	Dioxano	DCAA	Ciclohexanona
3a	+	+	+	± ↑	+ ↑	+	+ ↑↓	+ ↑↓	+	+
3b	+	+	+	± ↑	+ ↑↓	+	+ ↑	+ ↑	+	+
3c	+	+	+	±	± ↑	+	± ↑	± ↑	+	+ ↑↓
3d	+	+	± ↑	+	+	+	±	+	+	+
3f	+	+	+	± ↑	± ↑	+	± ↑↓	+ ↑	+	+
3g	+	+	+	+ ↑	± ↑	+	± ↑↓	±	+	+ ↑
3h	± ↑	±	+ ↑	+	+	+	+	+	+	+
3k	+	+	+	± ↑	+	+	+	+	+	+
3l	+	+	+	± ↑	+	+	+ ↑	+	+	+ ↑
3m	+	+	+	± ↑	+	+	+	+	+	+
3n	+	+	+	+	+	+	+ ↑	+	+	+
3ñ	+	+	+	+	+	+	+ ↑↓	+	+	+
3p	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
3pr	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
3q	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
3r	+	+	+	+	+ ↑↓	+	± ↑	+ ↑	+	+

+ Soluble, + ↑ Soluble con calentamiento (~250 °C), + ↑↓ Soluble con calentamiento (~250 °C) y al enfriarse precipita, ± ↑↓ Hinchado con calentamiento (~250 °C) y al enfriarse precipita, ± Hinchado, ± ↑ Hinchado con calentamiento (~250 °C).

Si agregamos un grupo fuertemente electroatractor como el fluor en nuestros polímeros hay mayor aumento en la solubilidad (tabla 3.22) siendo incluso solubles en acetona, mientras que los polímeros precedentes eran insolubles en este solvente.

Tabla 3.22. Solubilidad cualitativa de polímeros obtenidos con *N*-(4-fluorofenil)isatina, *N*-(3-(trifluorometil)fenil)isatina, *N*-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina.

Clave	Disolvente									
	CHCl ₃	TCE	H ₂ SO ₄	THF	DMF	NMP	DMSO	Dioxano	DCAA	Ciclohexanona
1-(4-fluorofenil)isatina										
4a	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4f	+	+	+	+	±	+	+ ↑↓	+	+	+
1-(3-(trifluorometil)fenil)isatina										
5a	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5f	+	+	+	+	+	+	+ ↑↓	+	+	+
1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina										
6a	+	+	+	+	+	+	+ ↑↓	+	+	+
6f	+	+	+	+	+	+	+ ↑↓	+	+	+
6o	+	+	+ ↑	+	+	+	+ ↑↓	+ ↑	+ ↑	+

+ Soluble, + ↑ Soluble con calentamiento (~250 °C), + ↑↓ Soluble con calentamiento (~250 °C) y al enfriarse precipita, ± ↑↓ Hinchado con calentamiento (~250 °C) y al enfriarse precipita, ± Hinchado, ± ↑ Hinchado con calentamiento (~250 °C).

En cambio, comparando las solubilidades de las tablas 3.19 y 3.23 se concluye que son casi idénticas debido, como se ha comentado previamente, que el resultado de la reacción de la *N*-acetilisatina en un medio superácido resulta en la descomposición del grupo acetil obteniéndose un polímero con solamente H unido al grupo oxindol de la isatina.

Tabla 3.23. Solubilidad cualitativa de polímeros obtenidos con *N*-acetilisatina.

Clave	Disolvente									
	CHCl ₃	TCE	H ₂ SO ₄	THF	DMF	NMP	DMSO	Dioxano	DCAA	Ciclohexanona
7a	± ↑	±	+	± ↑	+	+	+	± ↑	+	+
7d	±	+	+	+	+	+	+	+ ↑↓	+	+
7f	±	+	+ ↑	± ↑	± ↑↓	+	± ↑↓	+	+	+
7g	±	+	+	±	± ↑↓	+	+ ↑↓	±	+	± ↑
7i	±	+	+	+	+	+	+	+	+	+

+ Soluble, + ↑ Soluble con calentamiento (~250 °C), + ↑↓ Soluble con calentamiento (~250 °C) y al enfriarse precipita, ± ↑↓ Hinchado con calentamiento (~250 °C) y al enfriarse precipita, ± Hinchado, ± ↑ Hinchado con calentamiento (~250 °C).

Finalmente cabe mencionar que los polímeros son insolubles en metanol, etanol e isopropanol (a excepción de aquéllos derivados del bifenol **1h**, **2h** y **3h**), acetona (a excepción del **1m** que es ligeramente soluble en acetona caliente y de los polímeros que contienen fluor en su estructura como son: **4a**, **4f**, **5a**, **5f**, **6a** y **6o**) y hexano.

3.5.2 Determinación del peso molecular

La distribución de pesos moleculares de un polímero se puede representar de diferentes maneras. Entre ellas están los diversos tipos de pesos moleculares promedios y el índice de polidispersidad. De los polímeros sintetizados se utilizó la viscosidad como un criterio básico para evaluar la eficiencia en las síntesis y así seleccionar los mejores polímeros para realizarles la medición de sus pesos moleculares ya fuera en THF o en DMF como se muestra en la tabla 3.24.

Tabla 3.24. Pesos moleculares con DMF como solvente

DMF como solvente					
	Clave	Viscosidad η_{inh} (dL·g ⁻¹)	M _w	M _n	Polidispersidad
PMC-363	1a	0.94	1.494x10 ⁵	1.297x10 ⁵	1.152
PMC-439	1c	1.75	1.448x10 ⁶	1.018x10 ⁶	1.422
PMC-437	1f	1.44	1.078x10 ⁵	9.316x10 ⁴	1.157
PMC-94	3l	1.08	3.790x10 ⁴	3.492x10 ⁴	1.086
PMC-278	7a	0.63	6.296x10 ⁴	4.832x10 ⁴	1.303
THF como solvente					
	Clave	Viscosidad η_{inh} (dL·g ⁻¹)	M _w	M _n	Polidispersidad
PMC-237	1j	1.0	2.356x10 ⁵	1.528x10 ⁵	1.542
PMC-232	2o	0.89	9.440x10 ⁴	6.489x10 ⁴	1.455
PMC-134	3n	0.61	1.092x10 ⁵	5.195x10 ⁴	2.103
PMC-133	3ñ	0.39	2.252x10 ⁵	1.347x10 ⁵	1.672
PMC-300	3r	0.90	1.216x10 ⁵	8.747x10 ⁴	1.391
PMC-420	4a	1.84	9.820x10 ⁵	5.415x10 ⁵	1.813
PMC-447	4f	1.39	2.821x10 ⁵	1.638x10 ⁵	1.722
PMC-453	5a	0.81	5.922x10 ⁵	2.295x10 ⁵	2.580
PMC-451	5f	1.11	6.598x10 ⁵	2.708x10 ⁵	2.436
PMC-450	6a	0.63	3.193x10 ⁵	1.445x10 ⁵	2.209
PMC-476	6f	1.17	7.317x10 ⁵	3.390x10 ⁵	2.158
PMC-234	6o	0.79	2.373x10 ⁵	1.139x10 ⁵	2.084
PMC-252	7i	0.35	8.561x10 ⁴	6.437x10 ⁴	1.330

De los ejemplos representativos se tomaron valores absolutos de peso molecular y se observó que, al menos todos los polímeros seleccionados, poseen altos pesos moleculares y polidispersidades entre 1 y 2.5.

También es importante remarcar que en los polímeros **1a**, **1f** y **3l** la polidispersidad es muy cercana a 1, esto es muy bueno ya que cuando el índice de polidispersidad es igual a 1 todas las especies poliméricas tienen el mismo peso molecular y en este caso no existe dispersión.

3.5.3 Formación de películas

Un parámetro de la buena calidad de los polímeros obtenidos fue la formación de películas. A excepción de los polímeros que presentaron viscosidad menor a $0.40 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ (**1g**, **2d**, **2e**, **3b**, **3g**, **7g** y **7i**), todas las soluciones pueden formar películas resistentes, flexibles y transparentes que van desde incoloras a levemente amarillas. Es interesante hacer notar que si consideramos su baja densidad de los polímeros anteriormente nombrados y que además forman películas quebradizas podemos deducir que en estos casos se obtuvieron oligómeros y que para obtener polímeros de alto peso molecular se deben mejorar las condiciones de reacción.

3.5.4 Análisis térmicos de polímeros (DSC, TGA)****

Algunas propiedades físicas de los polímeros estudiados se mencionan en las tablas 3.25-3.28. En los polímeros sintetizados cuya cadena principal contiene anillos aromáticos en su unidad monomérica al mismo tiempo de que tienen grupos voluminosos (ya sea como parte de la cadena principal o bien como grupos laterales) tienen valores grandes de T_g (al parecer mayores a 400°C), ya que se necesita de una mayor energía para mover estos grupos; sólo los polímeros con fragmentos de tipo oxietileno en la cadena principal (**1k**, **3k**) y polímeros basados en éteres corona (**1l**, **1m**, **3l**, **3m**) presentan temperaturas de T_g relativamente más bajas por lo mismo de que sus cadenas tienden a ser más flexibles.

**** Los análisis termogravimétricos de los polímeros obtenidos se presentan en el apéndice E.

Tabla 3.25. Caracterización de polímeros con isatina y monómeros aromáticos.

Clave	Monómero aromático	T _g (°C)	T _D . ^a (°C)	Densidad (dL·g ⁻¹)	FFV ^b
1a	bifenilo	> 400 ^c	524	1.225	0.139
1b	feniléter	340	460	1.254	0.145
1c	fluoreno	> 400 ^c	480	1.239	0.136
1d	9,9-dimetil-9H-fluoreno	> 400 ^c	483	0.9<ρ<1 ^d	0.317
1e	9-etilcarbazol	> 400 ^c	477	1.222	0.141
1f	<i>p</i> -terfenilo	> 400 ^c	498	1.207	0.131
1g	2-(4-bifenilil)-6-Fenilbenzoxazol	> 400 ^c	493	1.251	0.145
1h	2,2'-bifenol	---	353	0.9<ρ<1 ^d	0.335
1j	9,9-dimetilxantano	---	445	1.187	0.171
1k	1,2-difenoxietano	240	380	1.263	0.134
1l	éter dibenzo-18-corona-6	220	404	1.293	0.134
1m	éter dibenzo-24-corona-8	140	372	1.290	0.127

^a Temperatura a la cual comienza la descomposición en atmósfera de N₂.

^b FFV = Fractional Free Volume.

^c Se hace la suposición de que es mayor de 400 °C ya que la sensibilidad del equipo utilizado era hasta 500 °C y en ese intervalo no se observó la T_g.

^d La sensibilidad de la técnica no permitió conocer las densidades exactas de estos polímeros pero se aproximó al observar que flotaban en agua (lo cual indica una densidad menor que 1 g·mL⁻¹) y que se hundían en tolueno (lo cual indica una densidad mayor que 0.867 g·mL⁻¹)

Por otro lado, es bien sabido que en los polímeros pueden formarse puentes de hidrógeno lo que también contribuye a un aumento en la T_g en los polímeros derivados de la isatina, ésto se comprueba al comparar los polímeros **1k** y **3k** cuya diferencia en sus T_g es de 30 °C siendo mayor cuando se tiene la isatina como monómero base ya que los polímeros basados en isatina pueden formar puentes de hidrógeno más fácilmente que los polímeros basados en *N*-fenilisatina.

Tabla 3.26. Caracterización de polímeros con *N*-metilisatina y aromáticos.

Clave	Monómero aromático	T _g (°C)	T _d ^a (°C)	Densidad (dL·g ⁻¹)	FFV ^b
2a	bifenilo	> 400 °C	536	1.185	0.156
2c	fluoreno	> 400 °C	515	1.203	0.155
2d	9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoreno	---	481	1.117	0.188
2e	9-etilcarbazol		495	---	---
2f	<i>p</i> -terfenilo	> 400 °C	539	1.167	0.152
2g	2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol	---	499	---	---
2h	2,2'-bifenol	---	369	0.9 < ρ < 1 ^d	0.328
2i	1,1'-bi-2-naftol	---	478	0.9 < ρ < 1 ^d	0.250
2o	2,2'-(perfluoro-1,4-fenileno)bis(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoreno)	> 400 °C	487	1.157	0.194
2p	2,7-bis(9',9'-dimetil-9' <i>H</i> -fluoren)-9 <i>H</i> -fluoren-9-ona	> 400 °C	503	1.142	0.172
2op	2,2'-(perfluoro-1,4-fenileno)bis(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoreno)	> 400 °C	488	---	---
	2,7-bis(9',9'-dimetil-9' <i>H</i> -fluoren)-9 <i>H</i> -fluoren-9-ona				
2r	4,7-bis(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol	> 400 °C	509	1.386	0.130

^a Temperatura a la cual comienza la descomposición en atmósfera de N₂.

^b FFV = Fractional Free Volume.

^c Se hace la suposición de que es mayor de 400 °C ya que la sensibilidad del equipo utilizado era hasta 500 °C y en ese intervalo no se observó la T_g.

^d La sensibilidad de la técnica no permitió conocer las densidades exactas de estos polímeros pero se aproximó al observar que flotaban en agua (lo cual indica una densidad menor que 1 g·mL⁻¹) y que se hundían en tolueno (lo cual indica una densidad mayor que 0.867 g·mL⁻¹)

Asimismo no es sorprendente que los polímeros que poseen fragmentos aromáticos rígidos como parte de su cadena principal (**1c**, **1e**, **2a**, **2c**, **2g**, **3c**, **3b**, **3q**, etc) tengan una alta temperatura de descomposición (donde el punto de inicio de la descomposición es cercano a los 500°C), mientras que los polímeros que contienen grupos flexibles como el grupo éter (**1b**, **1k**, **1l**, **1m**, **3b**, **3k**, **3l**, **3m**) presenten una temperatura de descomposición menor ya que esto está de acuerdo con la termoestabilidad de los monómeros de los cuales provienen sus fragmentos de la cadena principal: las unidades oxalifáticas son térmicamente menos estables que los fragmentos aromáticos.

Tabla 3.27. Caracterización de polímeros obtenidos con *N*-fenilisatina y aromáticos.

Clave	Monómero aromático	T _g (°C)	T _d . ^a (°C)	Densidad (dL·g ⁻¹)	FFV ^b
3a	bifenilo	> 400 ^c	529	1.174	0.170
3b	feniléter	265	513	1.213	0.164
3c	fluoreno	> 400 ^c	517	1.197	0.160
3d	9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoreno	---	484	0.9 < ρ < 1 ^d	0.317
3f	<i>p</i> -terfenilo	> 400 ^c	548	1.164	0.162
3g	2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol	> 400 ^c	499	1.212	0.172
3h	2,2'-bifenol	---	363	0.9 < ρ < 1 ^d	0.419
3k	1,2-difenoxietano	210	444	1.231	0.148
3l	éter dibenzo-18-corona-6	194	413	1.280	0.134
3m	éter dibenzo-24-corona-8	120	403	0.9 < ρ < 1 ^d	0.361
3n	1,6-bis(4-fenoxifenil)hexano-1,6-diona	---	372	1.227	0.140
3ñ	1,10-bis(4-fenoxifenil)decano-1,10-diona	---	432	0.9 < ρ < 1 ^d	0.314
3p	2,7-bis(9',9'-dimetil-9' <i>H</i> -fluoren)-9 <i>H</i> -fluoren-9-ona	> 400 ^c	481	0.9 < ρ < 1 ^d	0.315
3pr	2,7-bis(9',9'-dimetil-9' <i>H</i> -fluoren)-9 <i>H</i> -fluoren-9-ona	> 400 ^c	505	1.145	0.224
	4,7-bis(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol				
3q	2,2'-(2,5-bis(trifluorometil)-1,4-fenilen)bis(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoreno)	> 400 ^c	481	1.137	0.239
3r	4,7-bis(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol	> 400 ^c	510	1.162	0.241

^a Temperatura a la cual comienza la descomposición en atmósfera de N₂.

^b FFV = Fractional Free Volume.

^c Se hace la suposición de que es mayor de 400 °C ya que la sensibilidad del equipo utilizado era hasta 500 °C y en ese intervalo no se observó la T_g.

^d La sensibilidad de la técnica no permitió conocer las densidades exactas de estos polímeros pero se aproximó al observar que flotaban en agua (lo cual indica una densidad menor que 1 g·mL⁻¹) y que se hundían en tolueno (lo cual indica una densidad mayor que 0.867 g·mL⁻¹)

El flúor en la estructura de la isatina les confiere cierta estabilidad térmica a los polímeros (tabla 3.28), así como un intervalo entre 1.2 y 1.3 dL·g⁻¹ de densidad, a excepción del **6a** y **6f** a los cuales no se les pudo determinar su densidad debido a la falta de sensibilidad de la columna de densidad variable para densidades menores a 1 dL·g⁻¹.

Tabla 3.28. Caracterización de polímeros obtenidos de los derivados de la isatina con fluor y monómeros aromáticos.

Clave	Monómero aromático	T _g (°C)	T _D ^a (°C)	Densidad (dL·g ⁻¹)	FFV ^b
N-(4-fluorofenil)isatina					
4a	bifenilo	> 400 °C	499	1.21812	0.156
4f	<i>p</i> -terfenilo	> 400 °C	502	1.203275	0.157
N-(3-(trifluorometil)fenil)isatina					
5a	bifenilo	> 400 °C	488	1.261	0.170
5f	<i>p</i> -terfenilo	> 400 °C	484	1.2370	0.170
N-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina					
6a	bifenilo	> 400 °C	477	0.9 < ρ < 1 ^d	0.407
6f	<i>p</i> -terfenilo	> 400 °C	477	0.9 < ρ < 1 ^d	0.392
6o	2,2'-(perfluoro-1,4-fenileno) bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno)	> 400 °C	478	1.320	0.142

^a Temperatura a la cual comienza la descomposición en atmósfera de N₂.

^b FFV = Fractional Free Volume.

^c Se hace la suposición de que es mayor de 400 °C ya que la sensibilidad del equipo utilizado era hasta 500 °C y en ese intervalo no se observó la T_g.

^d La sensibilidad de la técnica no permitió conocer las densidades exactas de estos polímeros pero se aproximó al observar que flotaban en agua (lo cual indica una densidad menor que 1 g·mL⁻¹) y que se hundían en tolueno (lo cual indica una densidad mayor que 0.867 g·mL⁻¹)

Finalmente hay que hacer notar que los datos de las diferentes densidades dan una idea del empaquetamiento de las cadenas poliméricas mediante la fracción de volumen libre, por ejemplo, si los polímeros derivados de los éteres corona (**1l**, **1m**, **3l** y **3m**) presentan valores pequeños de FFV indica que se empaquetarán mucho mejor que en el caso de los polímeros derivados de compuestos poliaromáticos (**2o**, **2p**, **3q**, **3r** y **3pr**) cuyo aumento en la longitud de la cadena, así como la rigidez de la misma, provoca un aumento de la FFV.

Capítulo 4

Aplicaciones de Polímeros Sintetizados

4. Aplicaciones de los polímeros sintetizados

Los polímeros sintetizados se evaluaron principalmente en 3 áreas tecnológicas para conocer su utilidad como futuros materiales innovadores:

- En el área de la óptica no lineal
- En el área de los OLEDs
- En el área de separación de gases

4.1 Estudios sobre óptica no lineal

El interés en la óptica no lineal floreció con la construcción del primer láser de rubí en 1960 por T. H. Maiman [111], desde entonces la óptica no lineal se ha ido desarrollando rápidamente. Actualmente, en el área de los polímeros, el interés en la óptica no lineal ha ido en aumento debido a sus diferentes aplicaciones como: dispositivos de comunicaciones, sensores, celdas orgánicas fotovoltaicas, aparatos orgánicos electroluminiscentes, imágenes holográficas, almacenaje de datos de forma óptica, así como los llamados “*optical limiters*” que consisten en materiales usados para la protección de ojos y sensores de intensos pulsos de luz.

Los elementos ópticos transparentes se comportan normalmente como transmisores lineales, si una luz monocromática los atraviesa ellos transmiten proporcionalmente su intensidad. Sin embargo, cuando la intensidad de la luz es muy grande, el material empieza a convertirse en no lineal, con la consiguiente generación de armónicos ópticos, es decir al aplicar un campo eléctrico la distribución de la carga es perturbada polarizando a las moléculas. Para una óptica no lineal de segundo orden necesitamos un material no-centrosimétrico; mientras que, en teoría, cualquier material es susceptible a presentar una óptica no lineal de tercer orden pero en la mayoría de los compuestos centrosimétricos su hiperpolarizabilidad es muy pequeña [112].

Para la obtención de grandes propiedades ópticas no lineales un factor fundamental es la existencia de una fuerte conjugación pi-electrón ya que la irradiación de luz puede causar un cambio casi instantáneo en la densidad pi-electrón en toda la

molécula provocando una rápida polarización. Un sistema que posee ésta característica es el fluoreno y los compuestos basados en él. Es por ello que se decidió analizar como primera instancia los polímeros presentados en la tabla 4.1 para conocer sus posibles propiedades en la óptica no lineal.

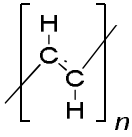
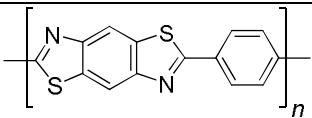
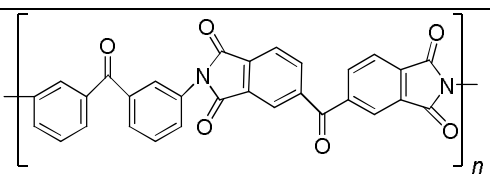
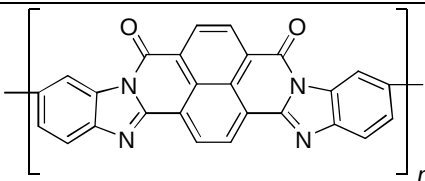
Los estudios de óptica no lineal realizados se llevaron a cabo por nuestros colegas del Centro de Investigaciones en Óptica A. C. en León, Guanajuato.

Tabla 4.1. Polímeros derivados de la reacción de policondensación superelectrofílica aromática de monómeros basados en fluoreno con la *N*-fenilisatina (**3p**, **3r** y **3pr**).

Clave	Estructura	Absorción λ_{max}	$X^{(3)}$ (esu)
3p		354	5.9×10^{-12}
3r		324	7.5×10^{-12}
3pr		320	4.6×10^{-12}

De acuerdo a los resultados obtenidos estos compuestos son fotoluminiscen-tes emitiendo en la región del espectro de emisión correspondiente al color verde y amarillo verdoso. Comparando los valores obtenidos con polímeros comerciales (tabla 4.2) se observan valores menores para $X^{(3)}$ de los polímeros **3p**, **3r** y **3pr** lo que da una idea de que pueden ser materiales muy prometedores en este campo.

Tabla 4.2. Polímeros comerciales.

Clave	Estructura	Absorción λ_{max}	$\chi^{(3)}$ (esu)
trans-poliacetileno		1907	5.6×10^{-9}
PBT		602	1.0×10^{-10}
LARC-TPI		602	2.0×10^{-12}
BBL		1064	5.5×10^{-12}

Es así como podemos concluir que en la búsqueda de nuevos materiales con propiedades de óptica no lineal los compuestos orgánicos, y particularmente los sistemas poliméricos, se encuentran siendo ampliamente explorados debido a que tienen la habilidad de ser fácilmente procesables y muy baratos.

La gran ventaja que ofrecen los poliarilenoxindoles en cuanto a una fácil obtención, una gran solubilidad y su capacidad de poder ajustar su estructura a los parámetros requeridos los convierten en materiales importantes y con un futuro halagüeño para usarse en las diferentes aplicaciones del área correspondiente a la óptica no lineal.

4.2 Estudios de la aplicación de los polímeros como OLEDs

Los diodos emisores de luz (Light-Emitting Diode, LED) convencionales se fabrican a partir de cristales inorgánicos, por ejemplo, GaAs o GaN. Aunque estos LEDs inorgánicos funcionan perfectamente bien para muchas aplicaciones, no son apropiados para aplicaciones que requieren grandes superficies, matrices de diferentes

colores o flexibilidad mecánica. Además, los cristales son quebradizos y su crecimiento requiere utilizar métodos de crecimiento epitaxial que resultan caros.

Desde el descubrimiento de Burroughes, Holmes y Friend sobre la electroluminiscencia en polímeros conjugados [113], se ha producido un considerable interés industrial y académico en los polímeros electroluminiscentes para su uso como materiales activos en diodos emisores de luz orgánicos (OLED por sus siglas en inglés: Organic Light Emitting Diode) [114,115] o láseres de polímeros [116]. Obviamente, para producir dispositivos viables desde un punto de vista comercial se necesitan materiales que puedan dar lugar a los colores de emisión deseados, una intensidad y eficiencia elevada, así como una buena estabilidad.

La investigación llevada a cabo durante la última década ha demostrado las oportunidades comerciales asociadas a la implementación de OLEDs: pantallas de televisión, pantallas de computadora, pantallas de dispositivos portátiles (teléfonos móviles, reproductores MP3...), indicadores de información o de aviso, etc. con formatos que, bajo cualquier diseño, irán desde unas dimensiones pequeñas (2") hasta enormes tamaños (equivalentes o mayores a los que se están consiguiendo con los cristales líquidos y pantallas de plasma). También se espera que mediante los OLEDs se puedan crear grandes o pequeños carteles de publicidad. Además, algunas tecnologías OLED tienen la capacidad de tener una estructura flexible, lo que ya ha dado lugar a desarrollar pantallas plegables, y en el futuro quizá pantallas sobre ropa y tejidos, etc.

Es preciso indicar que, en comparación con los materiales inorgánicos y los orgánicos de pequeñas moléculas, los polímeros se prestan a la fabricación fácil de pantallas (displays) y dispositivos de iluminación de gran superficie, es por ello que los OLEDs fabricados con polímeros semiconductores resultan atractivos toda vez que pueden ser estampados fácilmente sobre grandes superficies y sobre cualquier tipo de sustrato [117,118]. Por consiguiente, la búsqueda de OLEDs que muestren emisión eficiente y estable en el azul, el verde y el rojo se ha vuelto un campo de investigación que se desarrolla activamente a nivel mundial.

Cabe mencionar que el uso de los segmentos aromáticos fluorados en los OLEDs puede disminuir la tendencia de agregación y prevenir la formación de dímeros excitados resultando en un aumento de la electroluminiscencia a voltajes reducidos [119]. Fue en base a ello que se eligió al polímero **2o** cuya síntesis, como se ha descrito anteriormente, está libre de catalizadores metálicos y nos permitió obtener un material puro con una gran solubilidad. La estructura del OLED construido se muestra en la figura 98.

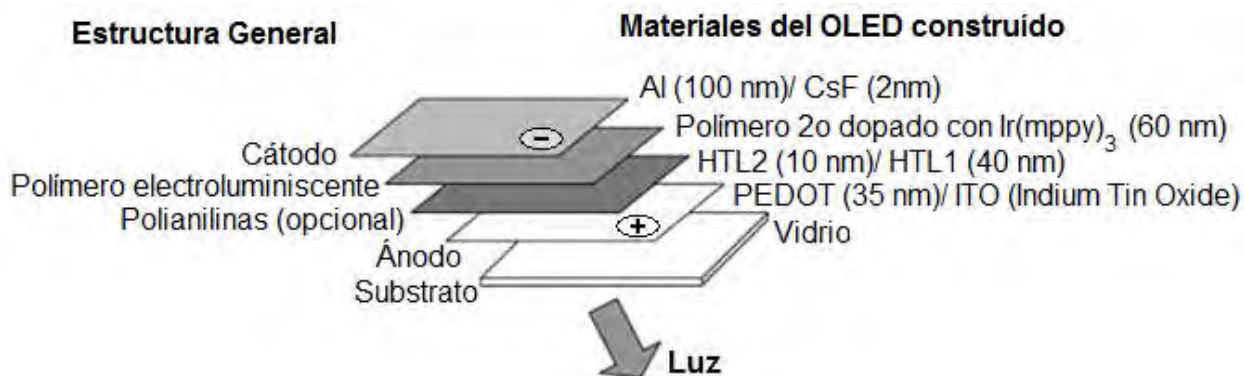


Figura 98. Estructura de un dispositivo OLED con base en el **2o**.

Los estudios realizados para analizar sus propiedades como OLEDs se realizaron en la Wuppertal University, (Alemania).

En la figura 99 se muestra un máximo en la absorción de onda a 328 nm en una solución de tolueno, mientras que en estado sólido (en película delgada) se desplaza levemente a 325 nm (azul claro). La anchura mostrada en la banda de absorción del estado sólido nos indica un aumento en el desorden conformacional.

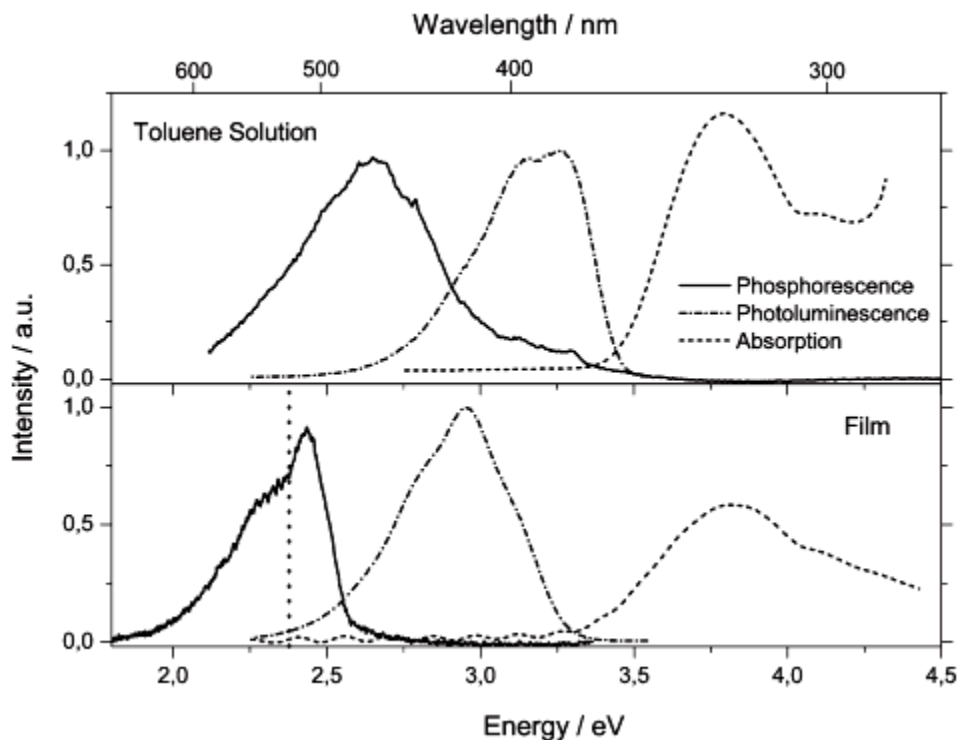


Figura 99. Espectro óptico del polímero **2o** en disolución de tolueno y en estado sólido: absorción (- - -), fluorescencia (-.-) y fosforescencia (—); la línea punteada en el espectro de fosforescencia del estado sólido indica el nivel triple de energía del dopante fosforescente Ir(mppy)₃ a 2.38 eV.

La fotoluminiscencia máxima fue encontrada a ca. 380 nm (3.26 eV en disolución de tolueno) y a 418 nm (2.97 eV para estado sólido), éste cambio al rojo de la fotoluminiscencia en el estado sólido indica interacciones entre las cadenas poliméricas.

Todo lo anterior sugiere un cierto potencial del polímero **2o** como material para usarse como matriz de OLEDs en las regiones correspondientes a los colores verde y rojo, es por ello que los OLEDs fabricados con el **2o** se doparon con un muy conocido emisor verde: el iridio-tris-2-fenilpiridina, Ir(mppy)₃ cuya estructura se muestra en la figura 100.

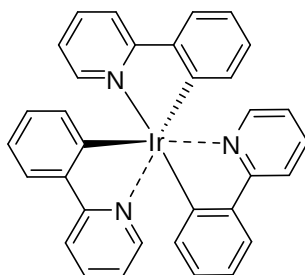


Figura 100. Iridio-tris-2-fenilpiridina, Ir(ppy)₃ emisor fosforecente verde.

La figura 101 muestra cómo puede observarse un aumento en la densidad de corriente al aumentar la concentración emisora, es por ello que puede esperarse que el emisor juegue un papel significativo en el transporte de la carga, particularmente para los huecos.

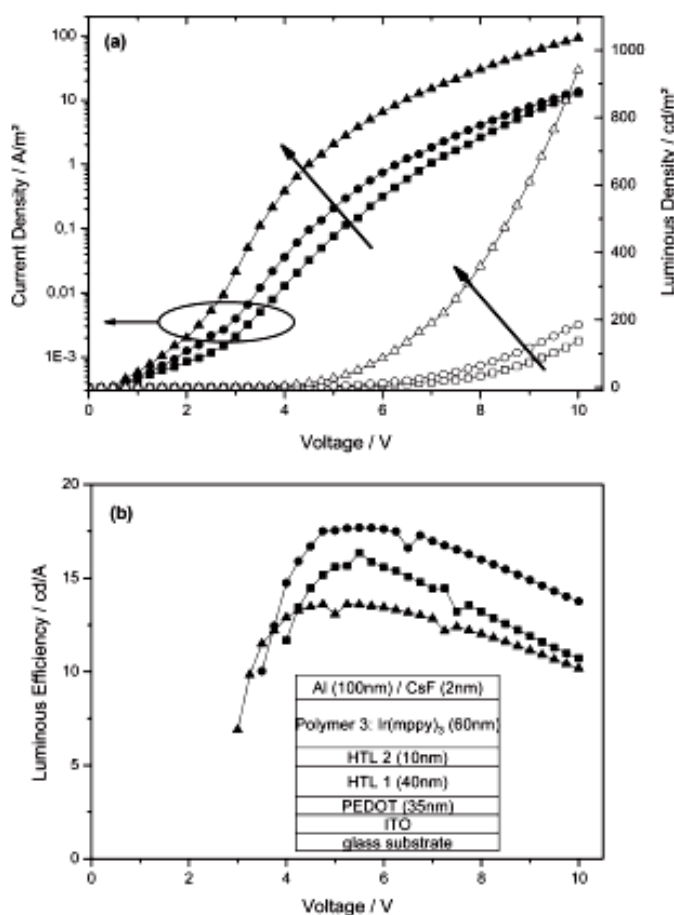


Figura 101. (a) Densidades de corriente (símbolos oscuros) y luminosa (símbolos claros). (b) Eficiencia luminosa como función del voltaje para 3 diferentes OLEDs del polímero 2o: con 3 (■) 7 (●) y 10% en peso (▲) del Ir(ppy)₃ en el 2o.

El valor obtenido para la máxima eficiencia obtenida de ca. 17.5 Cd/A a 5 V para una concentración dopada de 7% en peso de Ir(mppy)₃ (fig. 101) comparado con los valores obtenidos usando (co)polímeros mucho más complejos con mitades de carbazol y oxidiazol reportados por Dijken [120], los cuales tienen muy bajos pesos moleculares comparados con el polímero **2o**, ilustra el alto potencial de esta clase de polímeros como materiales de matrices de OLEDs.

Es así como las pruebas de estabilidad con el polímero **2o** como matriz polimérica muestran una mejora en comparación con aquéllas derivadas del poli(*N*-vinilcarbazol) y resulta ser un material con propiedades muy promisorias para su uso como OLED.

Para una descripción más detallada de esta aplicación se recomienda consultar el artículo de la referencia 121.

A pesar de que aún existen muchas deficiencias en esta área, podemos decir que la fabricación de OLEDs con polímeros basados en la isatina, y sus derivados, abre nuevas expectativas para proponer mejores materiales que lleguen a ser una opción muy competitiva y ecológica para diversas áreas como la iluminación, el entretenimiento, la comunicación, etc.

4.3 Estudios de las propiedades de transporte

En los últimos 20 años, la separación de gases ha llegado a ser la principal aplicación industrial de la tecnología de membranas, entre los campos actuales podemos mencionar: la separación de hidrógeno-nitrógeno en plantas de amonio e hidrógeno-hidrocarburos en procesos petroquímicos; el enriquecimiento de nitrógeno del aire; la remoción de dióxido de carbono del gas natural, así como la remoción de vapores orgánicos de corrientes de aire y nitrógeno; la deshidratación del aire y del gas natural, etc.

Normalmente el ambiente en el que se usan las membranas exige que cada vez sean mejores materiales los que se utilicen en su fabricación y que a la vez sean más eficientes para ello es imprescindible que se cumplan 3 factores en el material:

- 1.- Que tenga una buena solubilidad en diferentes solventes orgánicos.
- 2.- Presente una alta temperatura de transición vítrea.
- 3.- Se descomponga a altas temperaturas, es decir, presente una alta termoestabilidad.

En nuestro caso en particular, se observa que los polímeros obtenidos mediante el uso de catalizadores superácidos con base en la isatina, y sus derivados, cumplen perfectamente con las tres características mencionadas anteriormente: la presencia de grupos laterales favorece su solubilidad, aún para aquellos polímeros con el grupo bifenilo y *p*-terfenilo en su cadena principal y la presencia de estructuras rígidas en la cadena principal aumenta las temperaturas de descomposición y Tg llegando incluso éstas últimas a ser mayores a 400 °C. Tomando en cuenta esta combinación de parámetros tan favorables se seleccionaron los polímeros sintetizados más prometedores para su aplicación en el área de separación de gases.

Los coeficientes de permeabilidad para los diferentes gases se obtuvieron experimentalmente en una celda de permeación de volumen constante construida en la Universidad Iberoamericana y en una celda de permeación construida el GKSS Research Centre, (Alemania). Los gases permeados fueron helio, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y metano cuyos resultados se presentan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Coeficientes de permeabilidad de gases puros y factores de separación ideal

Clave	Presión	Coeficientes de permeabilidad					Factores de Separación			
	atm	He	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	He/N ₂	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
2a	2	58	16.2	3.5	104	4.3	17	13	4.6	24
3a	2	48	13.2	3.7	95.9	4.4	12	10	3.6	22
4a	2	26.8	4.7	0.93	21.1	0.9	29	29	5.1	23
5a	2	46.3	7.5	1.6	34	1.6	30	30	4.8	22
6a	2	63.8	10.3	2.2	24.4	1.4	29	46	4.7	18
2c	2	70	10.3	1.7	52	1.3	41	56	6.1	41
3c	2	56	11.9	2.3	62.9	2.6	24	22	5.2	24
1d	---	107	12	1.8	61	1.4	61	74	6.9	42
2f	2	48	15.5	3.7	105	5.2	13	9	4.2	20
3f	2	48	17.5	4.5	113.3	6.2	11	8	3.9	18
4f	2	27.3	4.6	0.93	19	0.9	29	29	4.9	20
5f	2	27.4	4.3	0.85	18.4	0.8	32	33	5.1	22
6f	2	67.6	16	4.0	54	3.7	17	18	4.0	14
2o	---	196	49	11.2	278	13	18	15	4.4	21
2op	---	58	3.0	0.5	16	0.6	116	99	6.0	27
3q	---	121	23.6	5.1	123	5.4	24	22	4.6	23

De acuerdo a la tabla 4.3 el orden en que los gases permean a través de las membranas de los polímeros **2a**, **2f**, **2o**, **3a**, **3c**, **3f** y **3q** queda definido de la siguiente manera:

$$P(\text{CO}_2) > P(\text{He}) > P(\text{O}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$$

Este orden de permeación es característico de procesos de solución-difusión gobernados principalmente por factores de solubilidad.

Por otro lado los polímeros **1d**, **2c**, **2op**, **4a**, **4f**, **5a**, **5f**, **6a** y **6f** permean en el siguiente orden:

$$P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$$

El orden de permeación anterior está relacionado con el diámetro cinético de los gases: $\sigma_{\text{He}}(0.26 \text{ nm}) < \sigma_{\text{CO}_2}(0.33 \text{ nm}) < \sigma_{\text{O}_2}(0.346 \text{ nm}) < \sigma_{\text{N}_2}(0.364 \text{ nm}) < \sigma_{\text{CH}_4}(0.38 \text{ nm})$, por tal motivo podemos decir que para estos polímeros el orden de permeación está dominado por factores estéricos [122].

En los últimos años parte de la atención científica mundial se ha centrado en la investigación de nuevos materiales que puedan ser utilizados como membranas, cientos de artículos han sido publicados en la búsqueda de membranas con una mayor calidad tanto de permeación como de separación.

Sin embargo, en 1991 Robeson observó que todos los polímeros existentes podían graficarse de tal forma que existía un límite pasando el cual se obtendrían teóricamente membranas con propiedades prometedoras para obtener una alta eficiencia tecnológica, este límite se conoce en la actualidad como “*upper bound de Robeson*” [123] (fig. 102).

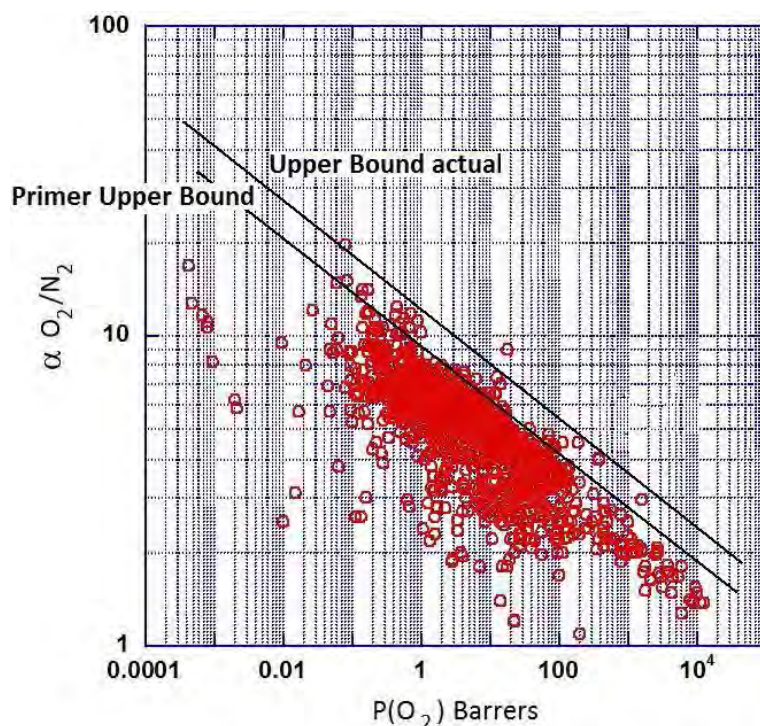


Figura 102. 1er. y 2do. *Upper Bound* de Robeson para la selectividad vs permeabilidad del par de gases O_2/N_2 .

Las figuras 103, 104 y 105 muestran las propiedades de selectividad-permeabilidad para los pares de gases O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , He/CH_4 , de los polímeros estudiados en este trabajo, así como los límites del primer y segundo *upper bound* observado por Robeson son mostrados como referencia.

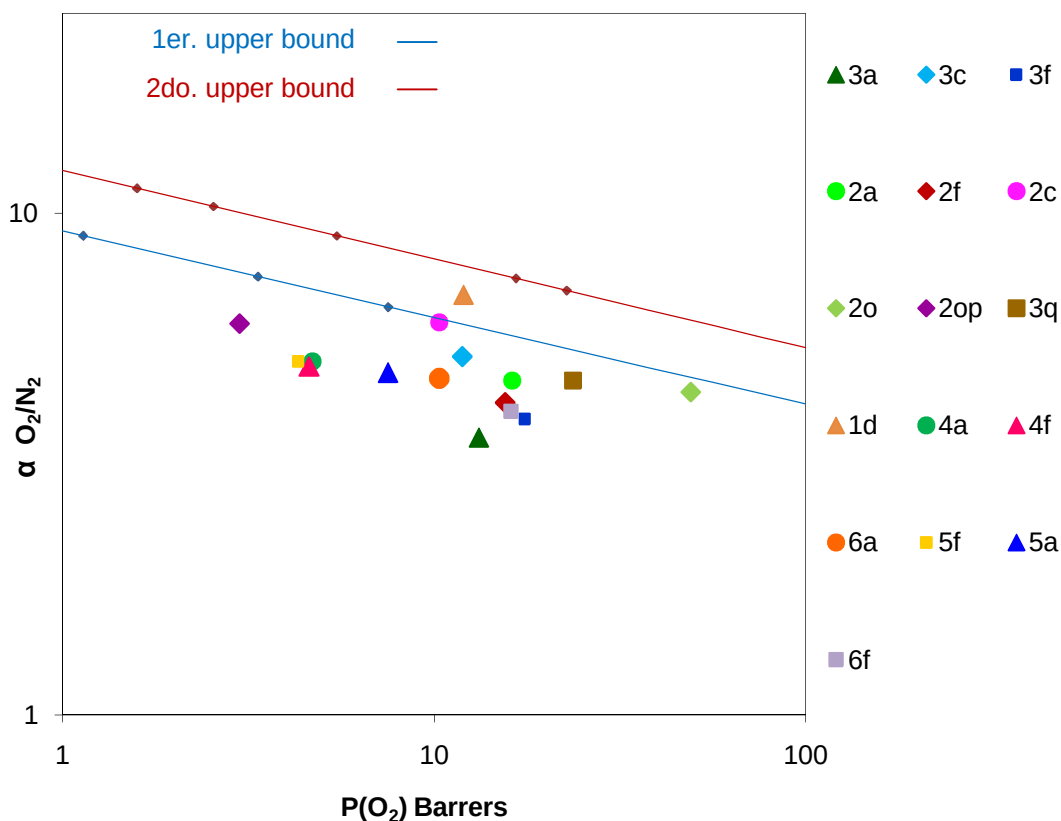
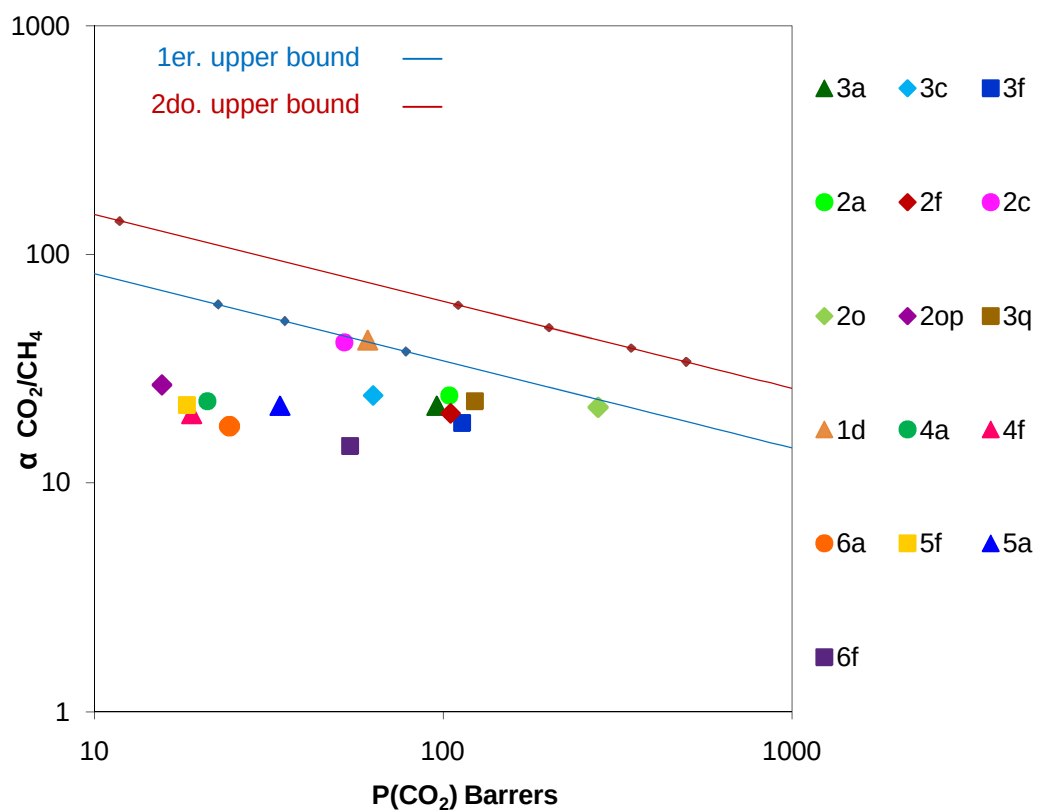
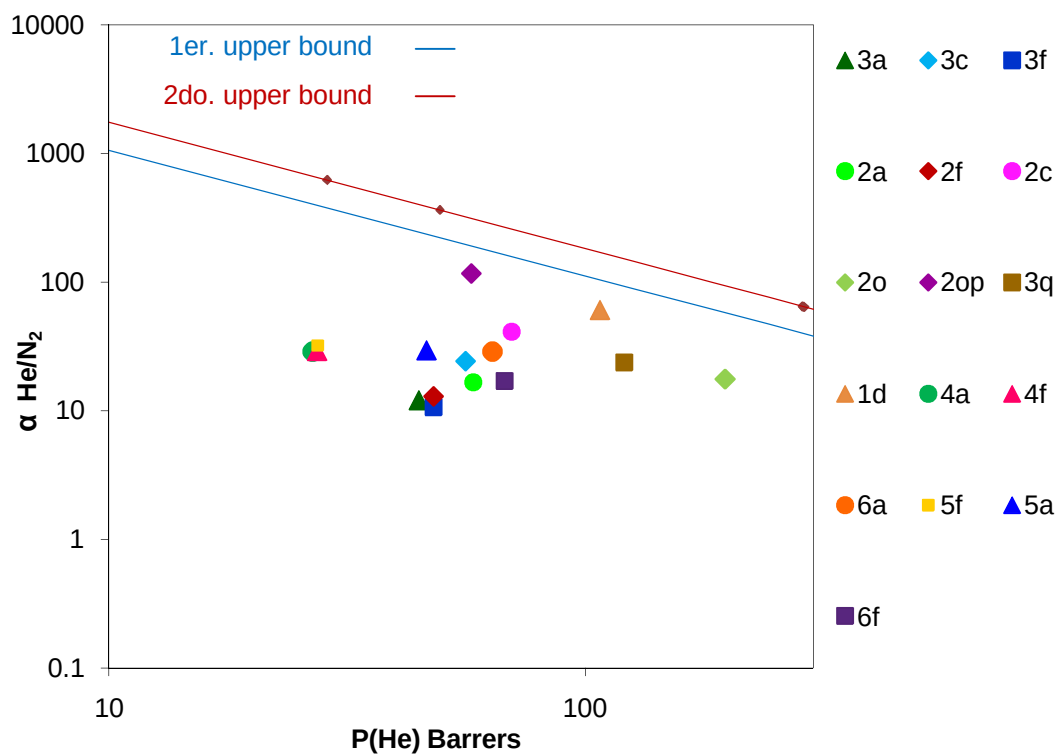


Figura 103. Selectividad vs Permeabilidad del par de gases O_2/N_2 .


 Figura 104. Selectividad vs Permeabilidad del par de gases CO_2/CH_4 .

 Figura 105. Selectividad vs Permeabilidad del par de gases He/N_2 .

Hay que hacer notar que en la figura 103 el polímero **1d** rebasa el primer *upper bound* de Robeson mientras que el **2c** y el **2o** se encuentran en los límites del mismo. Este resultado es muy interesante ya que indica que sus propiedades de permeabilidad y selectividad para O_2/N_2 están por arriba del promedio de las membranas comerciales.

También hay que señalar que en la figura 104 los polímeros **1d**, **2c** y **2o** se encuentran en el límite del primer *upper bound* lo que indica que sus propiedades para los gases CO_2/CH_4 son bastante prometedoras.

Finalmente en la figura 105 se observa que además de los polímeros **1d** y **2o** el polímero **2op** presenta también un acercamiento al primer *upper bound* de Robeson lo cual también lo hace un polímero con propiedades prometedoras para el par de gases He/N_2 .

Así al analizar los polímeros sintetizados se observó que la combinación tanto de microporosidad como de grupos funcionales dentro de la estructura polimérica ayudan a aumentar tanto la selectividad como la permeabilidad del material en cuestión permitiendo así sobrepasar este límite y con toda seguridad podemos afirmar que éstos polímeros son muy prometedores para sus aplicaciones industriales y que el área de polímeros sintetizados con catalizadores superácidos definitivamente es un área de investigación que puede proporcionar, en un futuro cercano, nuevos materiales que ayuden al avance tecnológico y con ello a una mejora en nuestras vidas.

Capítulo 5

Conclusiones

- Se sintetizaron por primera vez diferentes series de polímeros (en total 60 estructuras) basadas en la reacción de la isatina -y sus derivados- con diferentes hidrocarburos aromáticos mediante la reacción de hidroxialquilación superelectrofílica catalizada por superácidos.
- Se sintetizaron polímeros lineales con alto peso molecular mediante la policondensación de la isatina y sus diferentes derivados (1-metilsatina (**2**), 1-fenilsatina (**3**), 1-(4-fluorofenil)isatina (**4**), 1-(3-(trifluorometil)fenil)isatina (**5**), 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina (**6**), 1-acetilsatina (**7**), 1-(trifluoroacetil)isatina (**8**), 1-propionilisatina (**9**) con hidrocarburos aromáticos (bifenilo (**a**), fenileter (**b**), fluoreno (**c**), 9,9-dimetil-9*H*-fluoreno (**d**), 9-etilcarbazol (**e**), *p*-terfenilo (**f**), 2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol (**g**), 2,2'-bifenol (**h**), 1,1'-bi-2-naftol (**i**), 9,9-dimetilxantano (**j**), 1,2-difenoxietano (**k**), éter dibenzo-18-corona-6 (**l**), éter dibenzo-24-corona-8 (**m**), 1,6-bis(4-fenoxifenil)hexano-1,6-diona (**n**), 1,10-bis(4-fenoxifenil)decano-1,10-diona (**ñ**), 2,2'-(perfluoro-1,4-fenileno)bis(9,9-dimetil-9*H*-fluoreno) (**o**), 2,7-bis(9',9'-dimetil-9'*H*-fluoren)-9*H*-fluoren-9-ona (**p**), 2,2'-(2,5-bis(trifluorometil)-1,4-fenilen)bis(9,9-dimetil-9*H*-fluoreno) (**q**), 4,7-bis(9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol (**r**))
- Las reacciones se realizaron a temperatura ambiente teniendo como medio de reacción el reactivo de Eaton (concentración 8% v/v), o bien, la mezcla de ácido trifluorometanosulfónico y ácido trifluoroacético, además, en algunos casos se utilizó diclorometano. Se encontró que la acidez del medio de reacción, la concentración del monómero y el tiempo de reacción afectan directamente la obtención de polímeros con alto peso molecular. Se sugirió un mecanismo de reacción de la isatina con los diferentes monómeros aromáticos.

- El análisis estructural de los polímeros por medio de RMN de ^1H , ^{13}C (en una y dos dimensiones), IR-FT, reveló una alta regioselectividad en la reacción de polimerización, dado que la sustitución aromática solo se lleva a cabo en la posición *para*. En todos los casos se obtuvieron buenos rendimientos (mayores a 80%).
- Se realizó con éxito la modificación química del fragmento de oxindol existente en la cadena polimérica con diferentes grupos funcionales mediante la reacción del enlace N-H con bromuros de alquilo y arilo, obteniéndose sustituciones con rendimientos del 100 %.
- Los análisis moleculares (GPC utilizando la técnica de SEC-MALLS) señalan que se obtuvieron altos valores de pesos moleculares (10^4 a 10^5). Además por primera vez se obtuvo un polímero con ultra alto peso molecular (*Ultra High Molecular Weight Polymer*) en la policondensación de la isatina con fluoreno ($M_w=1.448 \times 10^6$; $M_n=1.018 \times 10^6$; Polidispersidad de 1.42).
- Se sintetizaron polímeros (isatina con bifenilo) de polidispersidades estrechas (menores a 1.23) lo que abre la posibilidad de para preparar polímeros uniformes una vez que se han optimizado las condiciones de reacción.
- Todos los polímeros sintetizados son solubles en disolventes orgánicos típicos y tienen la capacidad de formar películas flexibles y resistentes. El análisis térmico nos muestra que la temperatura de transición vítrea y la temperatura de descomposición de los polímeros está en función de su estructura (tanto de parte de la sustitución del N en la isatina, como de los derivados aromáticos en la cadena principal). Se encontró que la Tg podía variar de 140 °C hasta arriba de 400 °C y la temperatura de descomposición desde 184 °C hasta 539 °C

- Algunos polímeros sintetizados se evaluaron en 3 áreas tecnológicas para conocer su potencial aplicación: óptica no lineal, OLEDs y la separación de gases como membranas.
- En el campo de la óptica no lineal se encontró que los polímeros **3p**, **3r** y **3pr** presentaron fotoluminiscencia en la región del espectro correspondiente al color verde y amarillo verdoso. Sus valores para $X^{(3)}$ los hace ser materiales muy prometedores en este campo.
- El polímero **2o** como matriz polimérica de OLEDs muestra una mejora en comparación con aquéllas derivadas de otros polímeros lo cual nos ilustra el alto potencial de esta clase de polímeros para la fabricación de matrices de OLEDs.
- La buena solubilidad que presentan los polímeros así como sus altas Tg, temperaturas de descomposición y grandes valores de volumen libre los hacen útiles dentro del área de la tecnología de membranas. Se probaron las permeabilidades de 16 polímeros en He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ encontrándose que los polímeros **1d**, **2c** y **2o** se encuentran (para los pares O₂/N₂ y CO₂/CH₄) en el límite o arriba del primer *upper bound* de Robeson lo que los hace muy prometedores en el área de la tecnología de membranas al mostrar eficiencia en la separación de estos gases tan importantes en la vida humana. Además sus membranas también pueden ser usadas en la separación de líquidos y desalinización del agua.

Bibliografía

-
- [1] W. C. Sumpter, *Chem. Rev.*, **1954**, 34, 407; F. D. Popp, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1975**, 18, 1.
- [2] J. F. M. Silva, S. J. Garden, A. C. Pinto, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2001**, 12-3, 273.
- [3] M. G. A. Shvekhgeimer, *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)*, **1996**, 32, 249.
- [4] H. M. Colquhoun, M. G. Zolotukhin, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1122.
- [5] M. G. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, L. Khalilov, *Chemical Communications*, **2002**, 1030.
- [6] Y. Fu, C. V. Oosterwijck, A. Vandendriessche, A. Kowalczyk-Bleja, X. Zhang, A. Dworak, W. Dehaen, M. Smet, *Macromolecules*, **2008**, 41, 2388.
- [7] O. L. Erdmann, *J. Prakt. Chem.*, **1840**, 19, 321.
- [8] A. Laurent, *Ann. Chim. Phys*, **1840**, 3, 372.
- [9] T. Sandmeyer, *Helv. Chim. Acta.*, **1919**, 2, 234.
- [10] S. J. Garden, J. C. Torres, A. A. Ferriera, R. B. Silva, A. C. Pinto, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1501.
- [11] R. Stollé, *J. Prat. Chem.*, **1922**, 105, 137.
- [12] R. Stollé, *Ber.*, **1913**, 46, 3915.
- [13] P. G. Gassman, B. W. Cue Jr, T-Y. Luh, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1344
- [14] P. G. Gassman, T. J. van Bergen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 5508.
- [15] P. G. Gassman, G. Gruetzmacher, T. J. van Bergen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 5512.
- [16] Y. Guo, F. Chen, *Zhongcaoyao*, **1986**, 17, 8. (CA 104:213068f)
- [17] M. Yoshikawa, T. Murakami, A. Kishi, T. Sakurama, H. Matsuda, M. Nomura, H. Matsuda, M. Kubo, *Chem. Pharm. Bull.*, **1998**, 46, 886.
- [18] J. Bergman, J. O. Lindström, U. Tilstam, *Tetrahedron*, **1985**, 41, 2879.
- [19] L. Wei, Q. Wang, X. Liu, *Yaowu Fenxi Zazhi*, **1982**, 2, 288. (CA 98:95726b)
- [20] M. Ischia, A. Palumbo, G. Prota, *Tetrahedron*, **1988**, 44, 6441.
- [21] A. Palumbo, M. Ischia, G. Misuraca, G. Prota, *Biochim. Biophys. Acta*, **1989**, 990, 297.

- [22] J. M. Halket, P. J. Watkins, A. Przyborowska, B. L. Goodwin, A. Clow, V. Glover, M. J. Sandler, *Chromatogr.*, **1991**, 562, 279.
- [23] A. Baeyer, S. Oekonomides, *Ber.*, **1882**, 15, 2093.
- [24] A. Baeyer, *Ber.*, **1883**, 16, 2188.
- [25] A. Baeyer, *Ber.*, **1879**, 12, 456.
- [26] G. Heller, *Ber.*, **1907**, 40, 1291.
- [27] M. Kawada, Y. Kawano, H. Sugihara, S. Takei, I. Imada, *Chem. Pharm. Bull.*, **1981**, 29, 1900.
- [28] F. S. G. Soliman, H. M. Salama, *Pharmazie*, **1983**, 38, 585.
- [29] I. M. A. Awad, A. A. Abdel-Hafez, K. M. Hasaan, *Studies in Organic Chemistry*, **1988**, 35, 201.
- [30] G. S. Singh, T. Singh, R. Lakhan, *Indian J. Chem. Sect. B*, **1997**, 36B, 951.
- [31] Z. Xiao, N. C. Waters, C. L. Woodard, Z. Li, Pui-Kai Li, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, 11, 2875.
- [32] C. W. Hansen, *Ann. Chim.*, **1924**, 1, 94
- [33] G. Heller, *Ber.*, **1904**, 37, 943;
- [34] W. Walter, *Ber.*, **1902**, 35, 1320.
- [35] A. Laurent, *Ann. Chim. Phys.*, **1840**, 3, 469.
- [36] L. Sander, *Ber.*, **1925**, 58B, 820.
- [37] A. Warl, *Chimie et Industrie*, **1934**, Special No. 761.
- [38] H.G. Colman, *Ann.*, **1888**, 248, 121.
- [39] A. Michaelis, *Ber.*, **1897**, 30, 2814.
- [40] W. Borsche, R. Meyer, *Ber.*, **1921**, 54B, 2841.
- [41] A. Baeyer, *Ber.*, **1879**, 12, 456.
- [42] E. Kambli, *Helv. Chim. Acta.*, **1941**, 24, 93.
- [43] A. Hantzsch, *Ber.*, **1921**, 54B, 1221, 1257.
- [44] M. Kohn, A. Ostersetzer, *Monatsh.*, **1913**, 34, 1714.
- [45] A. Binz, R. Heuter, *Ber.*, **1915**, 48, 1038; E. Knoevenagel, *J. Prakt. Chem.*, **1914**, 89, [2], 46; R. Möhlau, H. Litter, *J. Prakt. Chem.*, **1906**, 73, [2], 449.
- [46] A. Engelhardt, *Jahresber.*, **1855**, 541; *J. Prakt. Chem.*, **1855**, 65, [1], 261.

- [47] I. Ostromisslenski, *Ber.*, **1907**, 40, 4972; **1908**, 41, 3032.
- [48] R. Pummerer, *Ber.*, **1911**, 44, 388; R. Pummerer, M. Göttler, *Ber.*, **1909**, 42, 4269.
- [49] J. Buraczewski, L. Marchlewski, *Ber.*, **1901**, 34, 4010; A. Korczynski, L. Marchlewski, *Ber.*, **1902**, 35, 4337.
- [50] L. Marchlewski, *J. Prakt. Chem.*, **1899**, 60, [2], 407; E. Schunck, L. Marchlewski, *Ber.*, **1985**, 28, 2527.
- [51] L. Marchlewski, L. G. Radcliffe, *Ber.*, **1899**, 32, 1869; **1901**, 34, 1113.
- [52] G. Heller, O. Nützel, *J. Prakt. Chem.*, **1907**, 77, [2], 145.
- [53] G. Gysae, *Ber.*, **1893**, 26, 2484.
- [54] M. S. Shmidt, A. M. Reverdito, L. Kremenichuzky, I. A. Perillo, M. M. Blanco, *Molecules*, **2008**, 13, 831.
- [55] W. Borsche, W. Jacobs, *Ber.*, **1914**, 47, 354
- [56] P. Friedlander, S. Kielbasinski, *Ber.*, **1911**, 44, 3098
- [57] M. Kohn, A. Ostersetzer, *Monatsh.*, **1913**, 34, 789
- [58] M. Kohn, A. Ostersetzer, *Monatsh.*, **1916**, 37, 25.
- [59] C. Berti, L. Greci, *Synth. Commun.*, **1981**, 11, 681.
- [60] A. C. Pinto, F. S. Q. Silva, R. B. Silva, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 8923.
- [61] J. E. Dombrowski, P. G. Mattingly, *Eur. Pat. Appl. EP.*, **1990**, 369, 344. (CA 113:P211829s).
- [62] G.M. Coppola, *J. Heterocyclic Chem.*, **1987**, 24, 1249.
- [63] A. Reissert, A. Händeler, *Ber.*, **1924**, 57B, 989.
- [64] A. Einhom, M. Göttler, *Ber.*, **1909**, 42, 4850.
- [65] F. Gumpert, *J. Prakt. Chem.*, **1886**, 32, [2], 283.
- [66] H. Goldschmidt, A. Meissler, *Ber.*, **1890**, 23, 278.
- [67] S. J. Garden, J. C. Torres, L. E. Silva, A. C. Pinto, *Synth. Commun.*, **1998**, 28, 1679.
- [68] T. Haga, H. Nagano, M. Enomoto, K. Morita, M. Sato, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,313,770.*, **1988** (CA 111:P133986h).
- [69] M. A. Rekhter, L. M. Zorin, G. I. Zhungietu, *U. S. S. R. 642,306* **1979** (CA 90:P186787y).

- [70] R. S. Varma, W. L. Nobles, *J. Het. Chem.*, **1966**, 3, 462.
- [71] F. Reitzenstein, W. Breuning, *Ann.*, **1910**, 372, 257.
- [72] J. Martinet, O. Dornier, *Compt. Rend.*, **1921**, 172, 330, 1415.
- [73] G. Schlieper, A. Schlieper, *Ann.*, **1861**, 120, 1.
- [74] S. Somasekhara, V. S. Dighe, G. K. Suthar, *Curr. Sci.*, **1965**, 34, 508.
- [75] A. B. Tomchin, I. V. Tumanova, *Zh. Org. Khim.*, **1990**, 26, 1327.
- [76] H. Rupe, L. Kersten, *Helv. Chim. Acta.*, **1926**, 9, 578.
- [77] Swiss patent 196, 972; *Chem. Abstracts*, **1939**, 33, 1761.
- [78] D. R. (Patente Alemana), 255, 772; 255, 773; 255, 774.
- [79] W. Borsche, H. Weusmann, A. Fritzsche, *Ber.*, **1924**, 57B, 1770.
- [80] L. Kalb, E. Berrer, *Ber.*, **1924**, 57B, 2105.
- [81] L. Musajo, *Gazz. Chim. Ital.*, **1932**, 62, 566.
- [82] R. J. Bass, *Tetrahedron.*, **1971**, 27, 3263.
- [83] A. Ermili, R. Giuliano, *Gazz. Chim. Ital.*, **1959**, 89, 517.
- [84] I. Shopov, *Chem. Abstr.*, **1968**, 69, 3207.
- [85] I. J. Levine, *Chem. Abstr.*, **1967**, 67, 82565.
- [86] G. Kossmehl, G. Manecke, *Makromol. Chem.*, **1968**, 113, 182.
- [87] I. Shopov, N. Kassabova, M. Vodenicharova, *Izv. Otd. Khim. Nauki, Bulg. Akad. Nauk.*, **1971**, 4, 629.
- [88] I. Shopov, N. Popov, *J. Polym. Sci., Part A-17*, **1969**, 1803.
- [89] I. Shopov, N. Popov, *Vysokomol. Soedin., Ser. B9*, **1967**, 415; *Chem. Abstr.*, **1967**, 67, 82457.
- [90] M. Kurihara, N. Yoda, *Chem. Abstr.*, **1971**, 74, 126522.
- [91] I. Shopov, *Izv. Otd. Khim. Nauki, Bulg. Akad. Nauk.*, **1970**, 3, 47.
- [92] I. Shopov, *Chem. Abstr.*, **1971**, 74, 32028.
- [93] C. B. Barrett, R. J. S. Beer, G. M. Dodd, A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4810.
- [94] G. Kossmehl, G. Manecke, *Makromol. Chem.*, **1968**, 115, 285.
- [95] G. Manecke, G. Kossmehl, *Makromol. Chem.*, **1964**, 70, 112.

- [96] March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed. Wiley Interscience, New York, **1992**, 548.
- [97] Hofmann, J. E., Schriesheim, A., Alkylation of aromatics with aldehydes and ketones. In Olah, G. A., Friedel-Crafts and related reactions, *Wiley Interscience*, New York, **1964**, vol. II, pp.597-640.
- [98] G. A. Olah., *Angewandte Chemie*, **1993**, 32, 767.
- [99] T.Ohwada, *Reviews on Heteroatom Chemistry*, **1995**, 12, 179.
- [100] Y. Sato, M. Yato, T. Ohwada, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 3037.
- [101] D. A. Klumpp, *Recent. Res. Dev. Organic Chem.*, **2001**, 5, 193.
- [102] M. A. Khan and E. K. Rocha, *Chem. Pharm. Bull.*, **1977**, 25, 3110.
- [103] W. Suida, *Ber*, **1878**, 11, 585.
- [104] C. Liebermann, R. Kraus, *Ber*, **1907**, 40, 2492.
- [105] H. Meyer, *Monatsh*, **1905**, 26, 1323; **1907**, 28, 38.
- [106] M. G. Zolotukhin, M. C. G. Hernandez, A. M. Lopez, L. Fomina, G. Cedillo, A. Nogales, T. Ezquerro, D. Rueda, H. M. Colquhoun, K. M. Fromm, A. Ruiz-Treviño, M. Ree, *Macromolecules*, **2006**, 39, N.14, 4696.
- [107] D. R. Nieto, S. Fomine, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, M. C. G. Hernandez, *Macromolecular Theory and Simulations*, **2009**, 18, 138.
- [108] A. L. Lira, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, *Macromolecular Theory and Simulations*, **2007**, 16, 227.
- [109] E. R. Peña, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, *Polymer*, **2005**, 46, 7494.
- [110] Y. Fu, C. Van Oosterwijck, A. Vandendriessche, A. Kowalczyk-Bleja, X. Zhang, A. Dworak, W. Dehaen, M. Smet, *Macromolecules*, **2008**, 41, 2388.
- [111] H. H. Perkampus, *Encyclopedia of Spectroscopy*, VHC, Weinheim, **1995**.
- [112] W. Schnabel, *Polymers and Light*, Wiley-VHC, **2007**.
- [113] J. H. Burroughes, D. D.C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- [114] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **1998**, 37, 403.
- [115] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1471.
- [116] M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1655.

- [117] Y. Cao, G. M. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature*, **1992**, 357, 477
- [118] A. Dodabalapur, *Solid State Commun.*, **1997**, 102, 259.
- [119] Y. Jin, J. Kim, S. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, K. Lee, H. Suh, *Macromolecules*, **2004**, 37, 6711.
- [120] A. V. Dijken, J. J. Bastiaansen, N. M. Kiggen, B. M. Langeveld, C. Rothe, A. Monkman, I. Bach, P. Stossel, K. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7718.
- [121] M. C. G. Hernández, M. G. Zolotukhin, J. L. Maldonado, N. Rehmann, K. Meerholz, S. King, A. P. Monkman, N. Fröhlich, C. Kudla, U. Scherf, *Macromolecules*, **2009**, 42, 9225.
- [122] Z. Wang, T. Chen, J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 83, 791.
- [123] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **2008**, 320, 390.
- [124] P. E. Eaton, C. R. Carlson, J. T. Lee, *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 4071.
- [125] C. Camacho-Zuñiga, F. A. Ruiz-Treviño, M. G. Zolotukhin, L. F. del Castillo, J. Guzmán, J. Chávez, G. Torres, N. G. Gileva, E. A. Sedova, *J. Membr. Sci.*, **2006**, 283, 393.
- [126] Z. Wang, T. Chen, J. Xu, *Macromolecules*, **2000**, 33, 5672.
- [127] S. Kazama, T. Teramoto, K. Haraya, *J. Membr. Sci.*, **2002**, 207, 91.

Apéndice

Apéndice A

Métodos 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 (o mezcla de disolventes) se disuelve el compuesto a purificar y se calienta hasta su ebullición, luego se agrega el carbón activado y se deja agitando por 20 minutos, también se pone a calentar un poco del disolvente utilizado en otro vaso de precipitado (50 mL aproximadamente). 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 a vacío (ver figura 106).

Antes de filtrar a vacío se pone un poco de disolvente caliente en el filtro sinterizado (fig. 106c), se espera a que haya pasado parte del disolvente por la celita y el filtro y entonces, al mismo tiempo, se coloca el vacío y se agrega la solución con carbón activado. Cuando se obtiene una buena filtración se tiene en el matraz de bola una solución transparente.

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

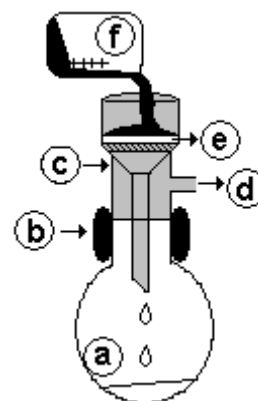


Figura 106. Filtración utilizando carbón activado

Una vez que se tiene la solución transparente se reduce su volumen, se tapa y se cubre con papel periódico, así se deja sin mover hasta el día siguiente para favorecer el crecimiento de cristales. Una vez obtenidos los cristales se filtran, se secan, se pesan y se guardan.

A-2 Destilación a presión ambiente

Se instala el equipo de la figura 107.

Equipo:

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

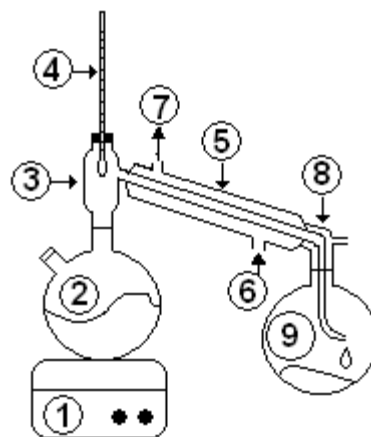


Figura 107. Destilación a presión normal.

Procedimiento:

Primero se regula el flujo de agua, luego se coloca el líquido a destilar en el matraz 2 con ayuda de un embudo, se pone a calentar con agitación cubriendo 2 y 3 con papel aluminio. Se recolecta una pequeña fracción en un matraz de bola pequeño que se coloca en 9 (hasta tener una temperatura constante), ésta será la cabeza de destilación, se cambia 9 por un matraz de bola más grande y se recoge el cuerpo del destilado.

Cuando en 2 queden aproximadamente de 10 a 20 mL se detiene el calentamiento y se quita el papel aluminio 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

Se utiliza el equipo mostrado en la figura 108.

Equipo:

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

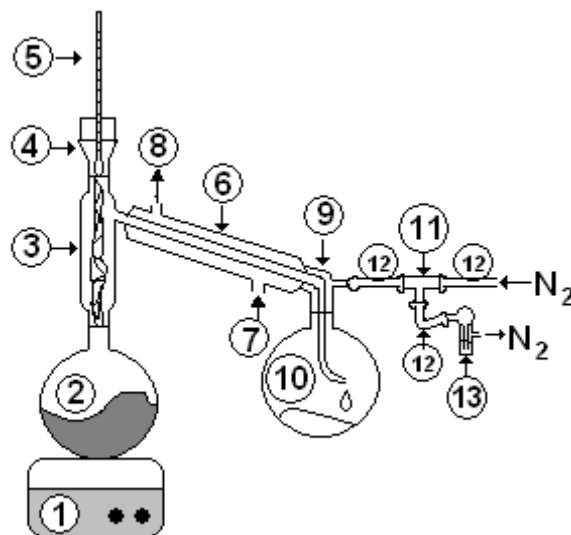


Figura 108. Destilación a presión ambiente con atmósfera inerte.

Procedimiento:

Se pasa primero un flujo de N_2 por todo el sistema regulándose con ayuda de 13 (fig. 108). Luego se regula el flujo de agua. El reactivo a destilar se coloca en 2 y se calienta con agitación cubriéndose con papel aluminio 2, 3 y 5 para conservar el calor.

Se recogen 10 mL (aproximadamente) de cabeza en 10, cuando la temperatura es constante se cambia el matraz 10 para recoger el cuerpo de destilación. Finalmente cuando quedan 10 mL (aproximadamente) se apaga el calentamiento y se quita el papel aluminio manteniéndose la agitación y el flujo de nitrógeno. Cuando se enfría el sistema se desmonta y se desconecta el flujo de nitrógeno guardando el destilado en una botella limpia.

A-4 Destilación a vacío con atmósfera inerte

Equipo:

Se instala el equipo mostrado en la figura 109.

- 1.-Parrilla con agitación
- 2.-Matraz redondo de dos bocas
- 3.-Pistilo para burbujear N_2
- 4.-Refrigerante de rosario
- 5.- Refrigerante recto
- 6.- Entrada de agua
- 7.- Salida de agua
- 8.-Vaquita
- 9.-Matraz de bola (cabeza)
- 10.-Matraz de bola (cuerpo)
- 11.-Soporte
- 12.-Trampa fría
- 13.-Vaso Dewar
- 14.-Bomba de vacío
- 15.-Mangueras

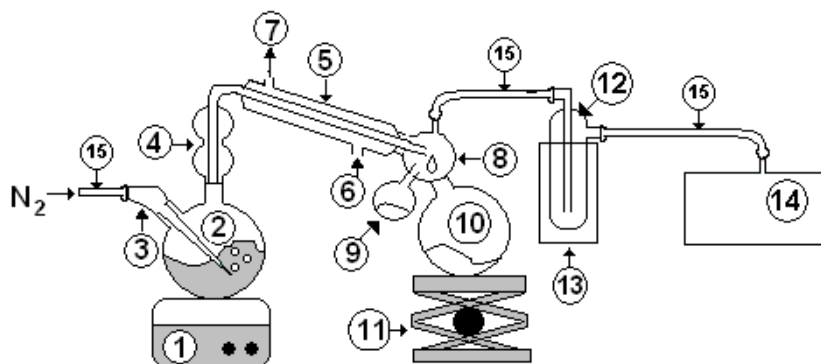


Figura 109. Destilación a vacío con atmósfera

Procedimiento:

Primero se coloca en 13 (fig. 109) 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 , luego se prende la bomba de vacío y se regula el flujo de N_2 . Se enciende el calentamiento cubriendo con papel aluminio 2 y 4.

Se recogen aproximadamente 10 mL en 9 y entonces se gira 8 de tal manera que se recoja el destilado en 10. Cuando queden aproximadamente 10 mL en el matraz 2 se apaga el calentamiento y se quita el papel aluminio. Finalmente se desmonta el equipo guardando el destilado en una botella limpia.

Apéndice B

Técnicas analíticas

B-1 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR)

Principio

El análisis infrarrojo es una técnica que es parte del campo de estudio de la espectroscopia molecular, la cual estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia.

Las ondas electromagnéticas cubren una amplia gama de frecuencias y/o longitudes de onda (desde unos 10^{-9} cm hasta más de 10^3 cm) y por esta razón se dividen en diferentes regiones entre las cuales se encuentra definido el IR (fig. 110).

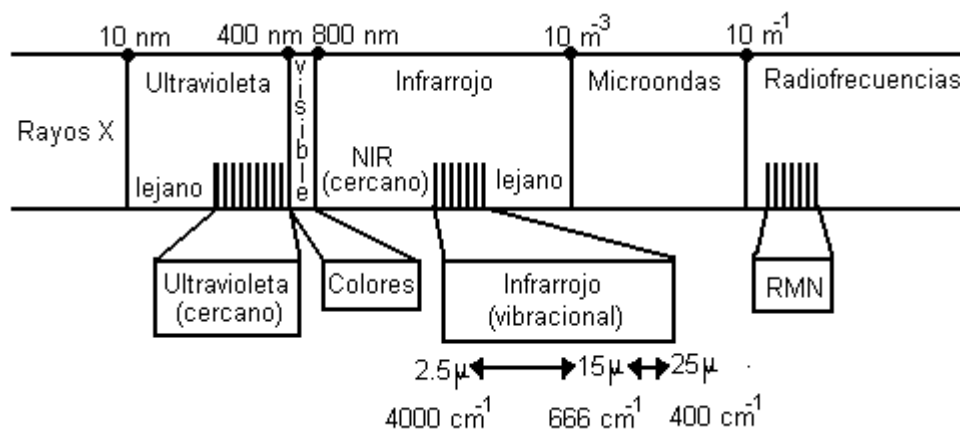


Figura 110. Regiones espectrales.

En una molécula se presentan tres tipos de niveles energéticos: electrónicos, vibracionales y rotacionales. Para provocar cambios en cada uno de estos niveles es preciso utilizar diferentes cantidades de energía, lo que hace que sus efectos se muestren en diferentes regiones del espectro.

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 parte del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y

los 670 cm^{-1} . La espectroscopia IR está prácticamente orientada a la determinación estructural de las moléculas, es decir a la identificación de los grupos funcionales de los cuales está compuesta la molécula analizada como: -OH, -NH, -CO y -CH.

Equipo

El funcionamiento general de un equipo de espectroscopia infrarroja consiste en que la luz policromática (radiación) que sale de la lámpara incide en el monocromador, el cual puede ser una esfera rotativa o un espejo holográfico cóncavo, éste emite a su vez luz monocromática como función de la longitud de onda. Esta radiación incide sobre la muestra e interactúa con las moléculas presentes en ella y parte de la energía incidente es absorbida por las sustancias que la constituyen (fig. 111).

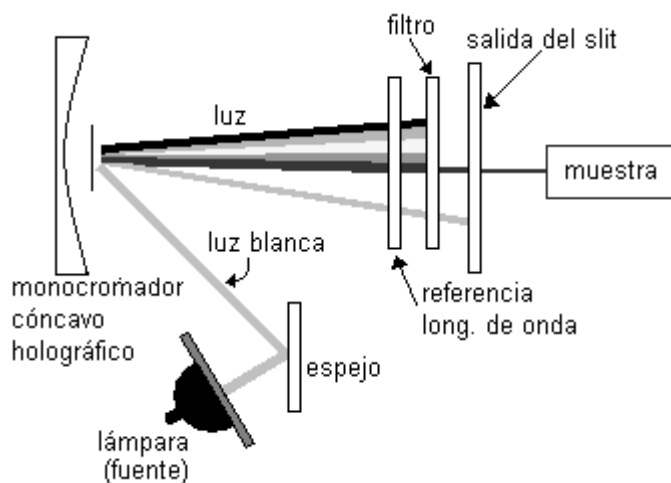


Figura 111. Funcionamiento interno de un equipo de IR.

B-2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C (RMN)

Principio

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear se basa en la absorción de energía de una frecuencia determinada provocando 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 permite obtener información sobre la estructura y geometría de la molécula.

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) o 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 pasará al estado de energía superior. La absorción de esta energía es lo que detecta el aparato de RMN.

Equipo

Los componentes: básicos de un instrumento de RMN son (fig. 112):

1. Un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso.
2. Un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas.
3. Un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra.
4. Una computadora que analiza los datos y permite realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.

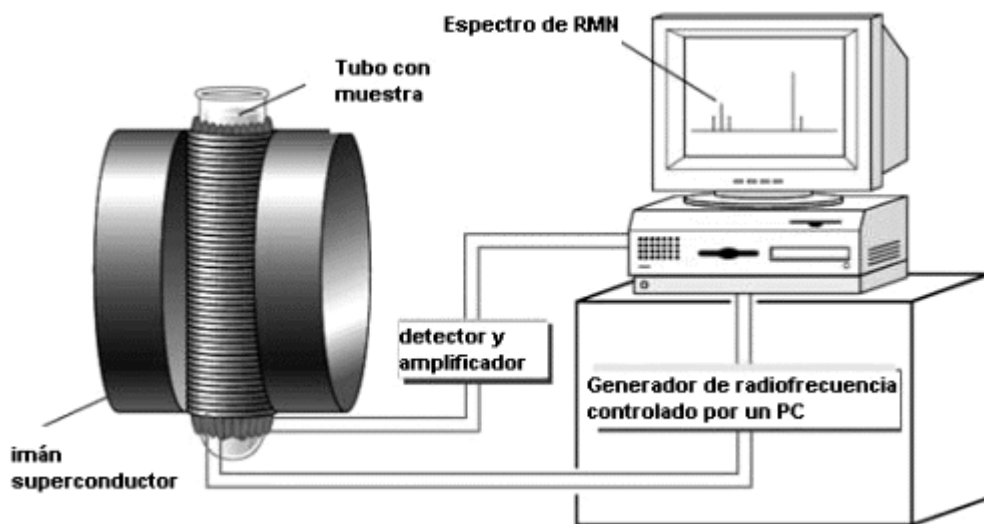


Figura 112. Esquema de los componentes básicos de un equipo de RMN

Cuando la muestra se introduce dentro del aparato de RMN el tubo portamuestra gira con ayuda de un flujo de aire para lograr una toma de muestra más uniforme antes del análisis.

Una vez que la muestra se encuentra dentro de un campo magnético, trabada y girando, el espectro es tomado. Primero el 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. La información es luego transmitida a la computadora adosada al equipo de RMN donde es analizada para obtener finalmente el espectro de RMN.

B-3 Análisis térmico

B-3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Principio

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que estudia las transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización, la temperatura de descomposición, la temperatura de fusión, el calor latente de cristalización y de fusión, el porcentaje de cristalinidad en el polímero, cinéticas de reacción, pureza, polimorfismo, etc.

En este tipo de análisis se mide el flujo de calor (Q) desde y hacia la muestra producida en función del tiempo (t) o de la temperatura (T), detectando cualquier transición física o reacción química acompañado por un cambio en la energía (cambio en la temperatura).

Equipo

En la figura 113 puede apreciarse un esquema general de un DSC.

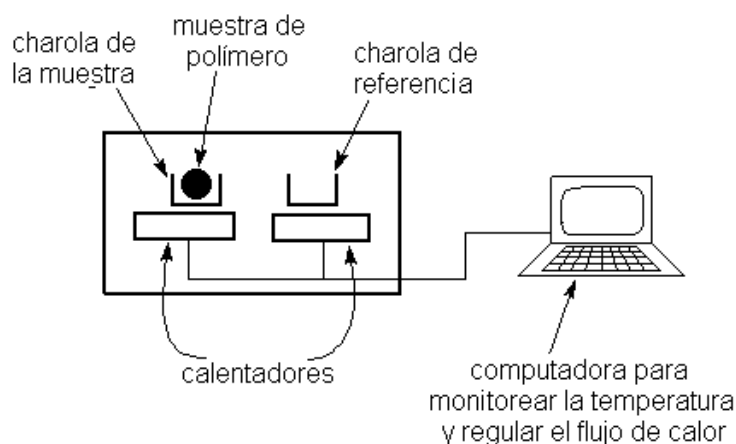


Figura 113. Esquema de un calorímetro.

El equipo funciona en base a dos charolas: en una de ellas se coloca la muestra polimérica, la otra charola se deja vacía y sirve de referencia. Cada platillo se apoya sobre la parte superior de un calefactor, la computadora enciende los calefactores e indica que calienten los platillos a una velocidad específica, generalmente a $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. La computadora asegura que las dos charolas separadas, con sus dos calefactores separados, se calienten a la misma velocidad a lo largo de todo el análisis.

Lo anterior es importante porque los dos platillos son diferentes: uno contiene al polímero y el otro no. La muestra polimérica implica que hay material extra en el platillo, esto significa que hará falta más calor para lograr que la temperatura del platillo de la muestra aumente a la misma velocidad que la del platillo de referencia. En la medición de los DSC lo importante es medir cuánto calor adicional debe suministrarse.

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.

Este método además de suministrar información sobre la pérdida por secado a una temperatura determinada, detecta las temperaturas a las que se desprenden las sustancias volátiles retenidas y cuantifica los respectivos desprendimientos. Generalmente, la pérdida de disolvente adsorbido en la superficie puede distinguirse de la pérdida de disolvente ocluido en un cristal y de las pérdidas de masa producidas por descomposición de la sustancia.

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

$$G(\%_{\text{pérdida}}) = \frac{100 \cdot D_m}{m_0} \dots\dots\dots(\text{ecuación I})$$

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

En química de polímeros la termogravimetría se emplea para estudiar la degradación térmica (cinética y mecanismos), estabilidad térmica, degradación oxidativa, reacciones de estado sólido, determinación de humedad, cenizas y compuestos volátiles, composición de plásticos y composites, procesos de adsorción, absorción y desorción, e identificación de polímeros mediante el análisis de termogramas.

Equipo

Consta de una microbalanza asociada a una fuente de calor programable. Los instrumentos difieren, principalmente, en el intervalo de masas aceptable para las muestras a analizar y la forma de detección de la temperatura de la muestra.

B-4 Determinación de la densidad

Principio

Una de las propiedades importantes de los polímeros es la densidad ya que sirve para identificar un material y también para seguir cambios físicos en un ensayo. Cambios en la densidad pueden deberse a cambios en la cristalinidad, pérdida de plasticidad, absorción de solvente, o por otras causas. Así podemos decir que el estudio de la densidad ayuda al estudio las interacciones a largo alcance de los polímeros.

Cabe mencionar que la permeabilidad está directamente relacionada con la densidad de tal forma que a una menor densidad se tendrá una mayor permeabilidad.

Equipo

Se instala el equipo mostrado en la figura 114:

- | | |
|---|--|
| 1.-Columna de vidrio graduada | 5.- Disolución de ZnCl_2 (1.5 g/mL) |
| 2.-Baño de agua a 30 °C | 6.- Soporte de los matraces |
| 3.-Termostato | 7.- Conexión para vaciado de las |
| 4.- Disolución de ZnCl_2 (1.16 g/mL) | soluciones |

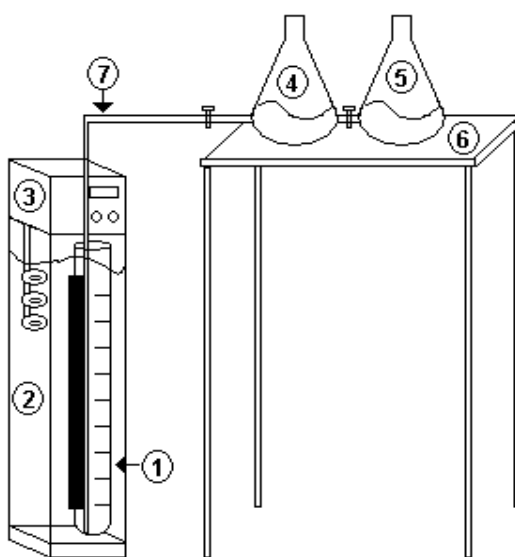


Figura 114. Sistema para medición de la densidad.

Primero se llena el baño de agua y se espera a que la temperatura llegue al equilibrio en 30 °C, luego se colocan las soluciones de ZnCl_2 desgasificadas que marcarán los límites de densidades de nuestra columna (con las llaves de paso cerradas). En el matraz Erlenmeyer 4 colocamos la disolución con menor concentración (y por lo tanto de menor densidad) y en el matraz Erlenmeyer 5 la disolución de mayor concentración (mayor densidad) posteriormente se abre la llave de paso intermedia entre ambos matraces y se espera a que se llegue al equilibrio.

En el equilibrio de las soluciones se abre la llave que permite el llenado de la columna, éste llenado debe ser lento para que se dé un correcto mezclado de las soluciones y haya una distribución uniforme de densidades a lo largo de la columna. Ya llena se agregan esferas de densidad conocida y se espera a que se estabilicen. Una vez que las esferas se encuentran en equilibrio se agregan los polímeros que se les quiere medir la densidad y se espera a que se estabilicen para tomar la distancia a la cual se encuentran en la columna.

Finalmente se grafica la distancia a la cual se estabilizaron las esferas en la columna vs densidad conocida de las esferas y para saber la densidad desconocida de los polímeros se mide la distancia a la cual se estabilizaron en la columna y ésta extrapola en la gráfica realizada anteriormente para conocer la densidad.

B-5 Medición del volumen libre

Principio

El volumen libre es el espacio libre dentro del polímero debido al espacio existente entre sus cadenas. El volumen libre de un polímero (V_f) influye en las propiedades de: impacto, viscoelasticidad, envejecimiento y penetración de disolventes.

Una forma de calcular la fracción de volumen libre (FFV, Fractional Free Volume) es mediante la ecuación de Park y Paul [113] (ecuación II).

$$FFV = \frac{V - 1.3V_w}{V} \quad (\text{ecuación II})$$

donde V = es el volumen específico del polímero

V_w = es el volumen específico de van der Waals

Considerando que el Volumen ocupado (V_o) de un polímero es $V_o = 1.3 V_w$ y sustituyendo en la ecuación II tenemos que

$$FFV = \frac{V - V_o}{V} \quad (\text{ecuación III}) \quad \rho = \text{densidad del polímero}$$

donde $V = \frac{1}{\rho}$ y $V_o = \frac{V_w}{M}$ M = peso molecular de la unidad monomérica

B-6 Medición de la viscosidad inherente

Principio

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

La viscosidad inherente (llamada también índice de viscosidad relativa) está dada por la ecuación IV.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \left[\frac{T}{T_s} \right]}{C} \quad (\text{ecuación IV})$$

donde:

T = tiempo de caída del solvente

T_s = tiempo de caída de la solución

C = concentración de cada disolución (g/dL)

Equipo

El equipo utilizado fue un viscosímetro tipo Ubbelohde (fig. 115), en donde debe de medirse con un cronómetro la rapidez con la que desciende el líquido de las marcas 1 a 2.

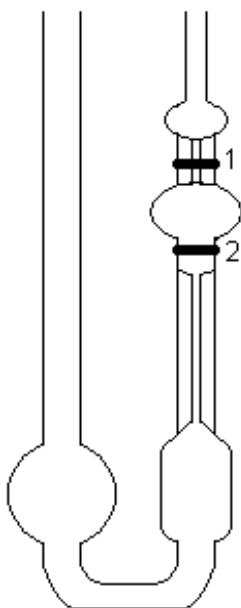


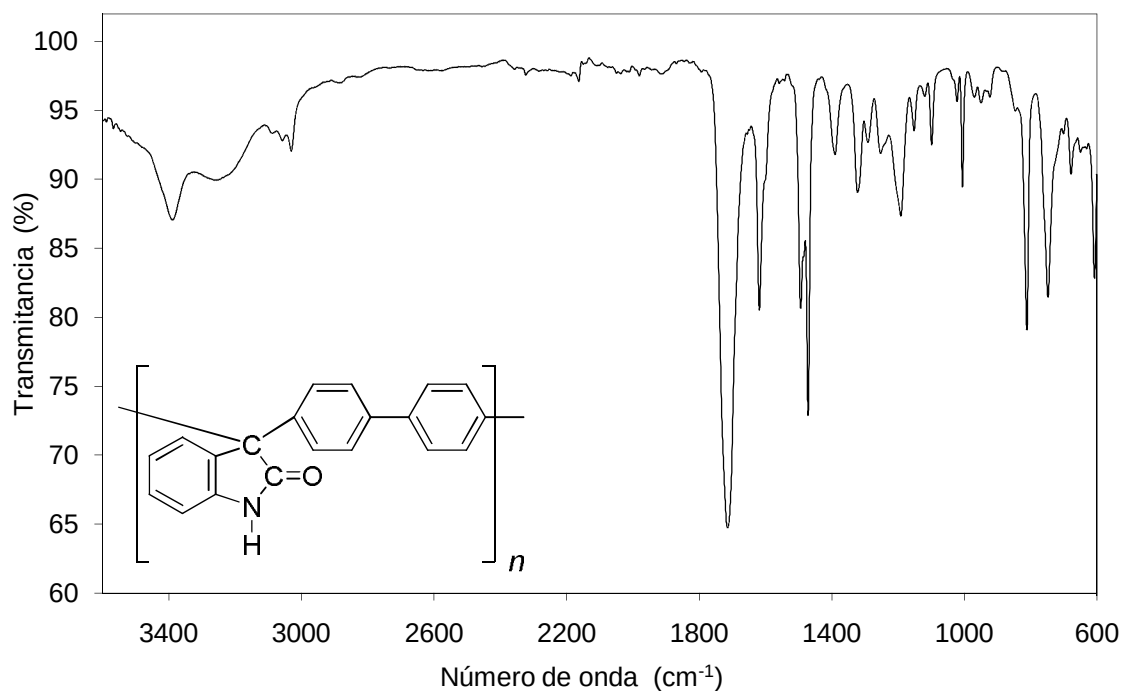
Figura 115. Viscosímetro tipo Ubbelohde

Primero se mide el disolvente utilizado como referencia (en nuestro caso particular la NMP) y posteriormente las muestras de los polímeros sintetizados a una temperatura constante, en nuestro caso de 25.1 °C.

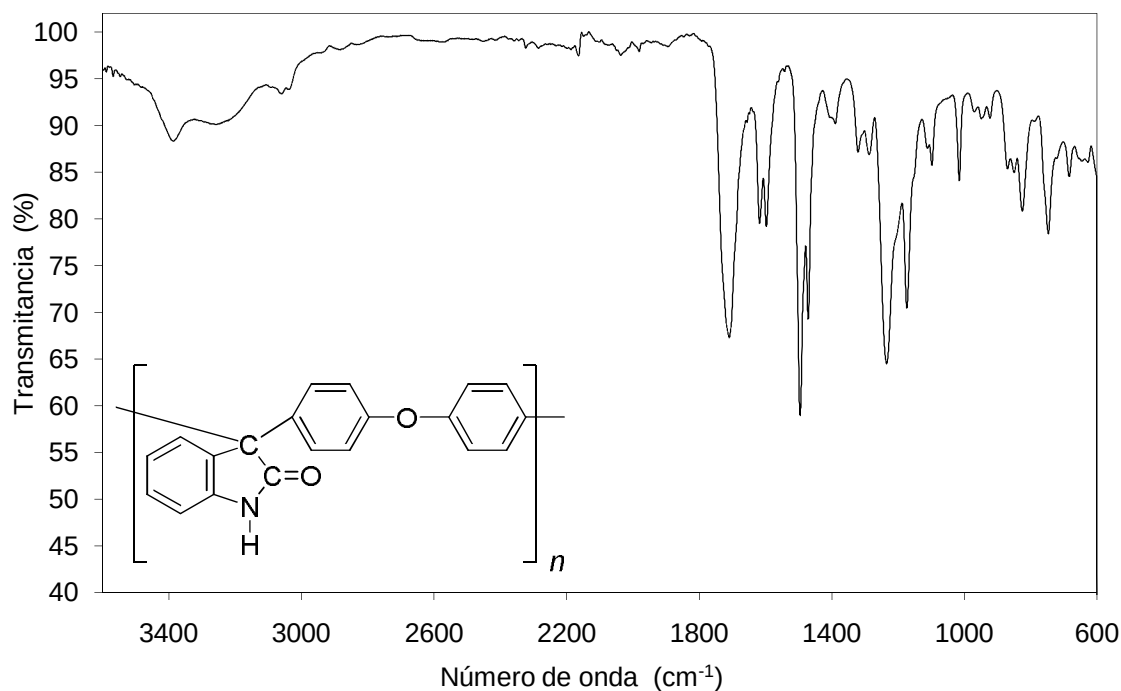
Apéndice C

Espectros de infrarrojo con transformadas de Fourier

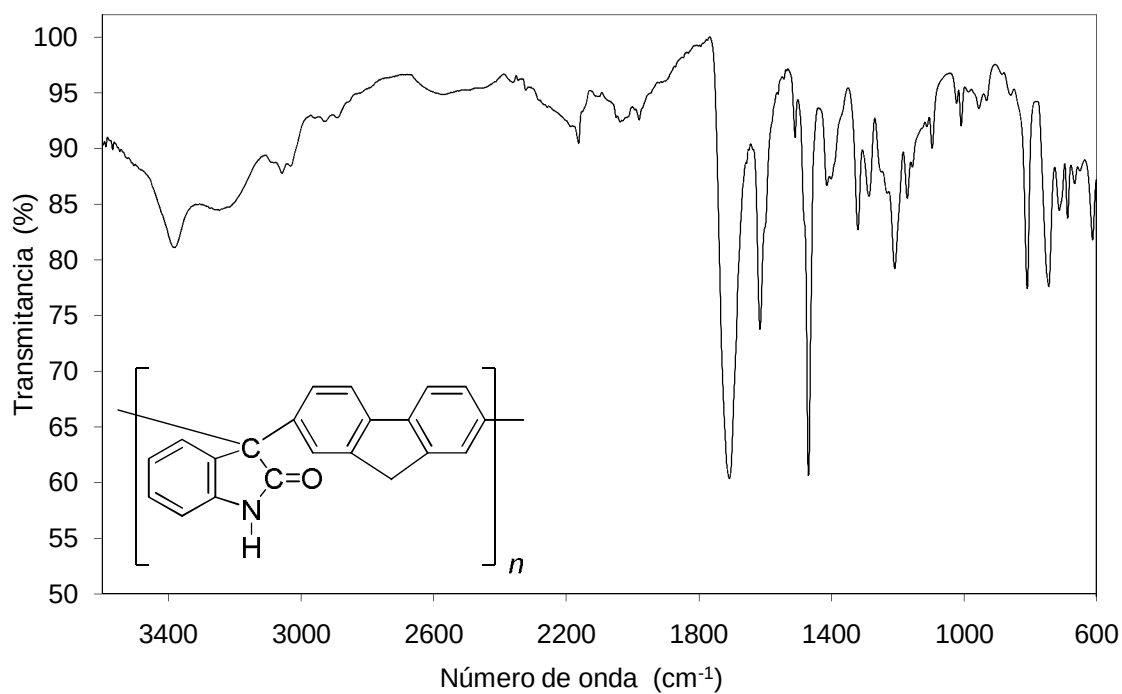
1a (PMC-401)



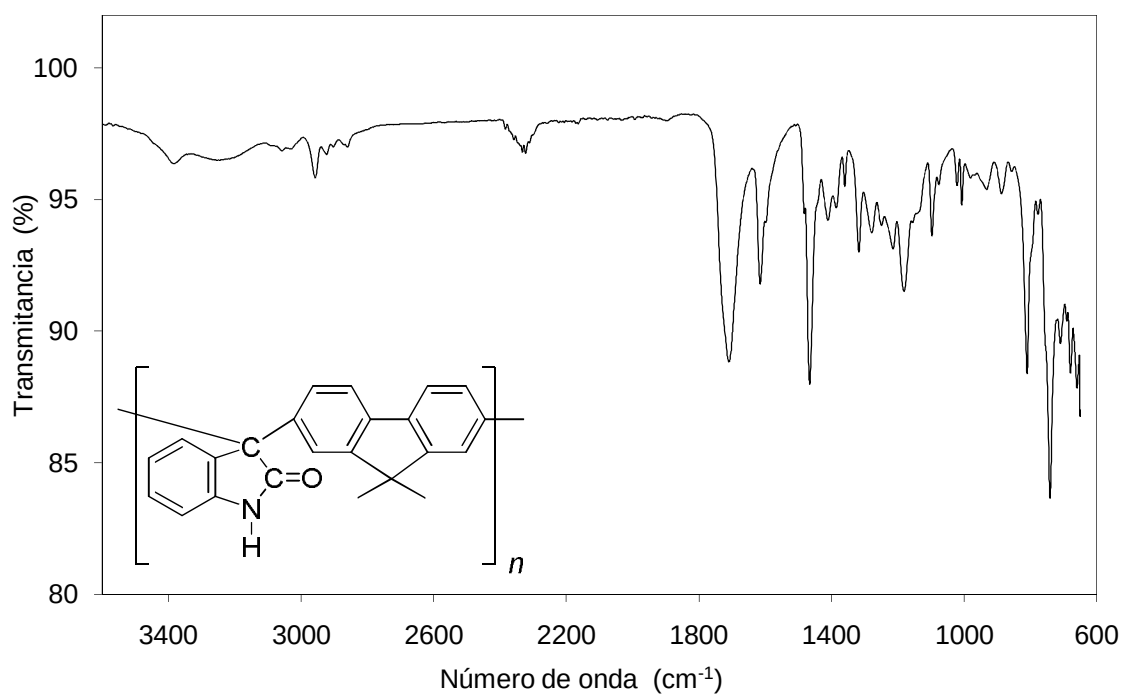
1b (PMC-98)



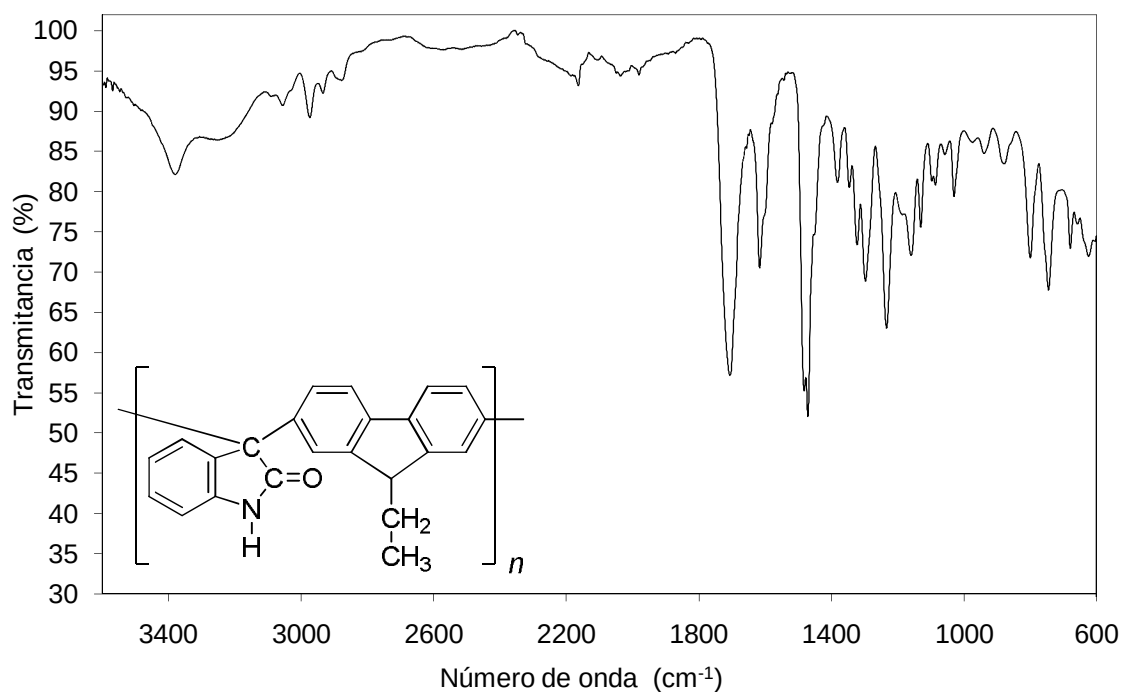
1c (PMC-90)



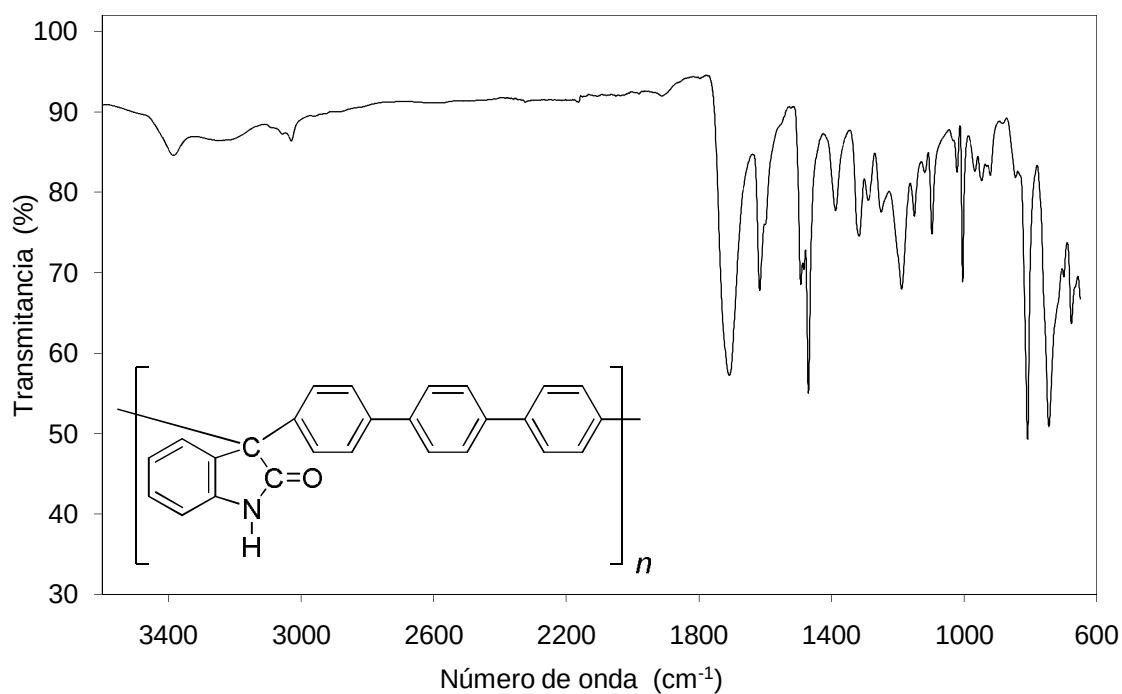
1d (PMC-185)



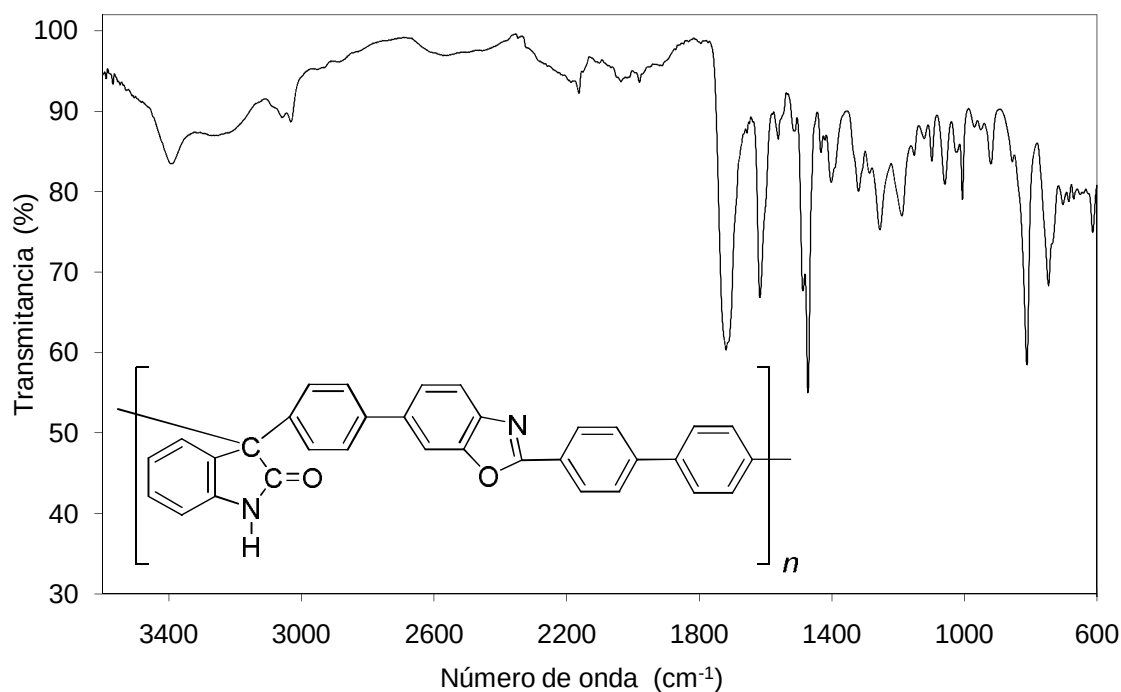
1e (PMC-47)



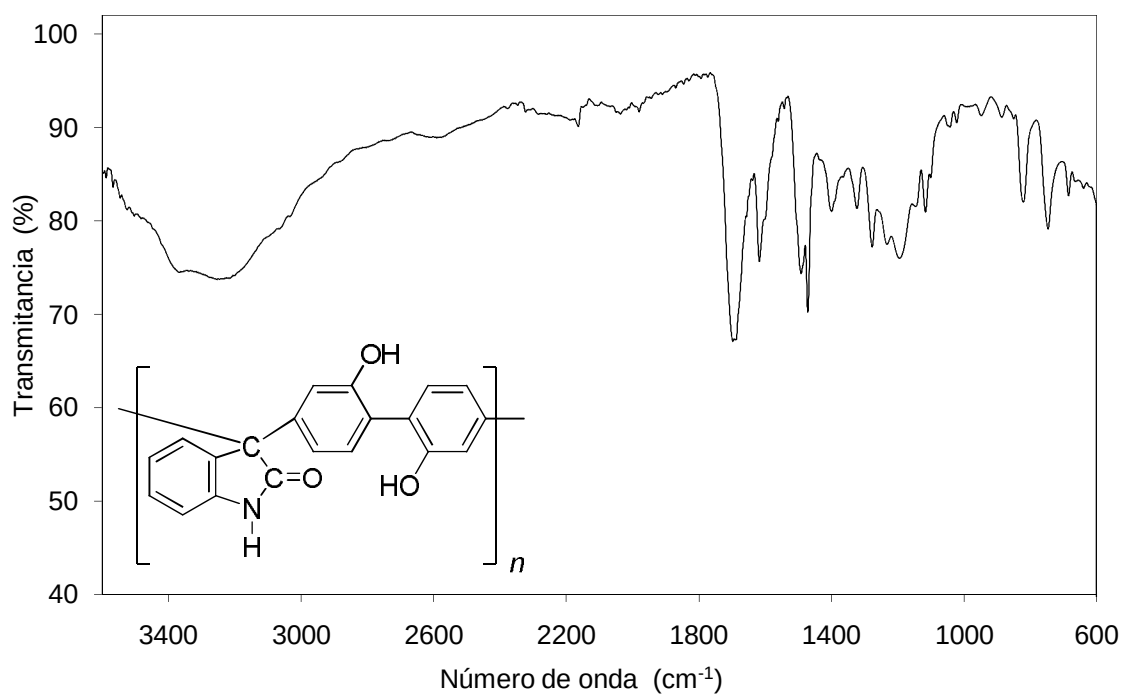
1f (PMC-97)



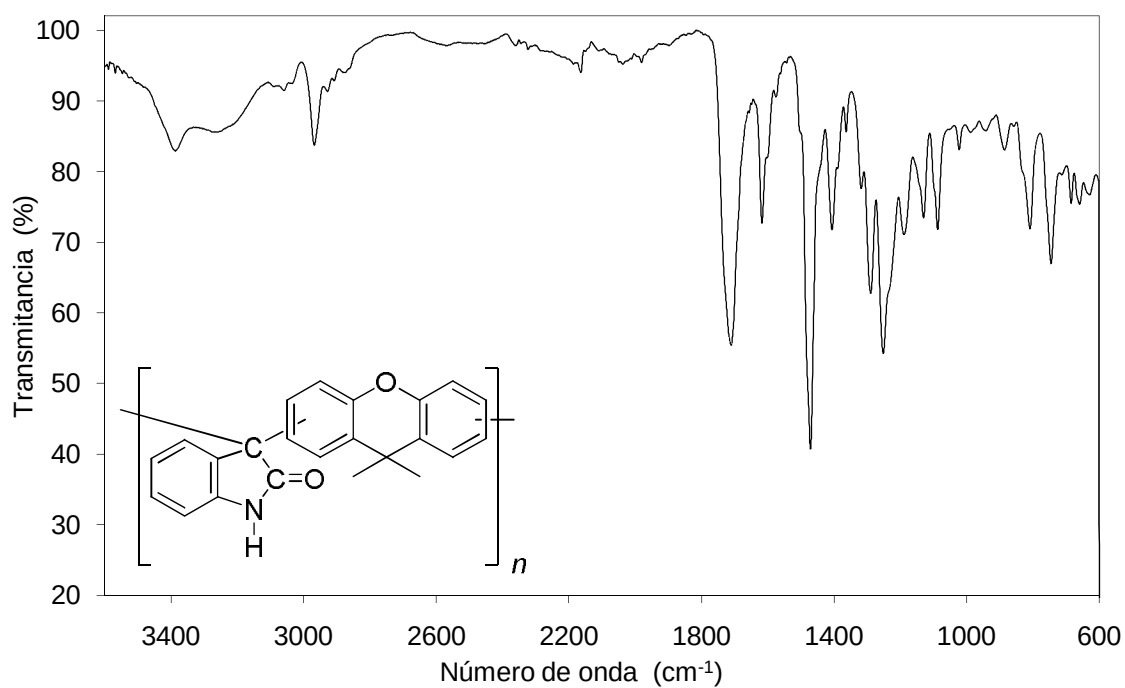
1g (PMC-39)



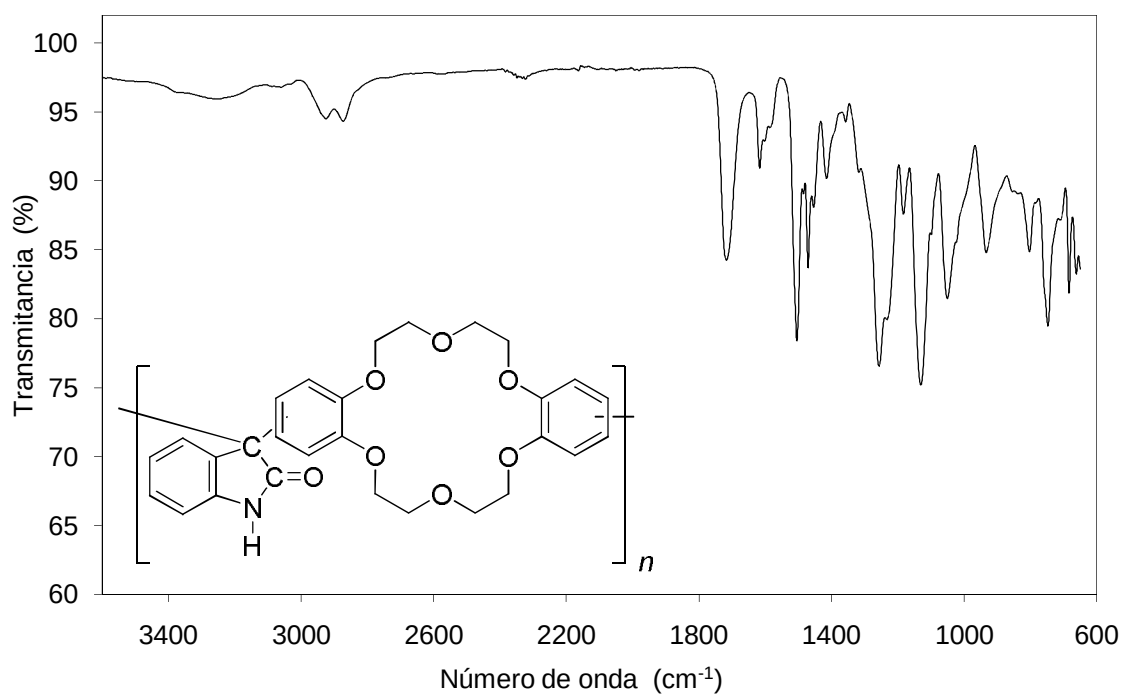
1h (PMC-224, 344, 346)



1j (PMC-237, 230)

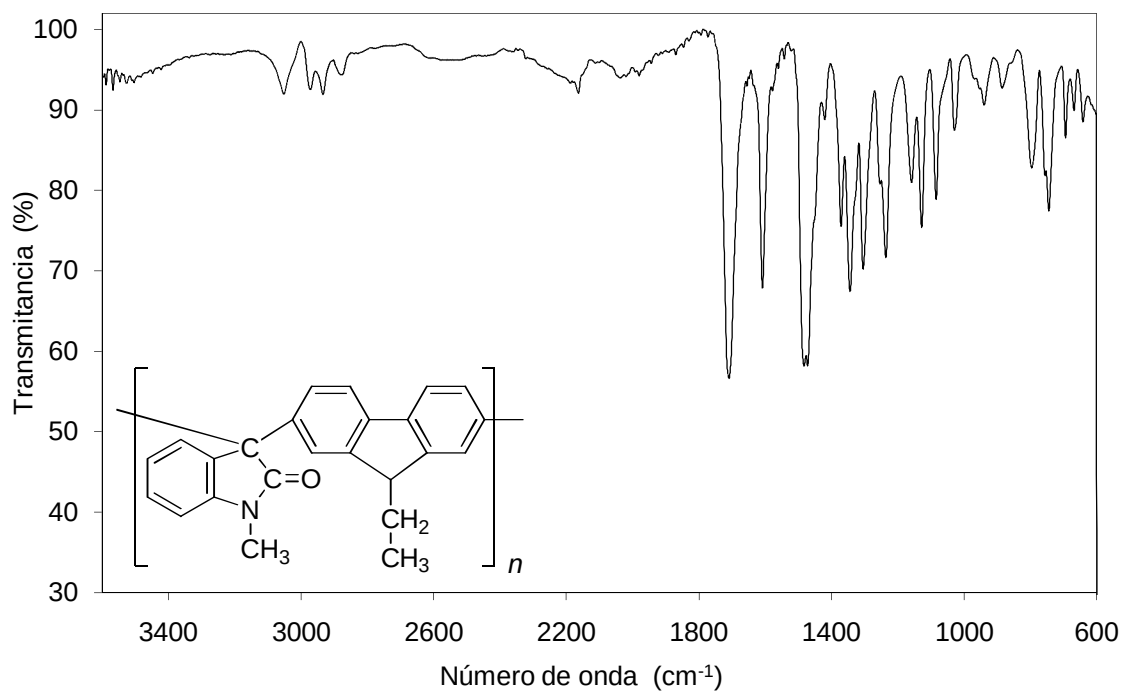


1l (PMC-20)

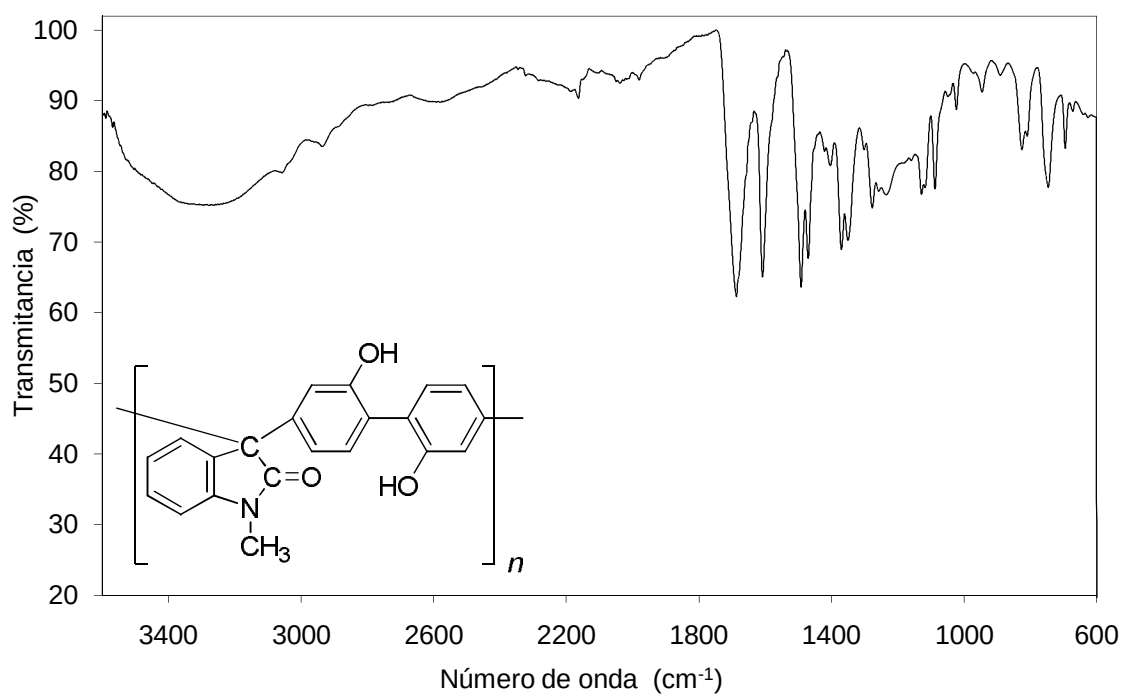


The figure displays the FTIR spectrum of the polymer, plotting Transmittancia (%) on the y-axis (ranging from 20 to 100) against the Número de onda (cm⁻¹) on the x-axis (ranging from 3400 to 600). The spectrum shows several characteristic absorption bands, including a broad peak around 3400 cm⁻¹, sharp peaks in the 2900-3000 cm⁻¹ region, a strong carbonyl (C=O) stretching peak around 1700 cm⁻¹, and multiple peaks in the fingerprint region (1500-600 cm⁻¹). An inset shows the chemical structure of the repeating unit of the polymer, which is a poly(2,6-bis(4-(2,2,5-trimethyl-1,3-dioxane-5-carbonyl)phenyl)terephthalate). The structure features a central terephthalate core linked to two 2,6-substituted phenyl rings, which are further connected to a 2,2,5-trimethyl-1,3-dioxane-5-carbonyl group.

2e (PMC-315)

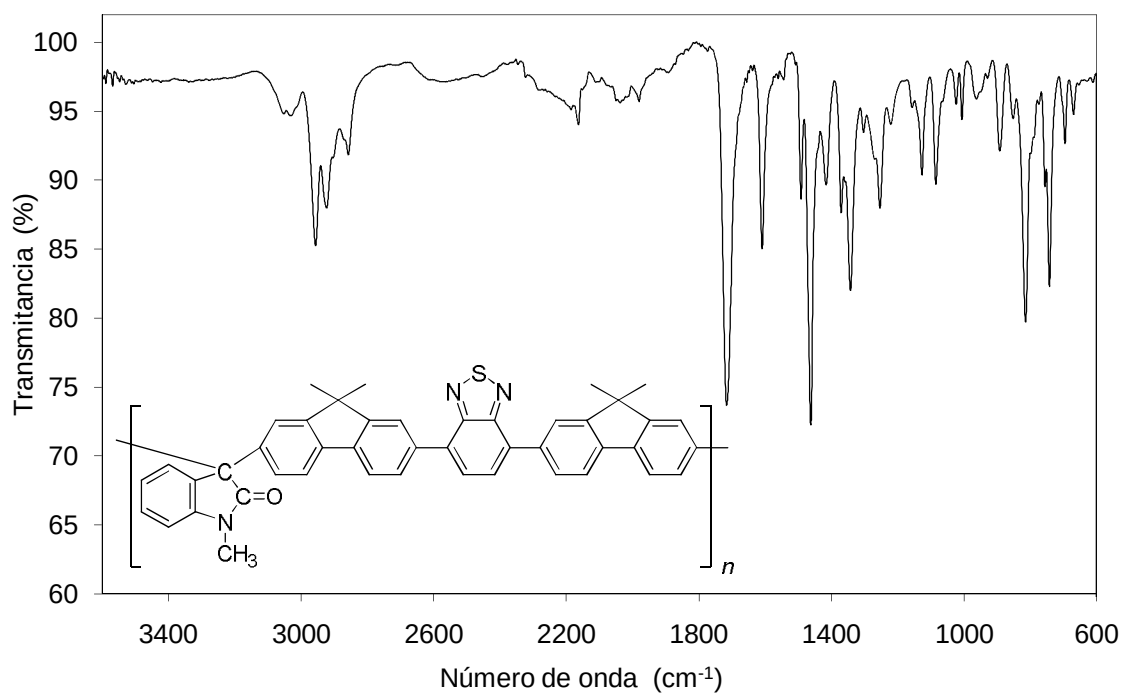


2h (PMC-221, PMC-302)

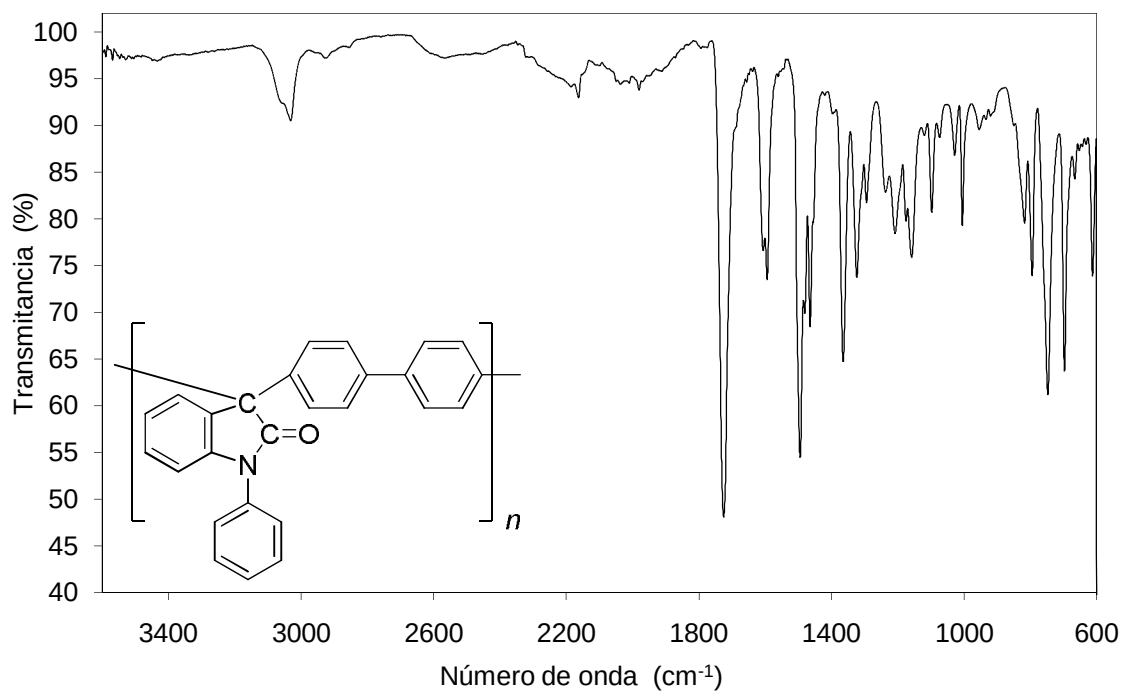


[illegible]

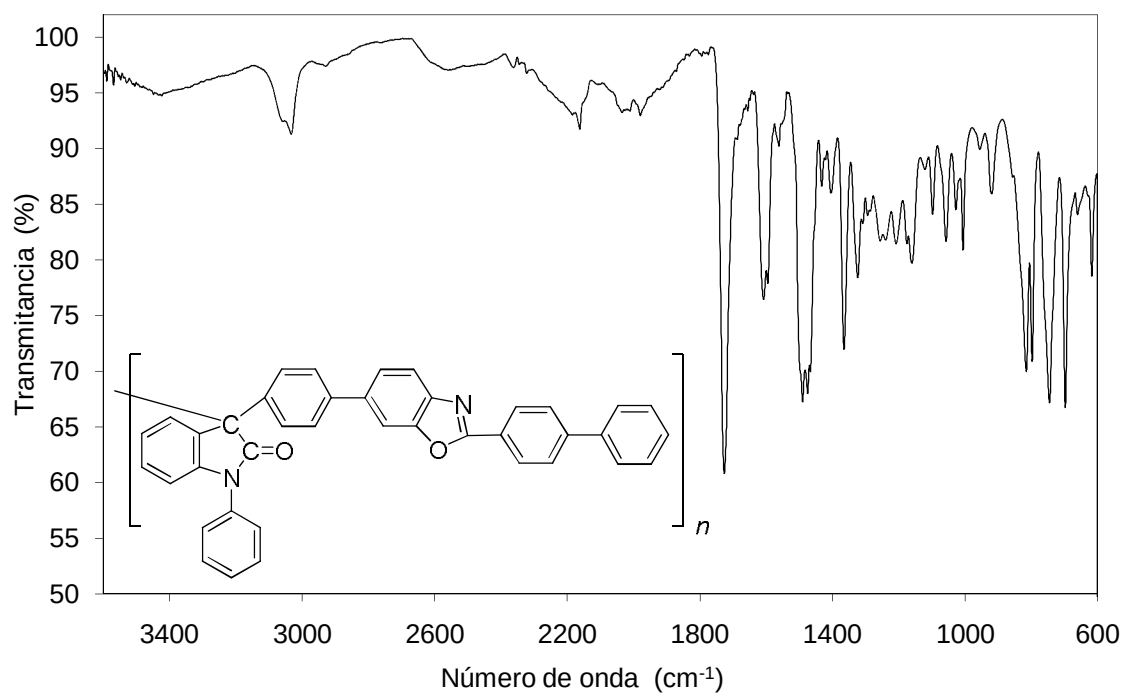
2r (PMC-126)



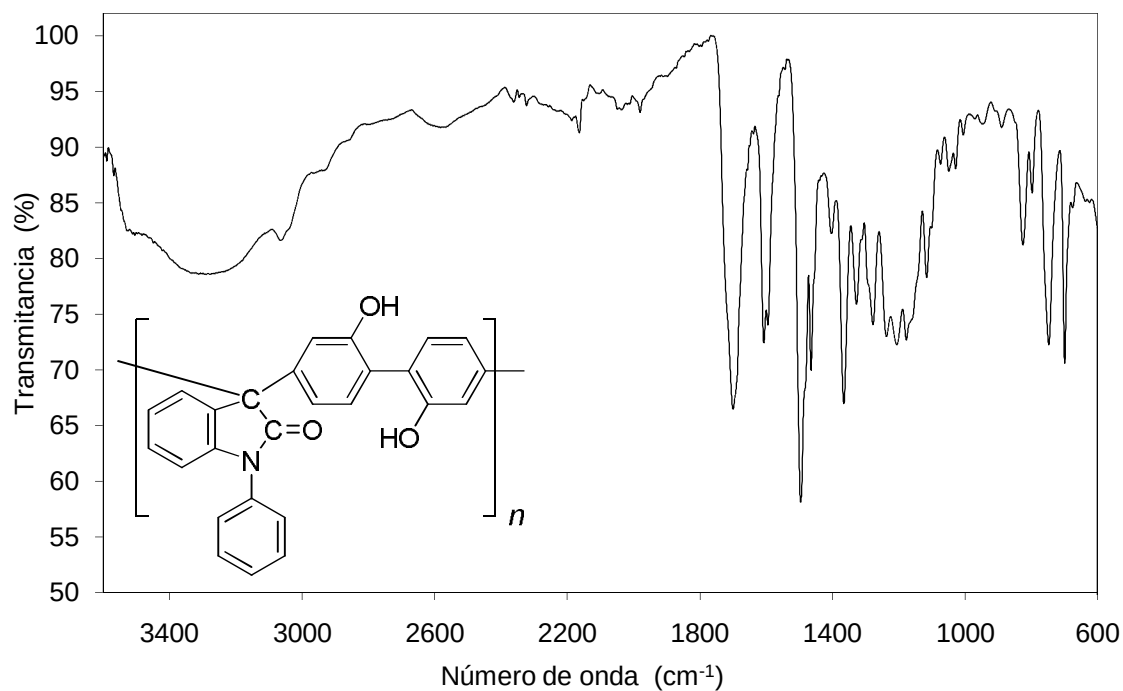
3a (PMC-87, 207)



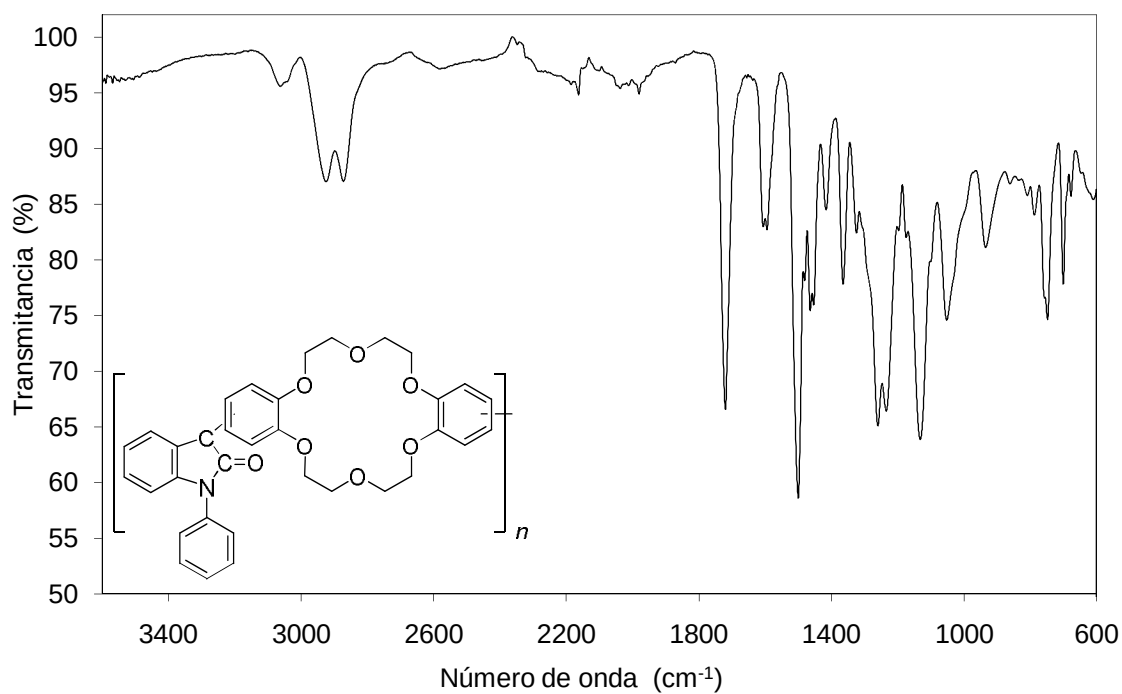
3g (PMC-84)



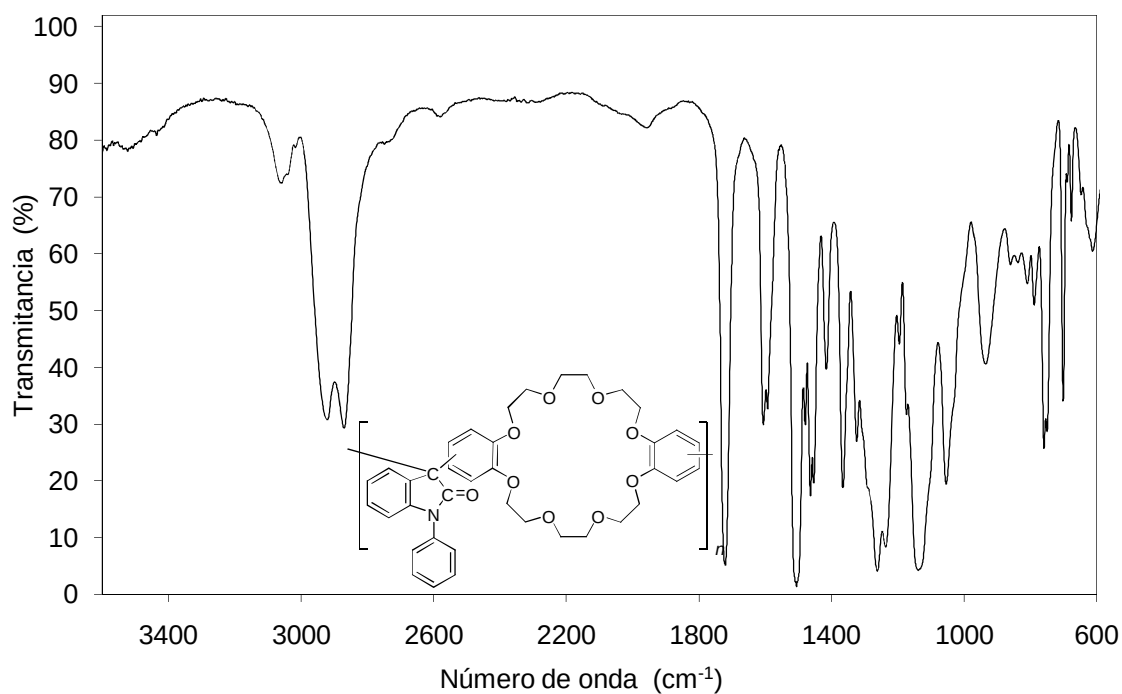
3h (PMC-347)



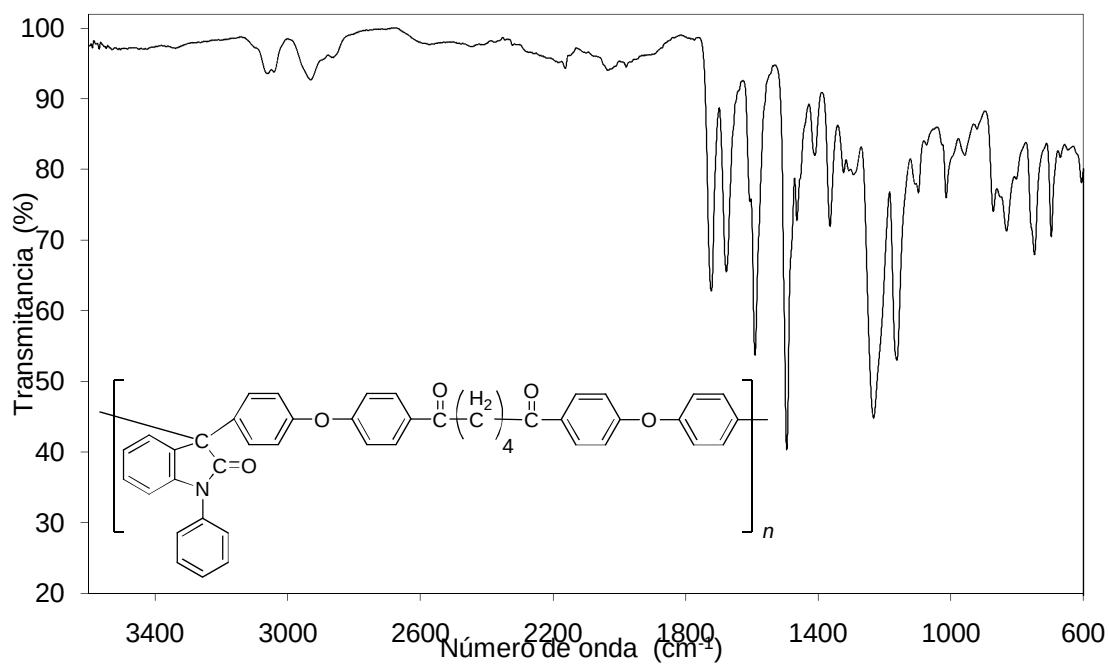
3l (PMC-94)



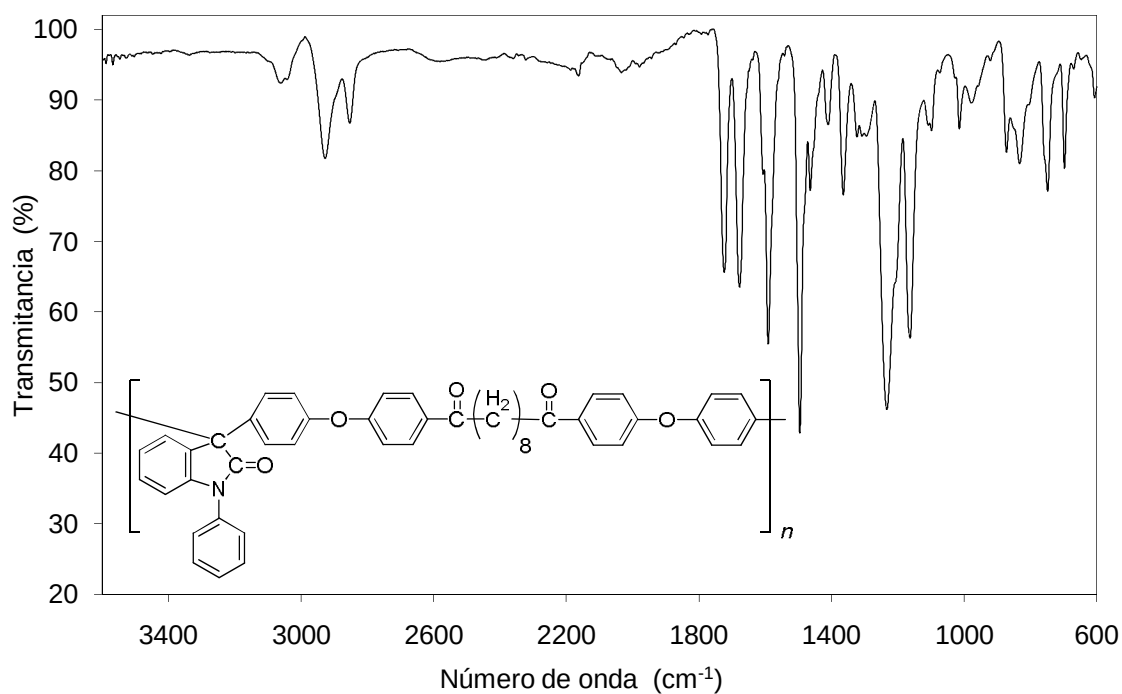
3m (PMC-95)



3n (PMC-134)

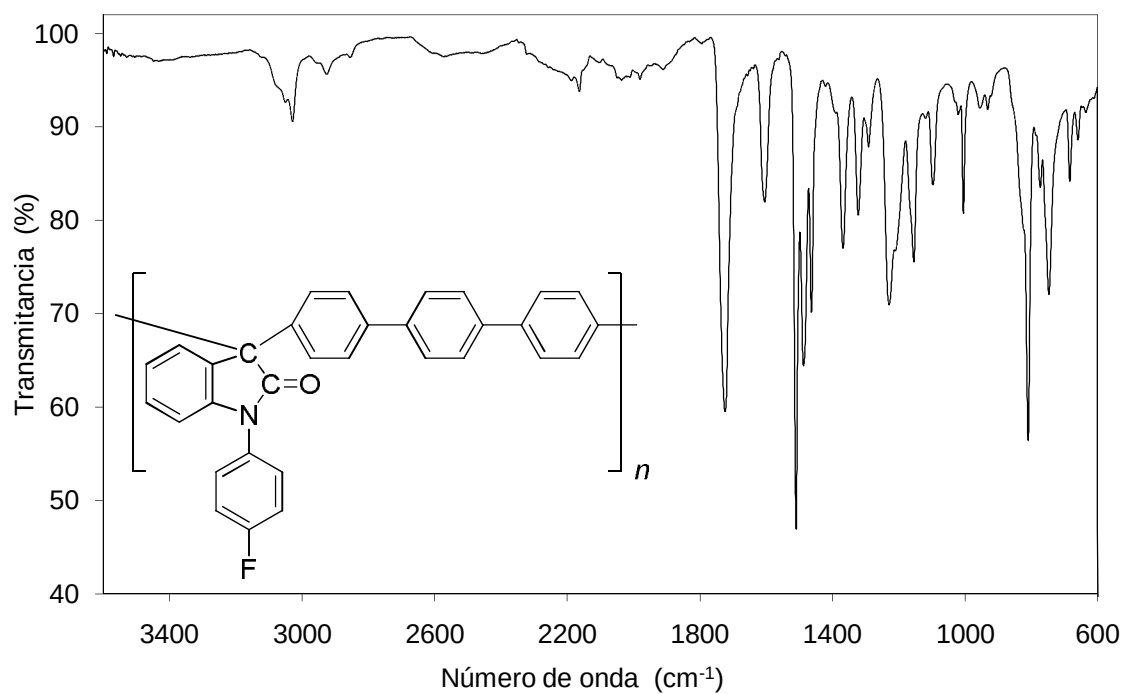


3ñ (PMC-133)

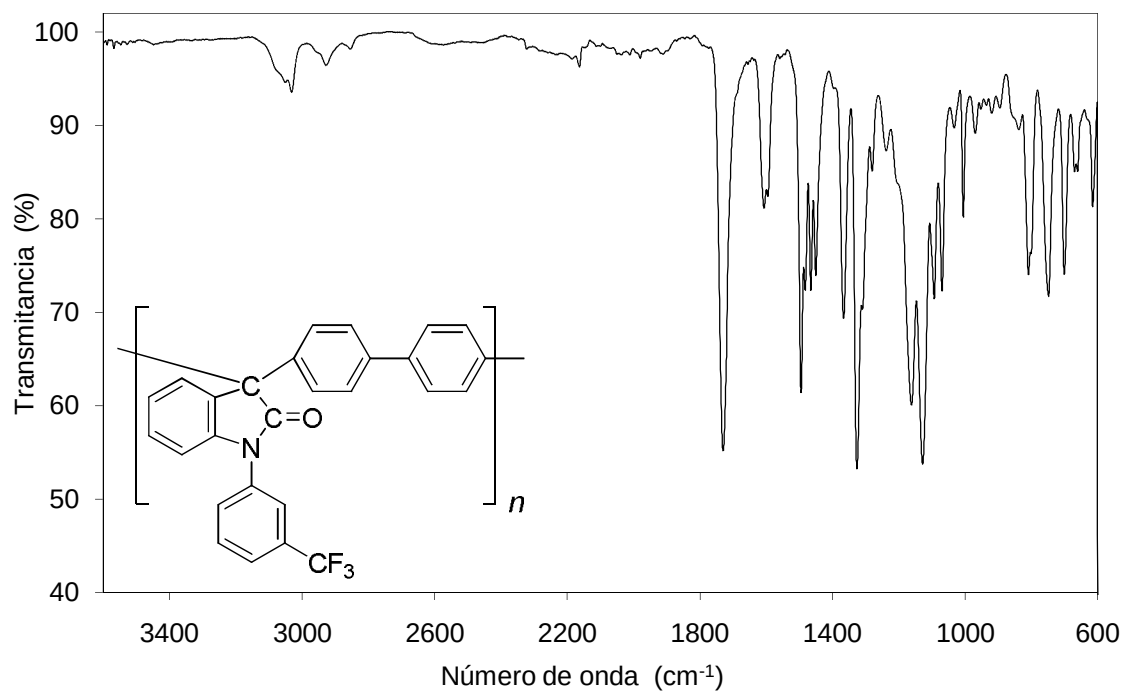


FTIR spectrum showing Transmittancia (%) versus Número de onda (cm⁻¹). The chemical structure of the polymer is shown as an inset.

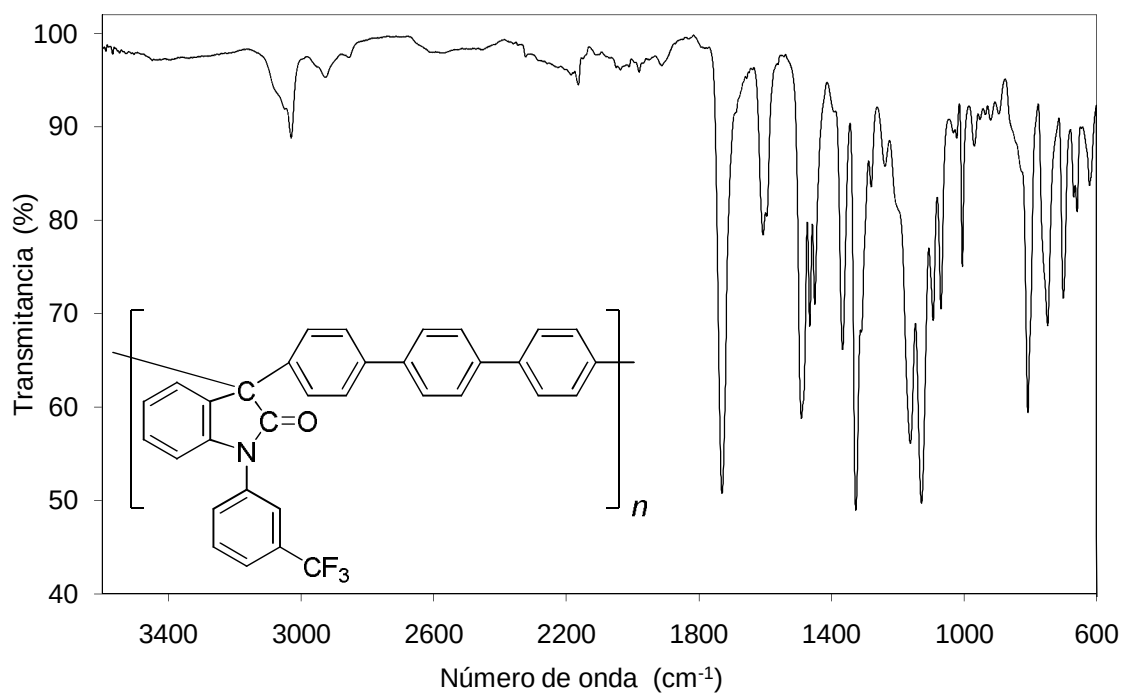
4f (PMC-447)



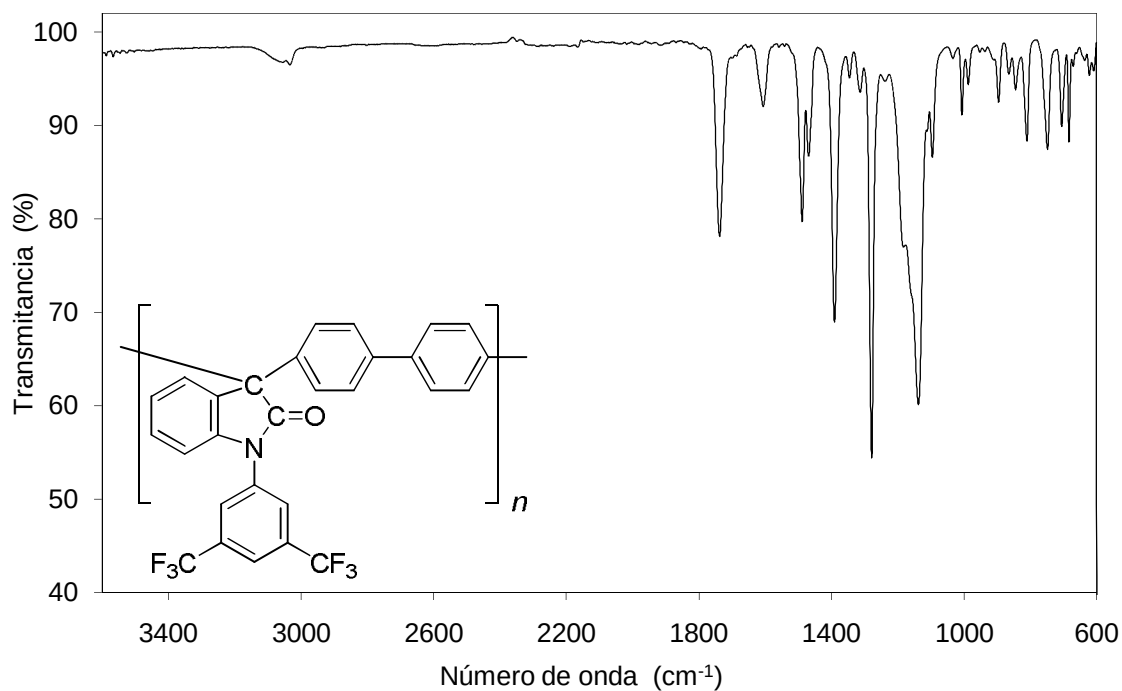
5a (PMC-453)



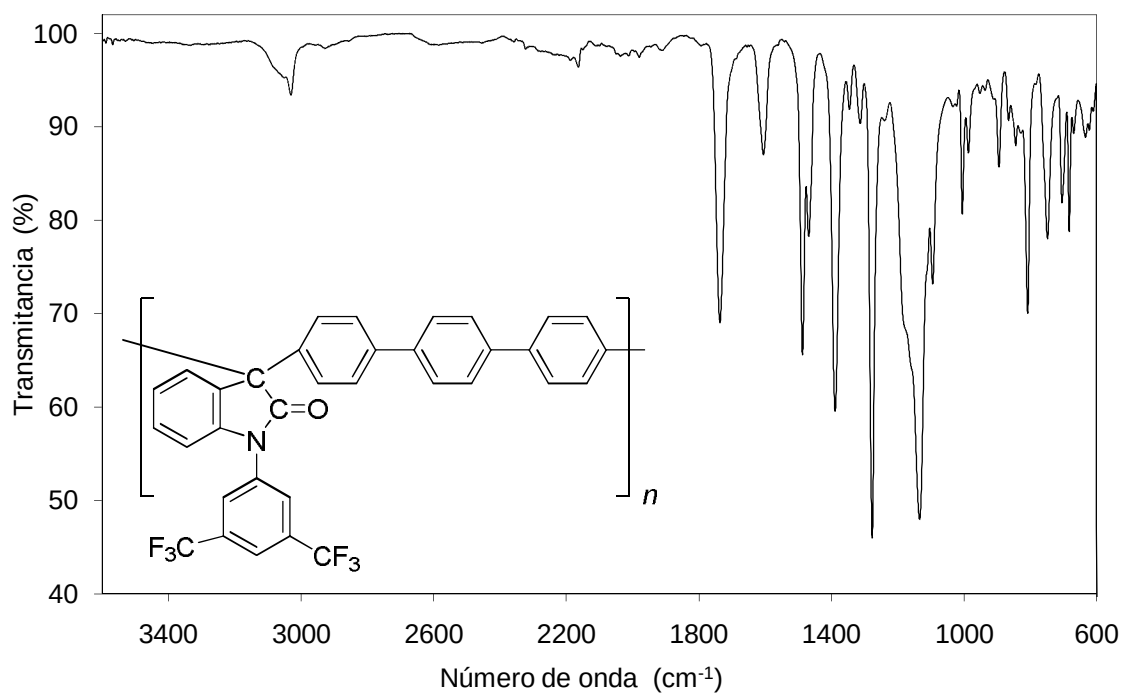
5f (PMC-451)



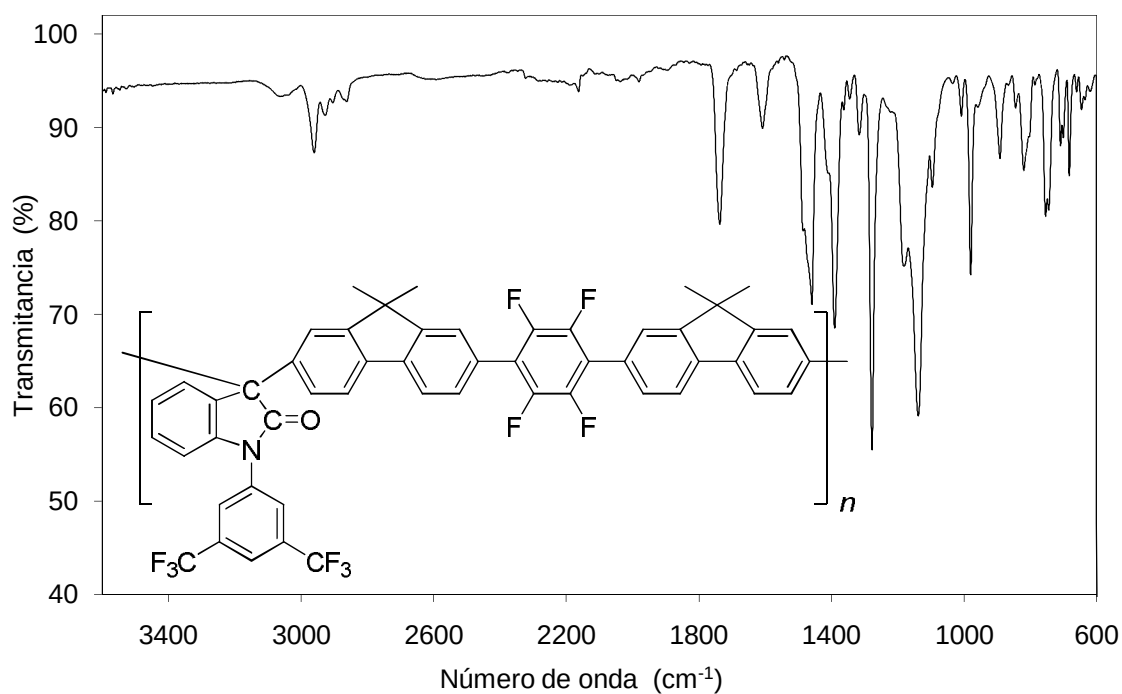
6a (PMC-450)



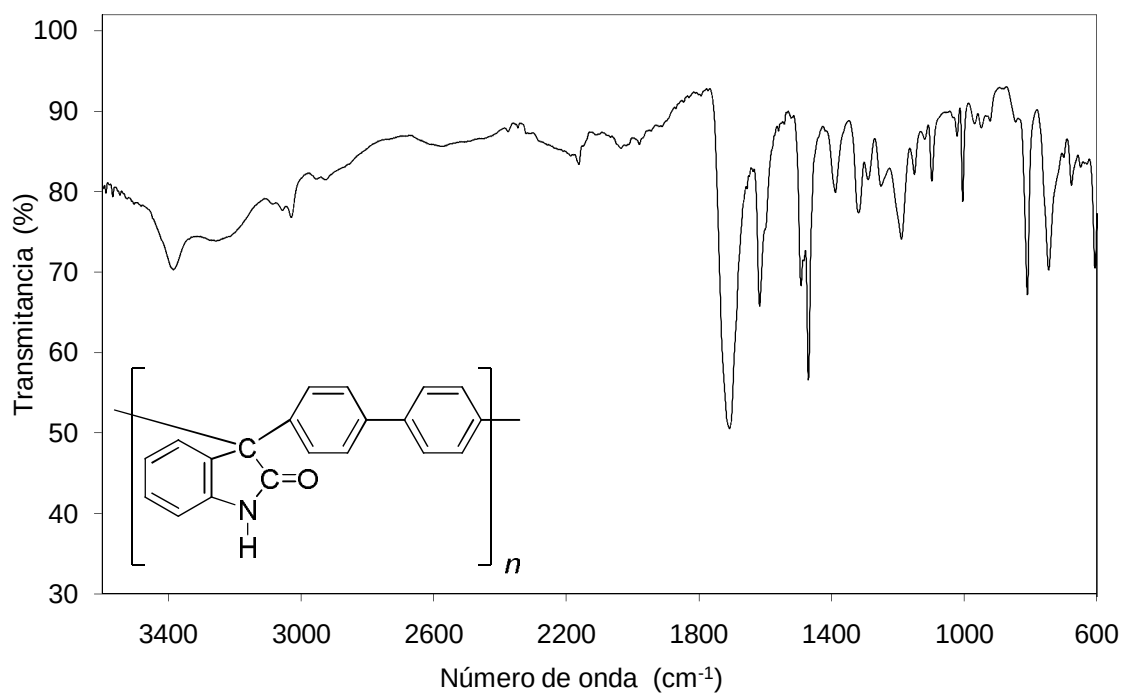
6f (PMC-476)



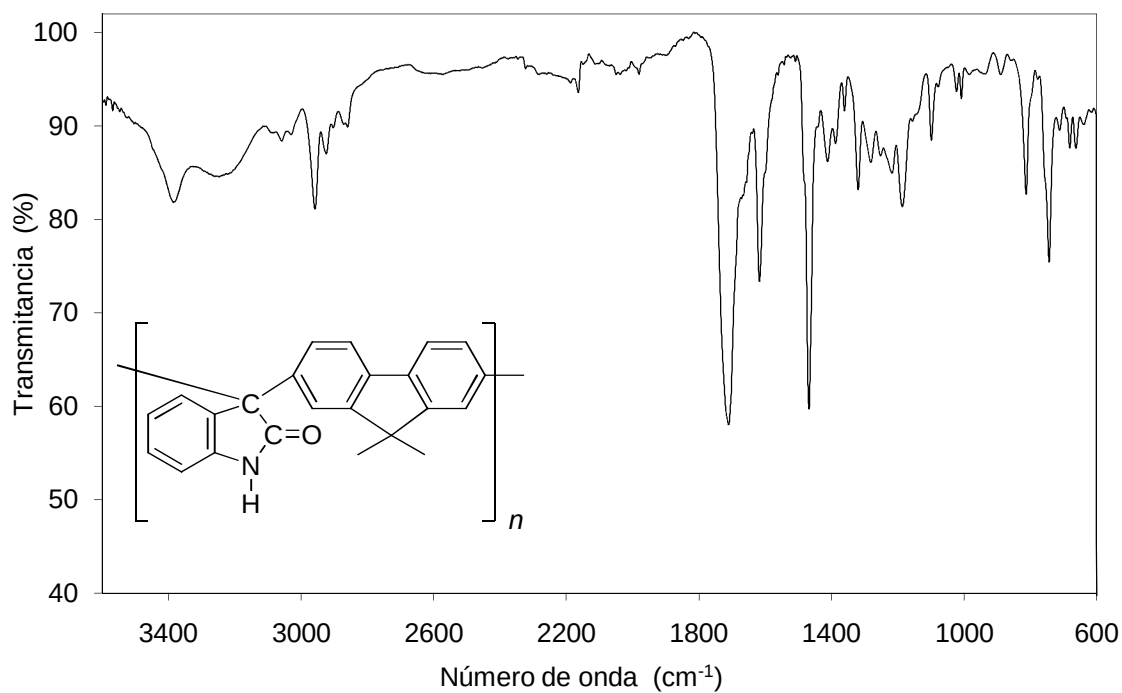
6o (PMC-234)



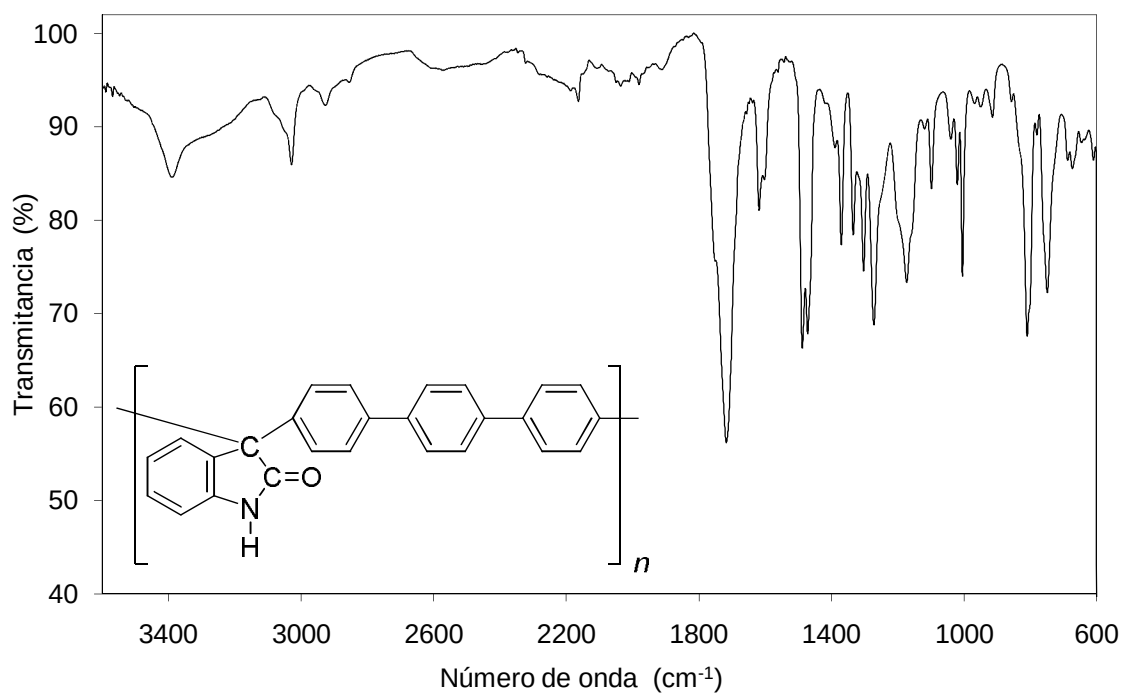
7a (PMC-307b)



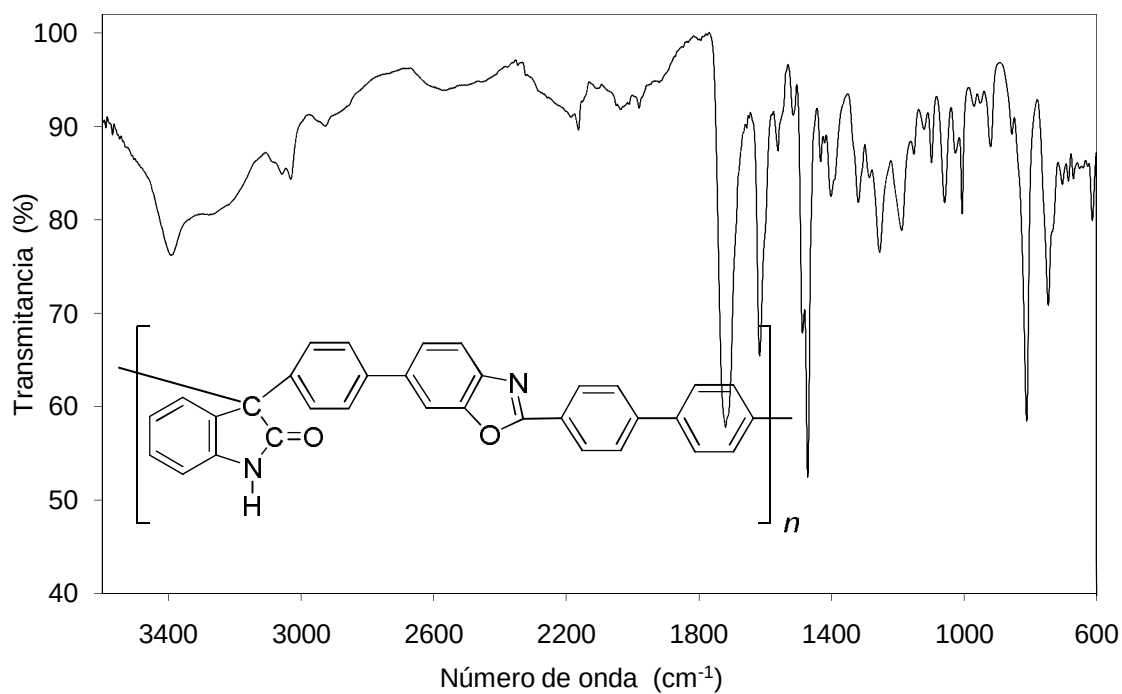
7d (PMC-142)



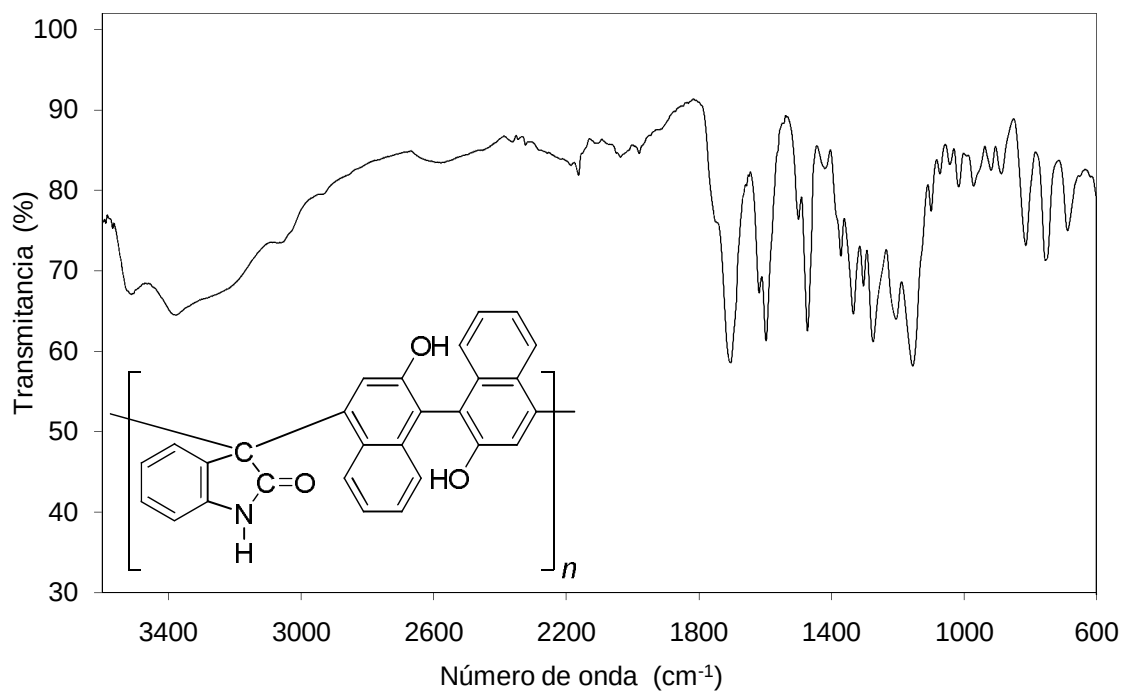
7f (PMC-140)



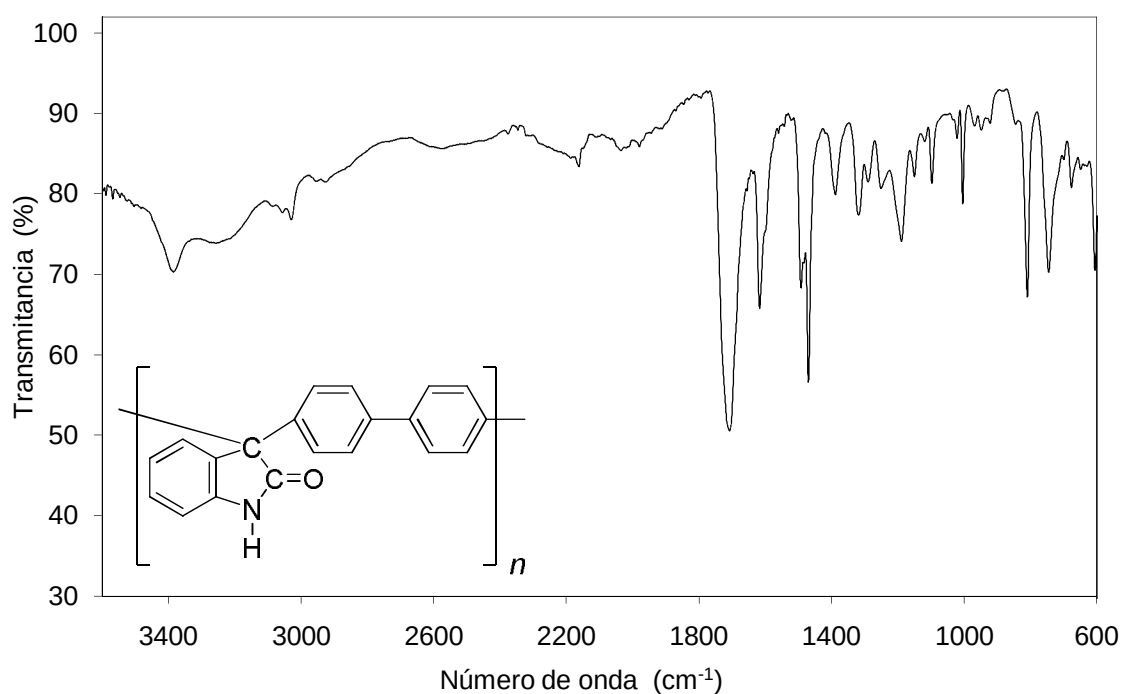
7g (PMC-424)



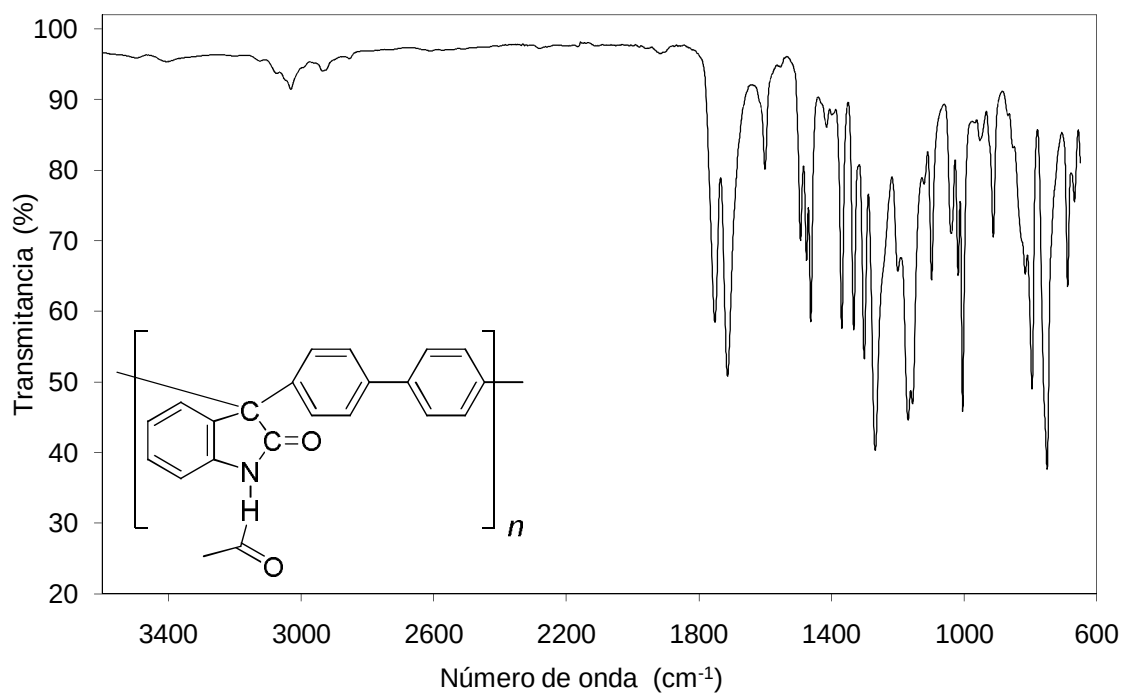
7i (PMC-252)



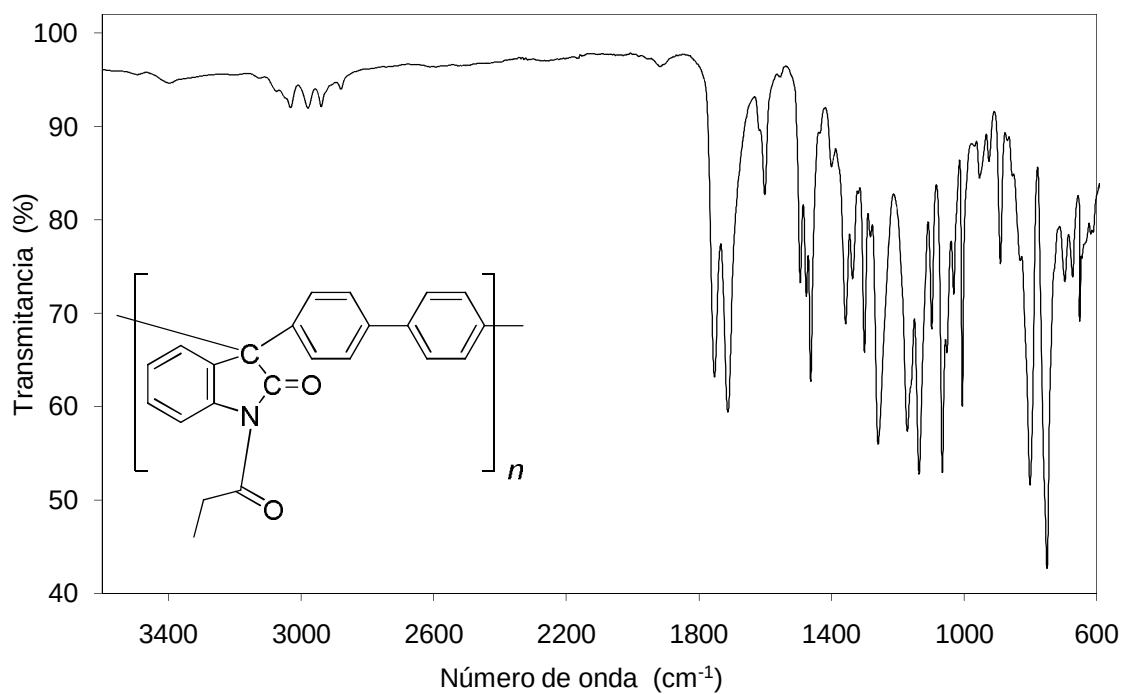
M-1 (PMC-307b)



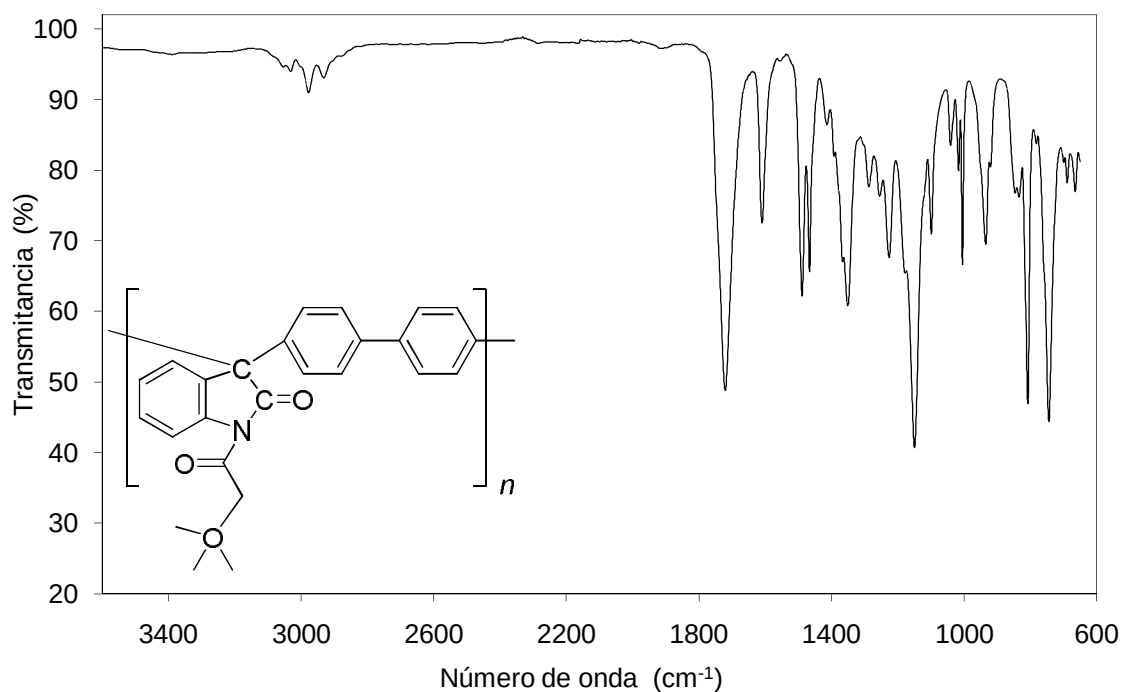
M-5 (PMC-256)



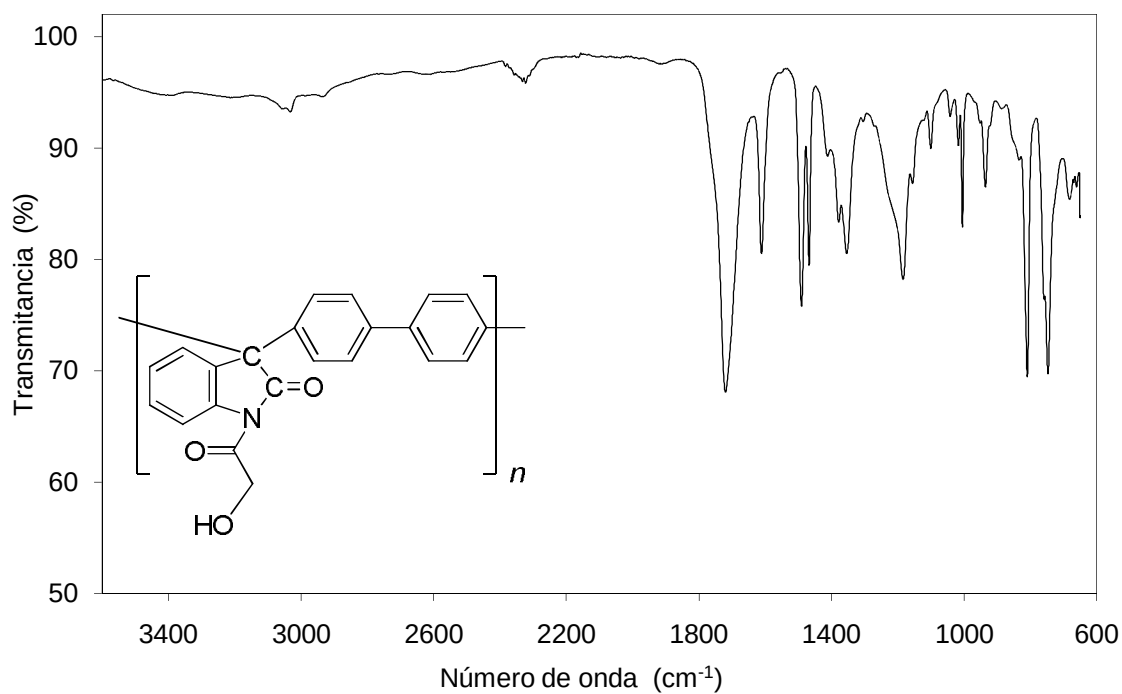
M-6 (PMC-267)



M-7 (PMC-362)

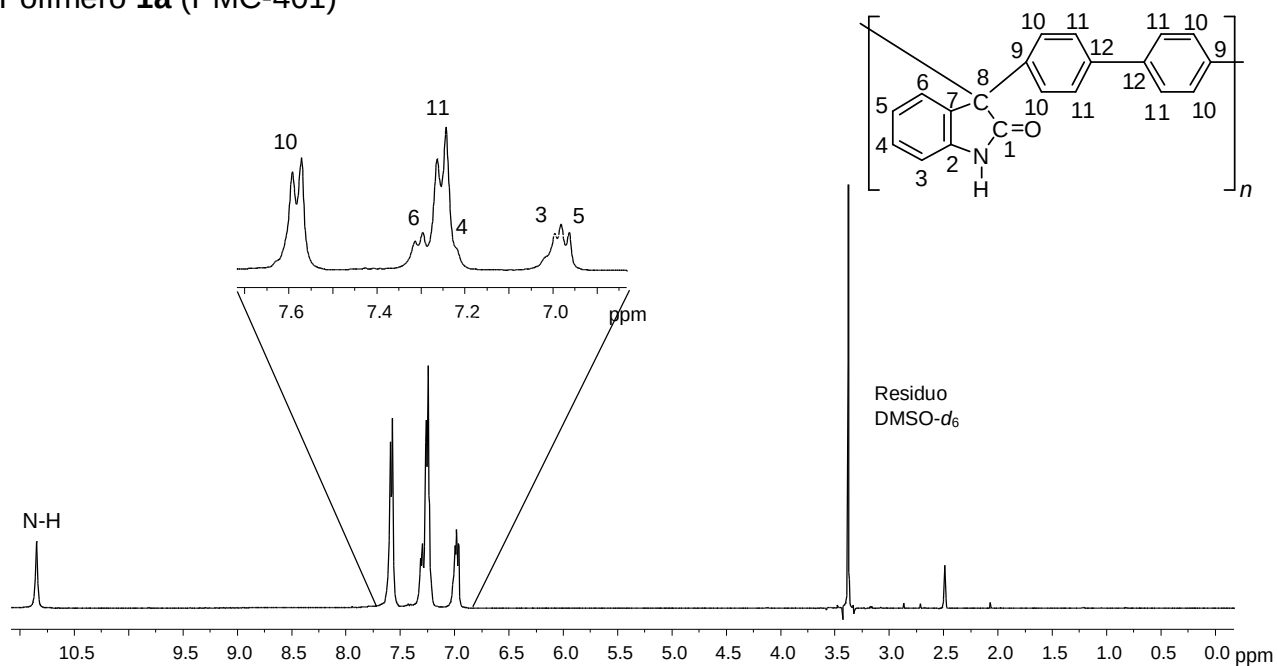


M-8 (PMC-366)

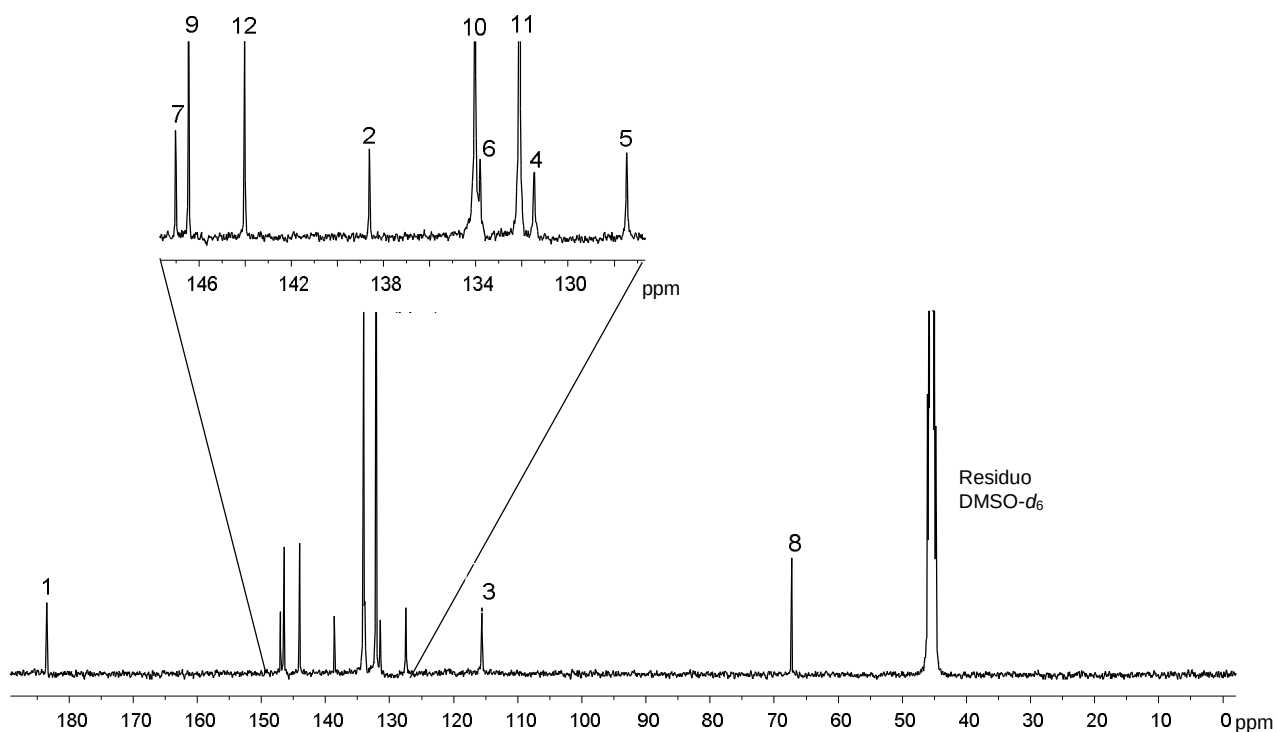


Apéndice D-1: Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C para polímeros obtenidos de la reacción de isatina con diferentes hidrocarburos aromáticos

Polímero **1a** (PMC-401)

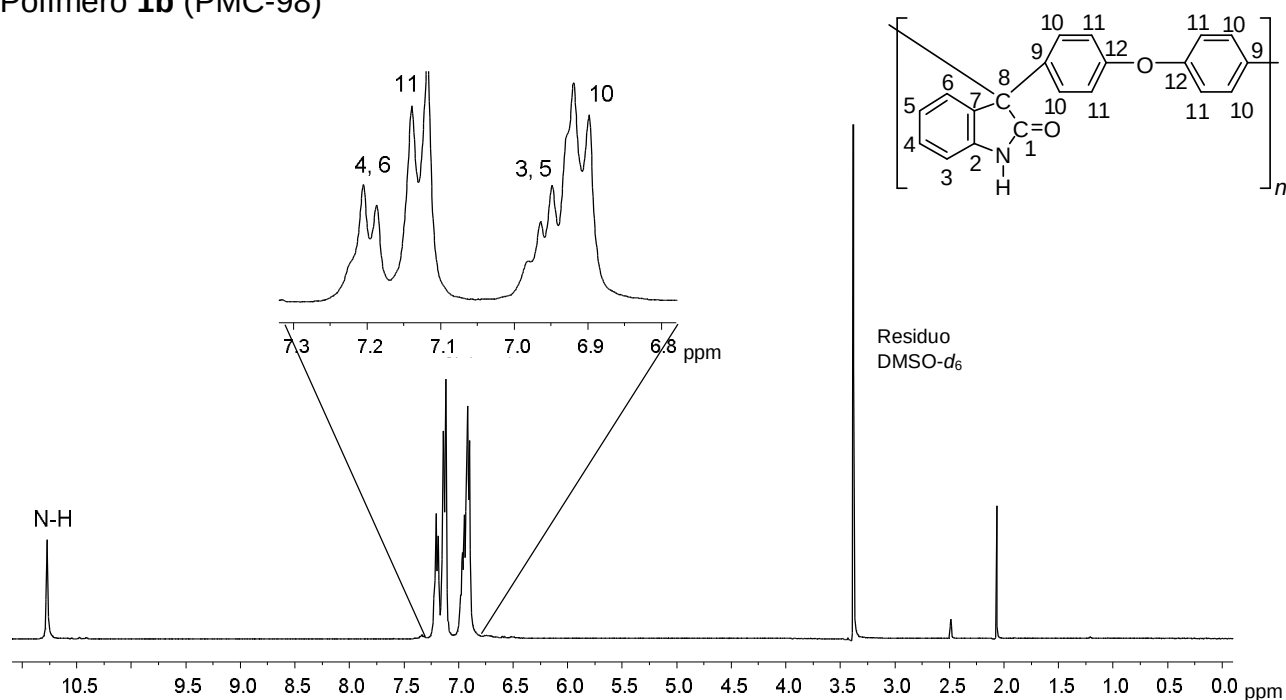


Espectro de RMN de ^1H del polímero **1a** en DMSO- d_6 .

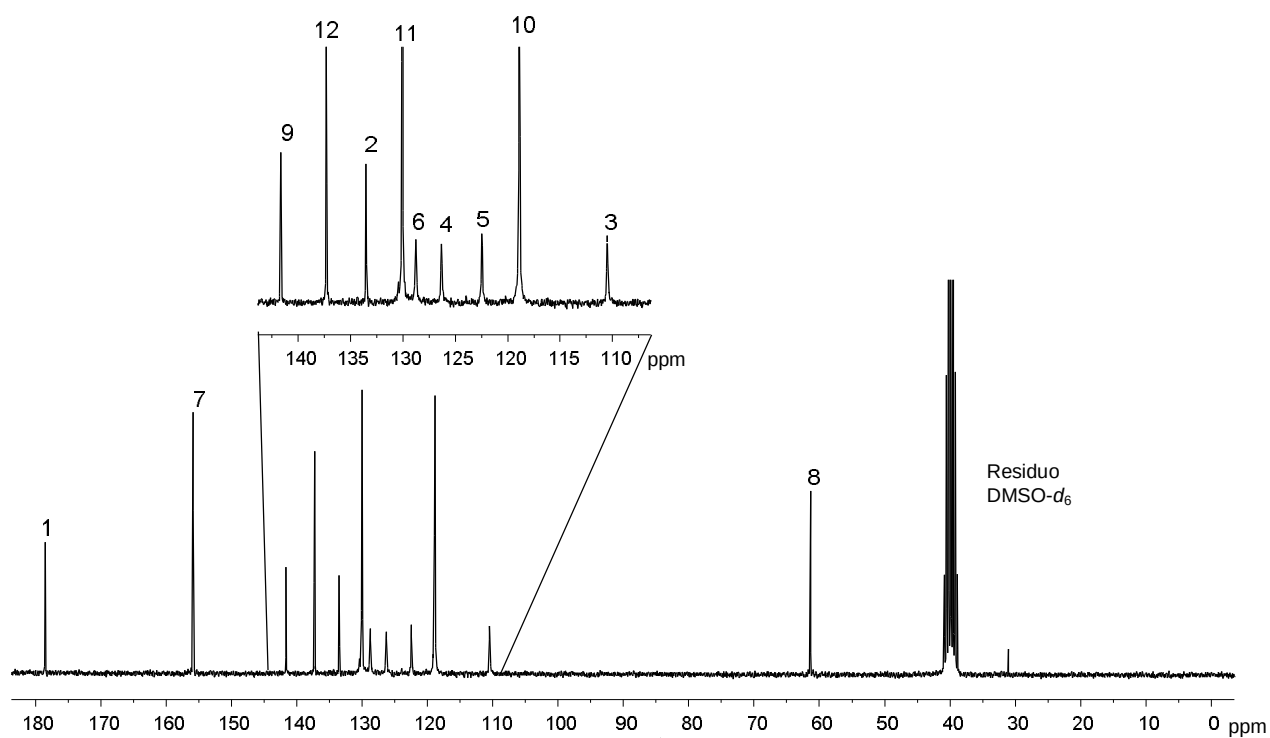


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1a** en DMSO- d_6 .

Polímero **1b** (PMC-98)

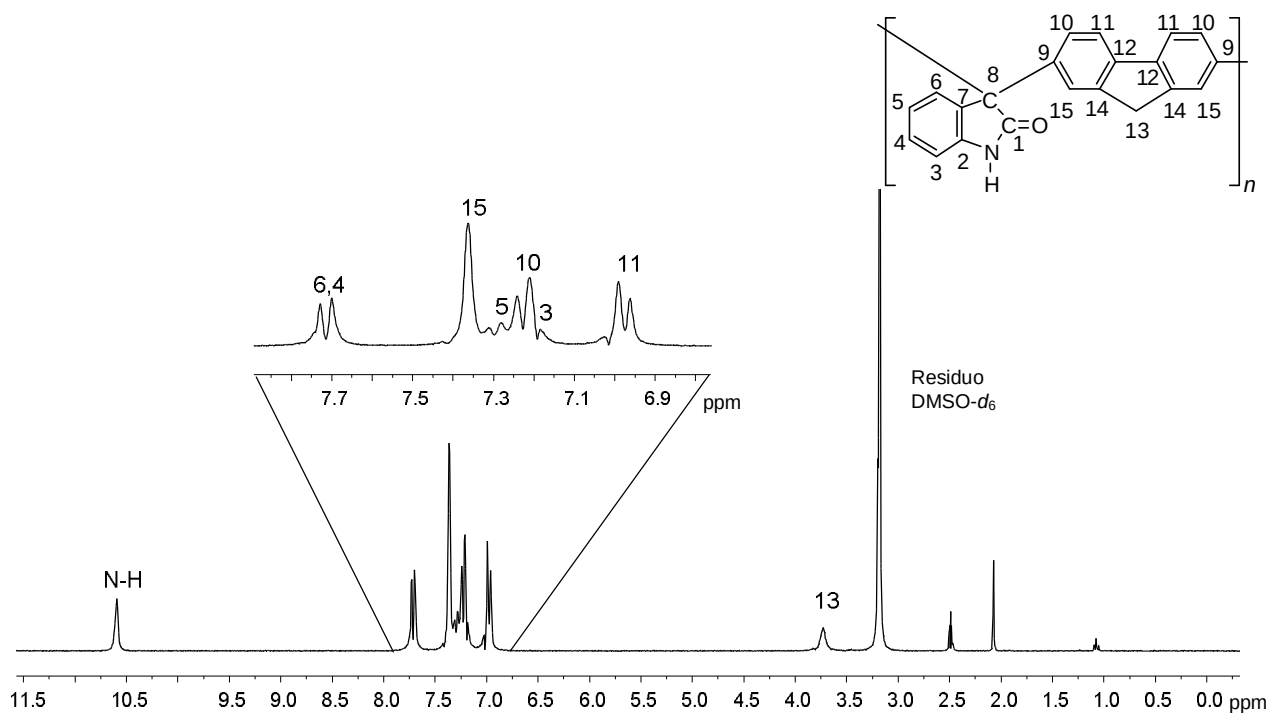


Espectro de RMN de ^1H del polímero **1b** en DMSO- d_6 .

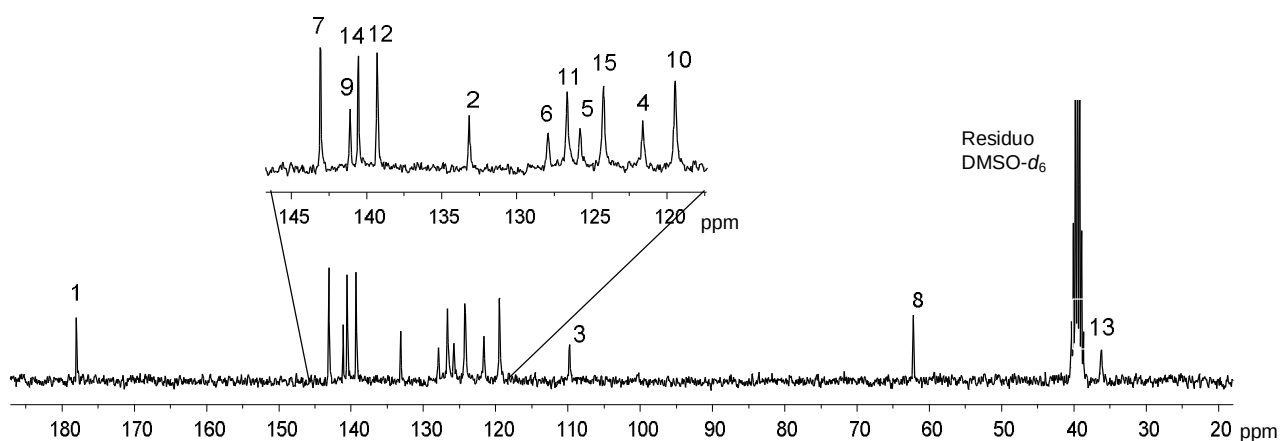


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1b** en DMSO- d_6 .

Polímero **1c** (PMC-438)

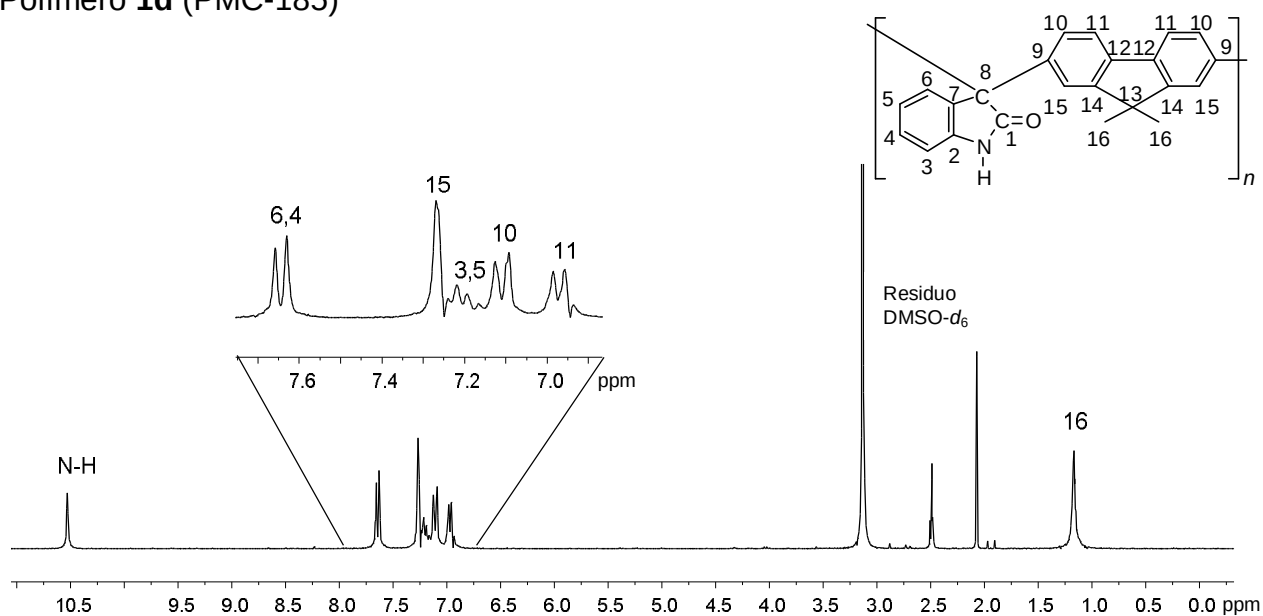


Espectro de RMN de ^1H del polímero **1c** en $\text{DMSO}-d_6$.

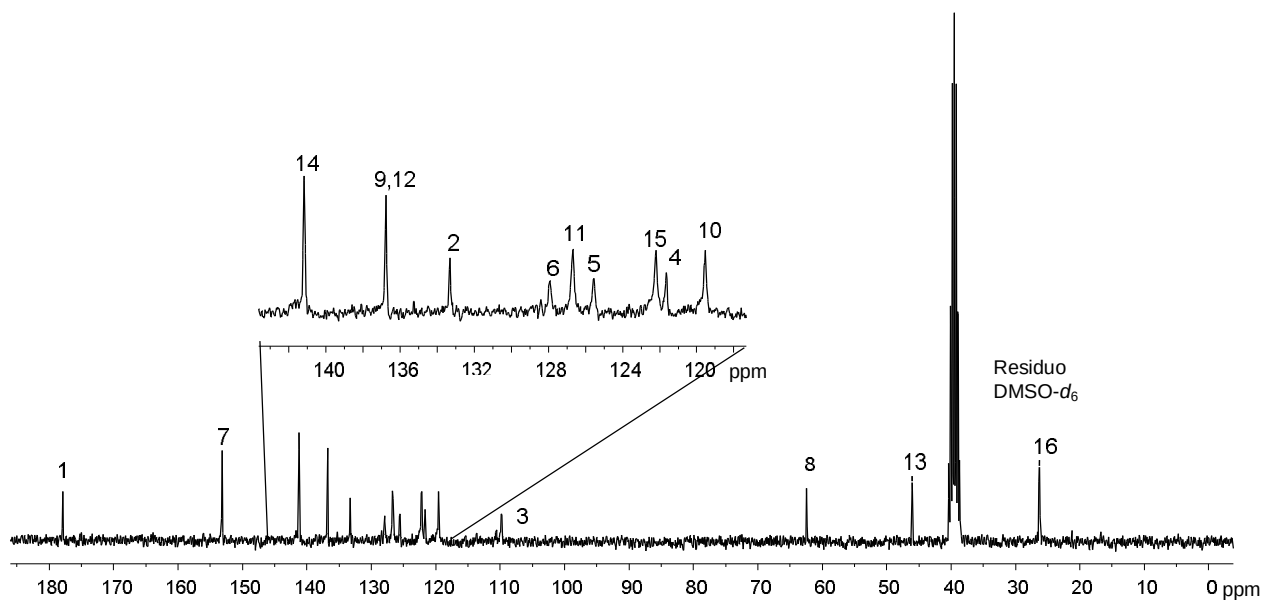


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1c** en $\text{DMSO}-d_6$.

Polímero **1d** (PMC-185)

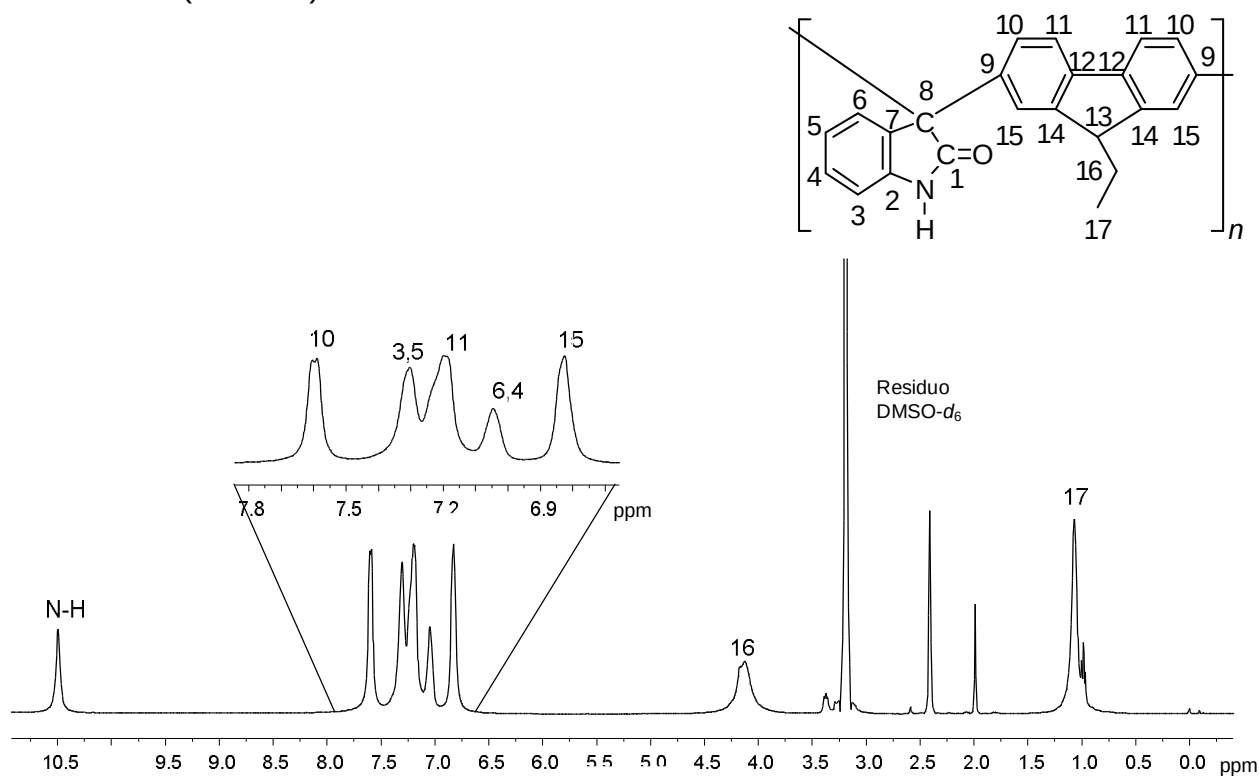


Espectro de RMN de ^1H del polímero **1d** en $\text{DMSO}-d_6$.

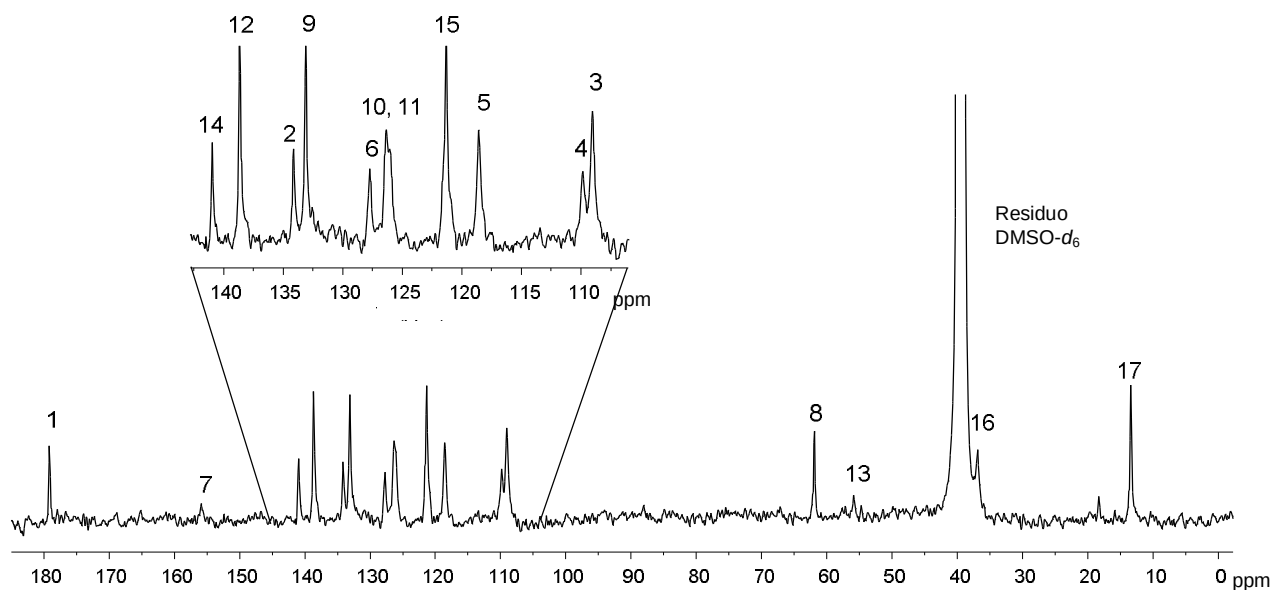


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1d** en $\text{DMSO}-d_6$.

Polímero **1e** (PMC-47)

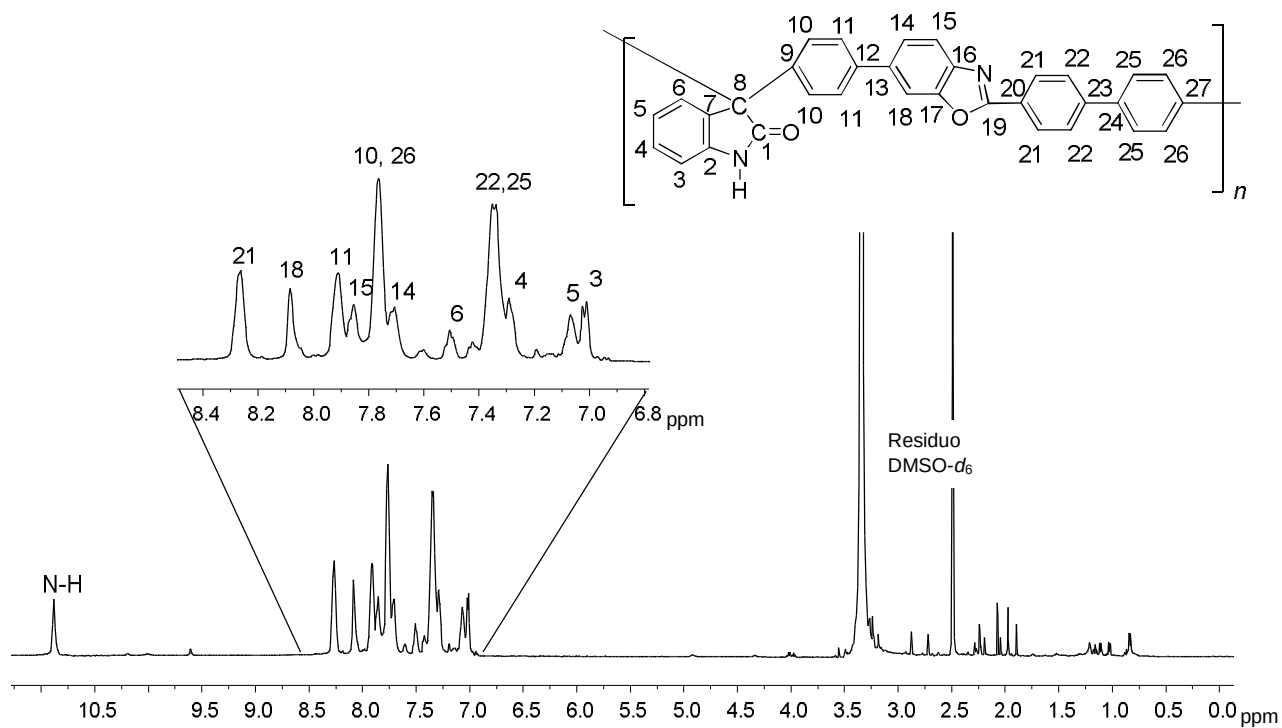


Espectro de RMN de ^1H del polímero **1e** en $\text{DMSO}-d_6$.

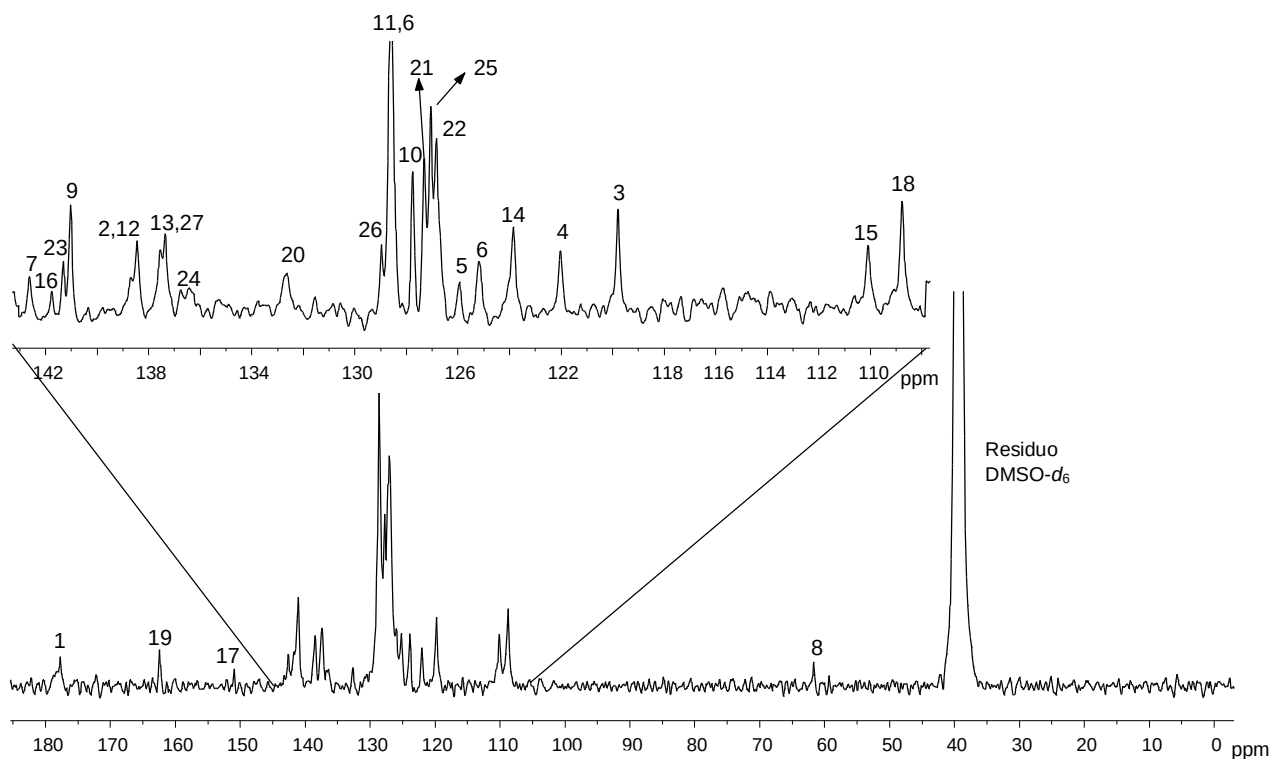


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1d** en $\text{DMSO}-d_6$.

Polímero **1g** (PMC-39)

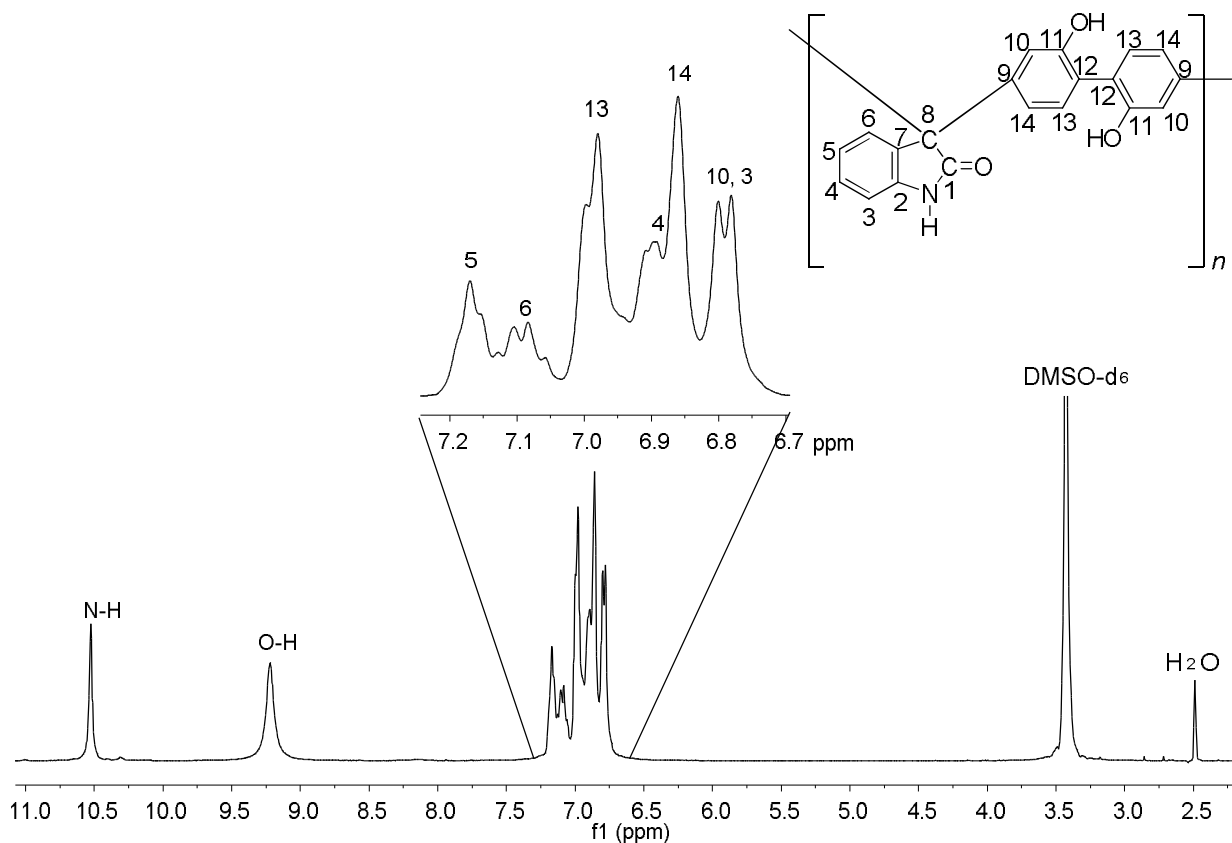


Espectro de RMN de ^1H del polímero **1g** en $\text{DMSO}-d_6$.

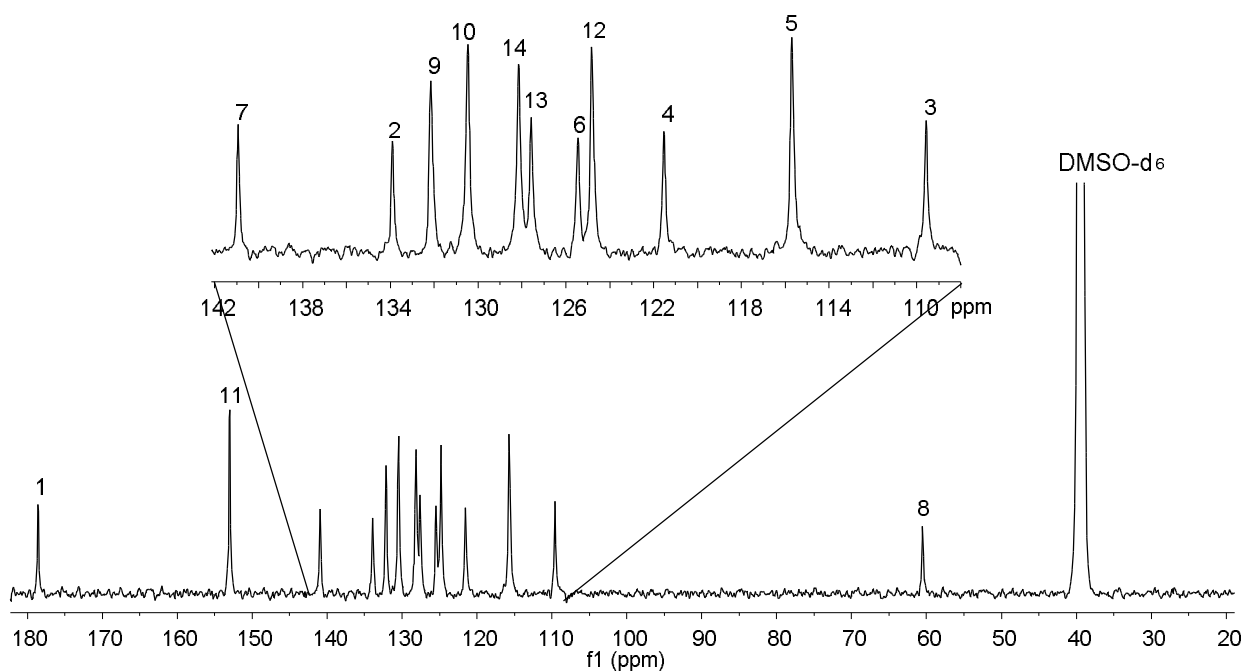


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1g** en $\text{DMSO}-d_6$.

Polímero **1h** (PMC-224)

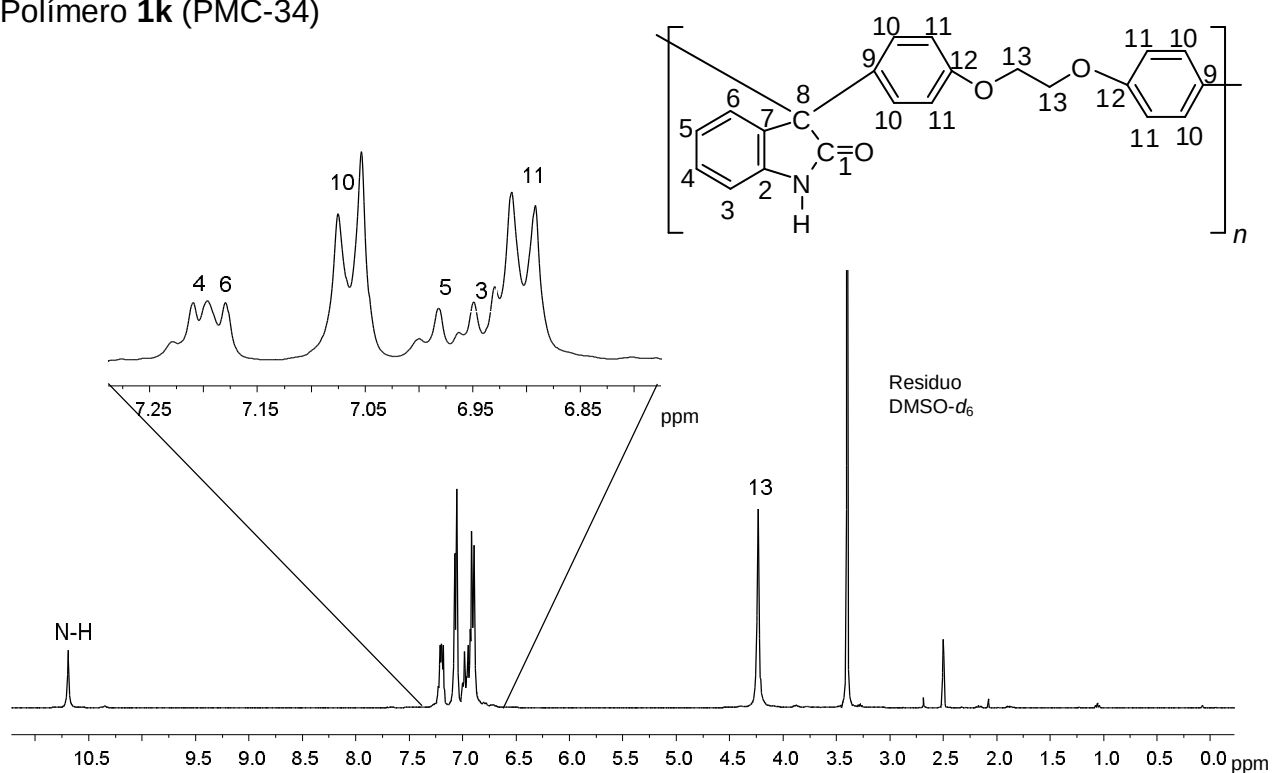


Espectro de RMN de ^1H del polímero **1h** en $\text{DMSO}-d_6$.

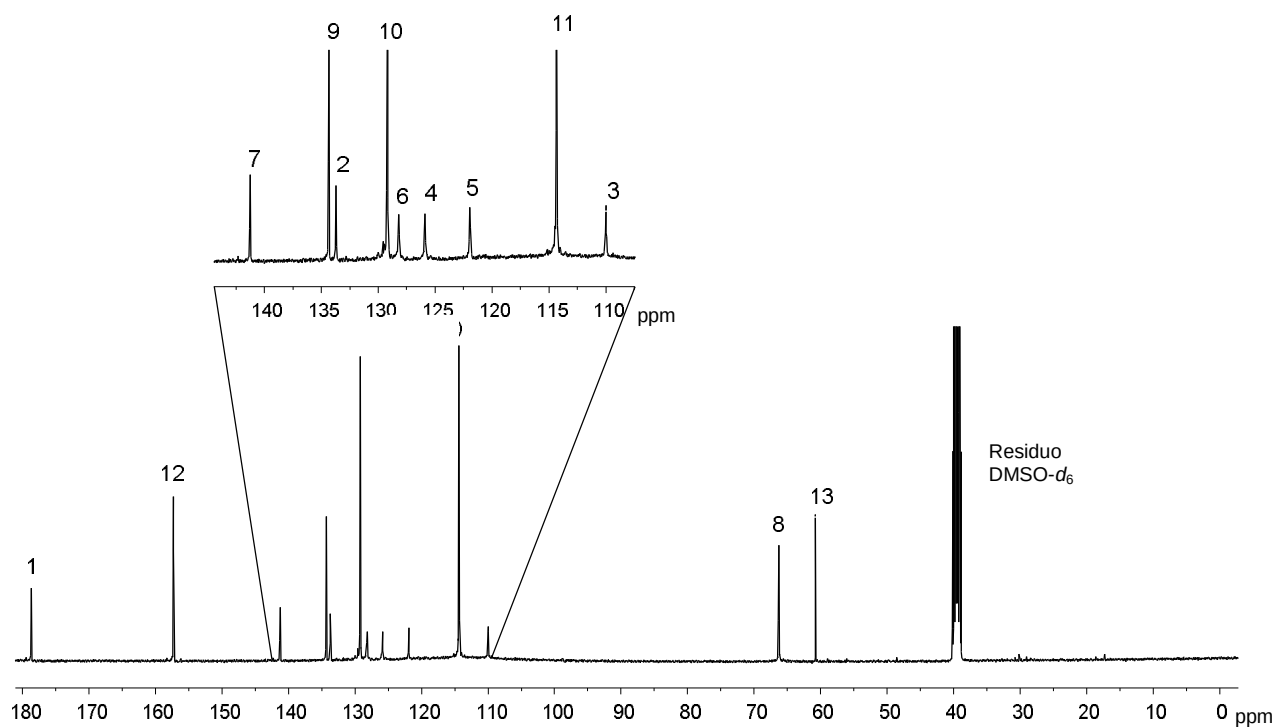


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1h** en $\text{DMSO}-d_6$.

Polímero **1k** (PMC-34)

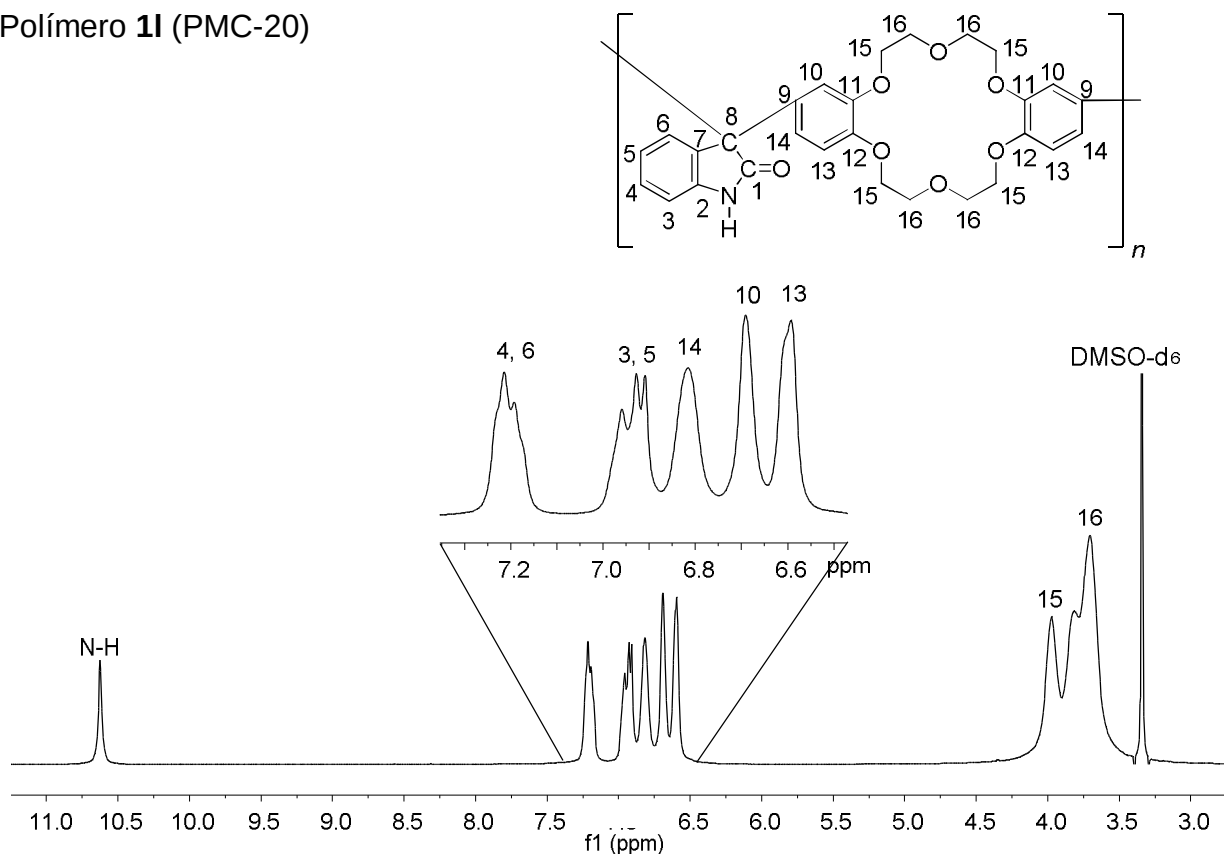


Espectro de RMN de ^1H del polímero **1k** en $\text{DMSO}-d_6$.

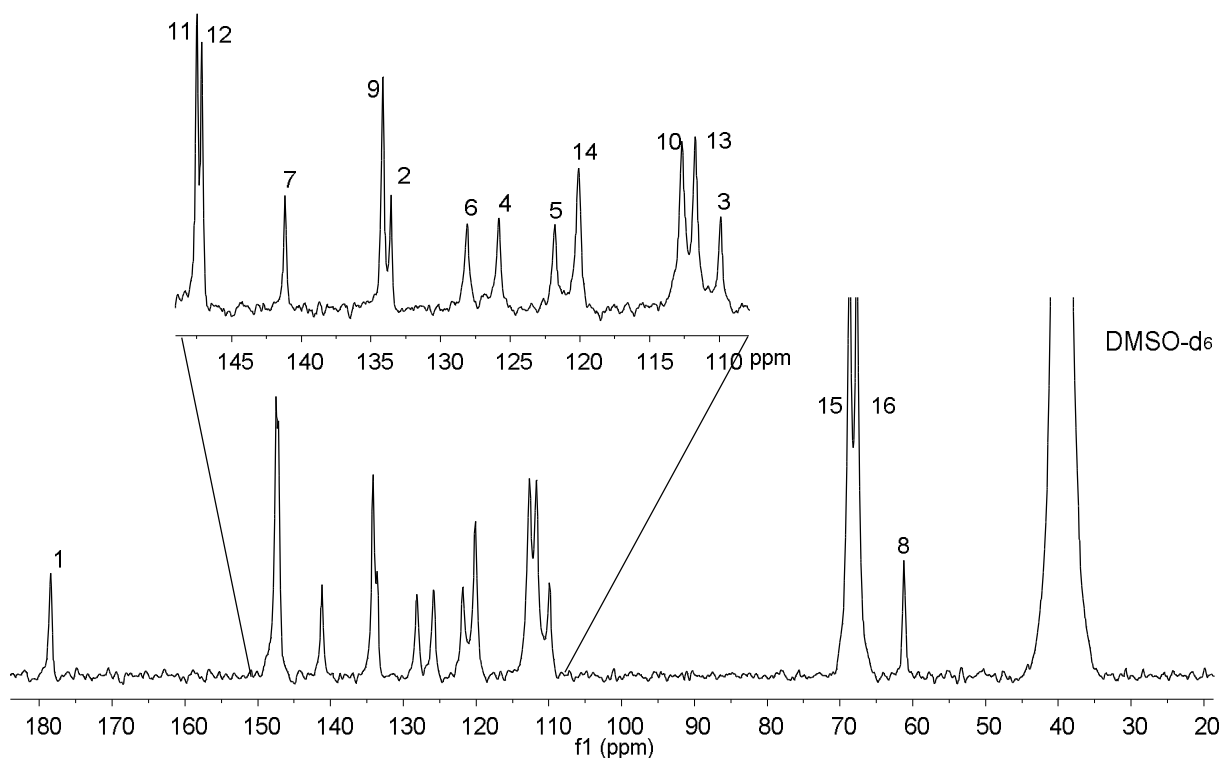


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1k** en $\text{DMSO}-d_6$.

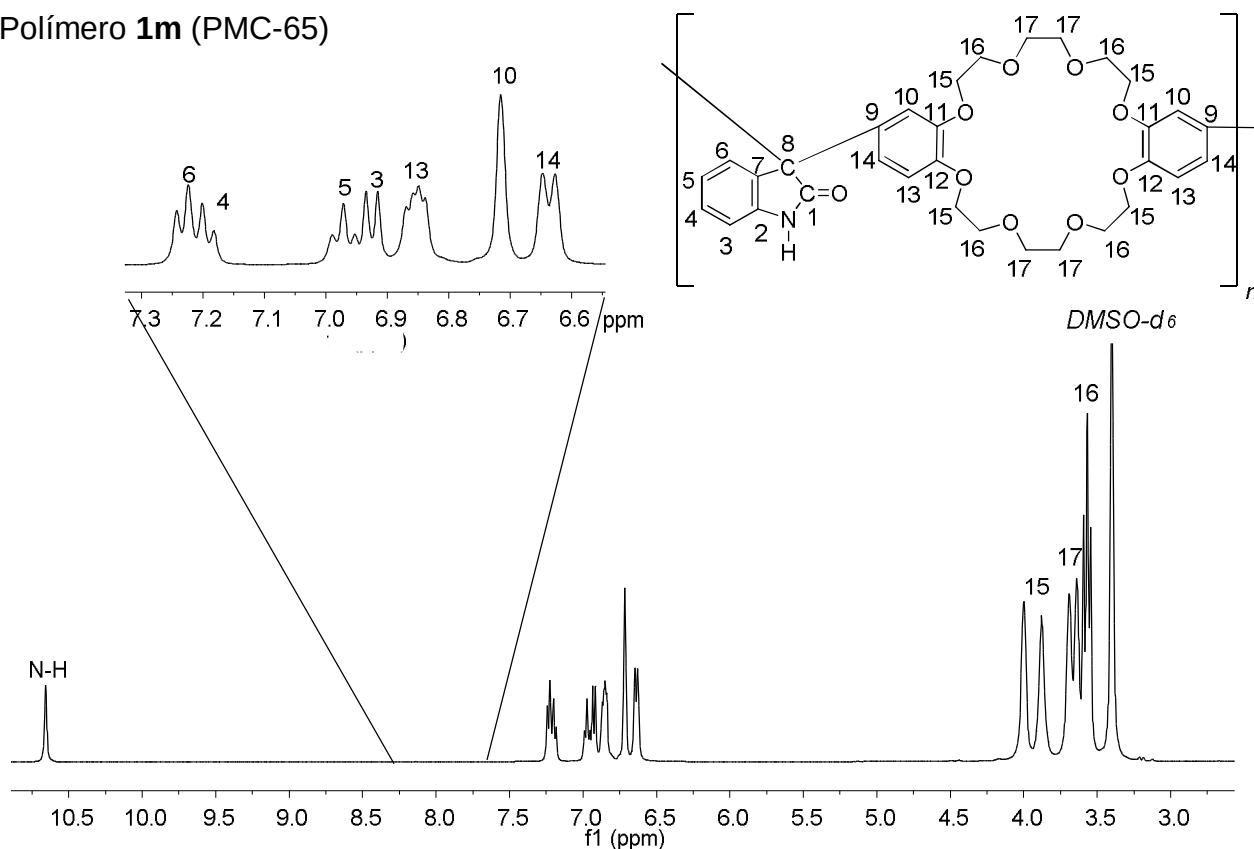
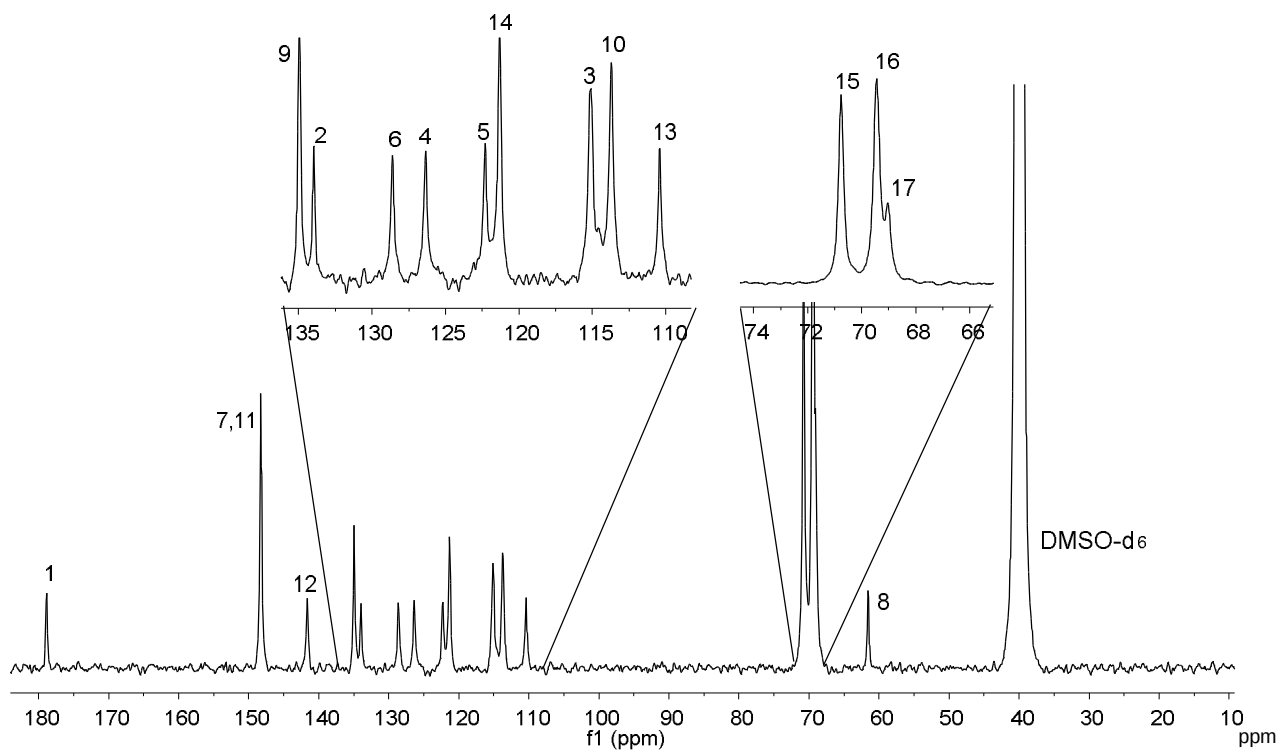
Polímero **1l** (PMC-20)



Espectro de RMN de ^1H del polímero **1m** en $\text{DMSO}-d_6$.

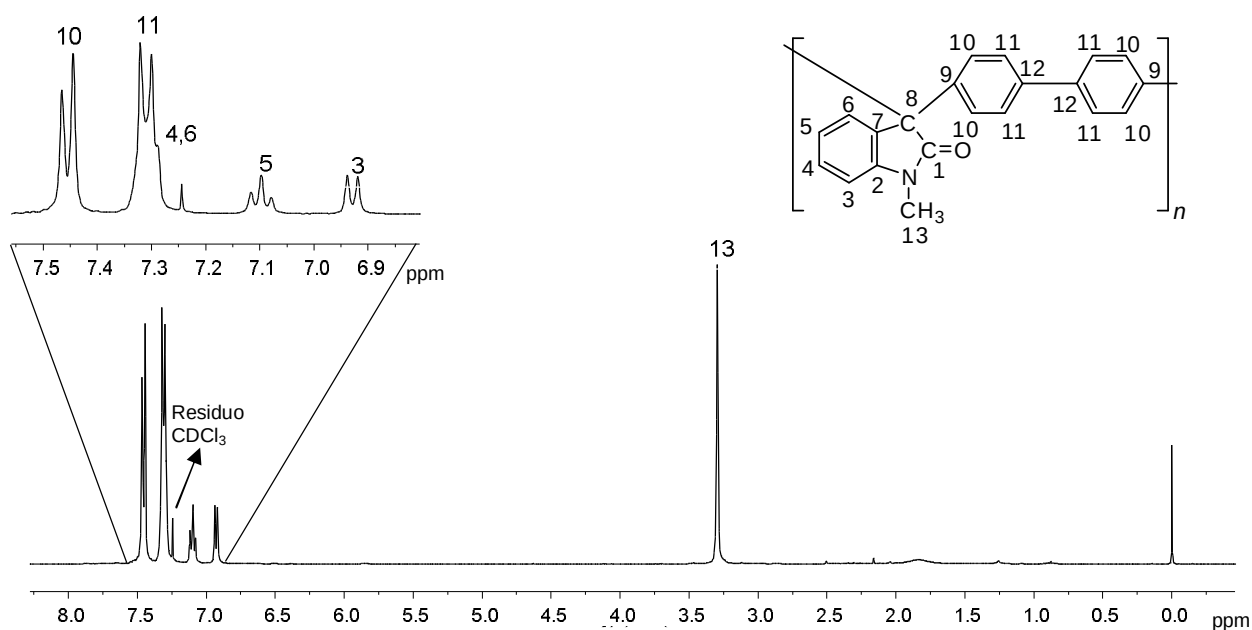


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1m** en $\text{DMSO}-d_6$.

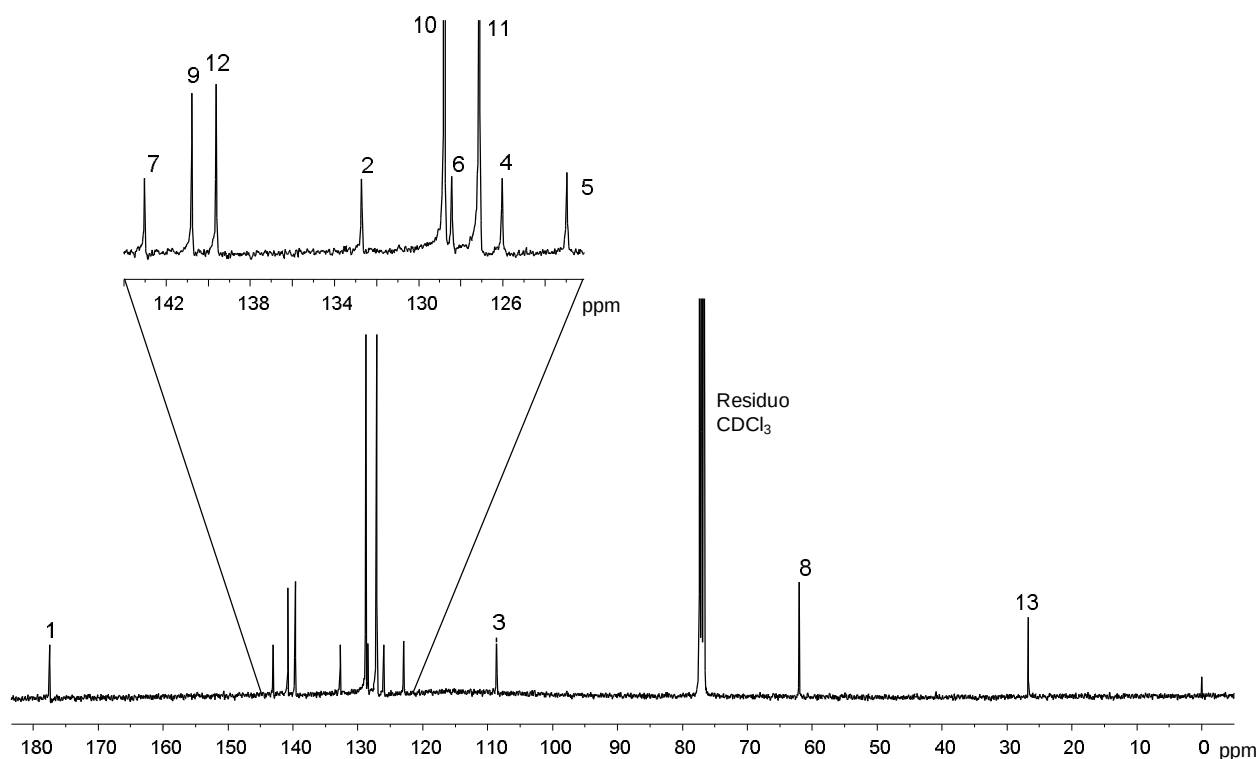
Polímero **1m** (PMC-65)

 Espectro de RMN de ^1H del polímero **1n** en $\text{DMSO}-d_6$.

 Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1n** en $\text{DMSO}-d_6$.

Apéndice D-2: Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C para polímeros obtenidos de la reacción de *N*-metilisatina con diferentes hidrocarburos aromáticos

Polímero 2a (PMC-114)

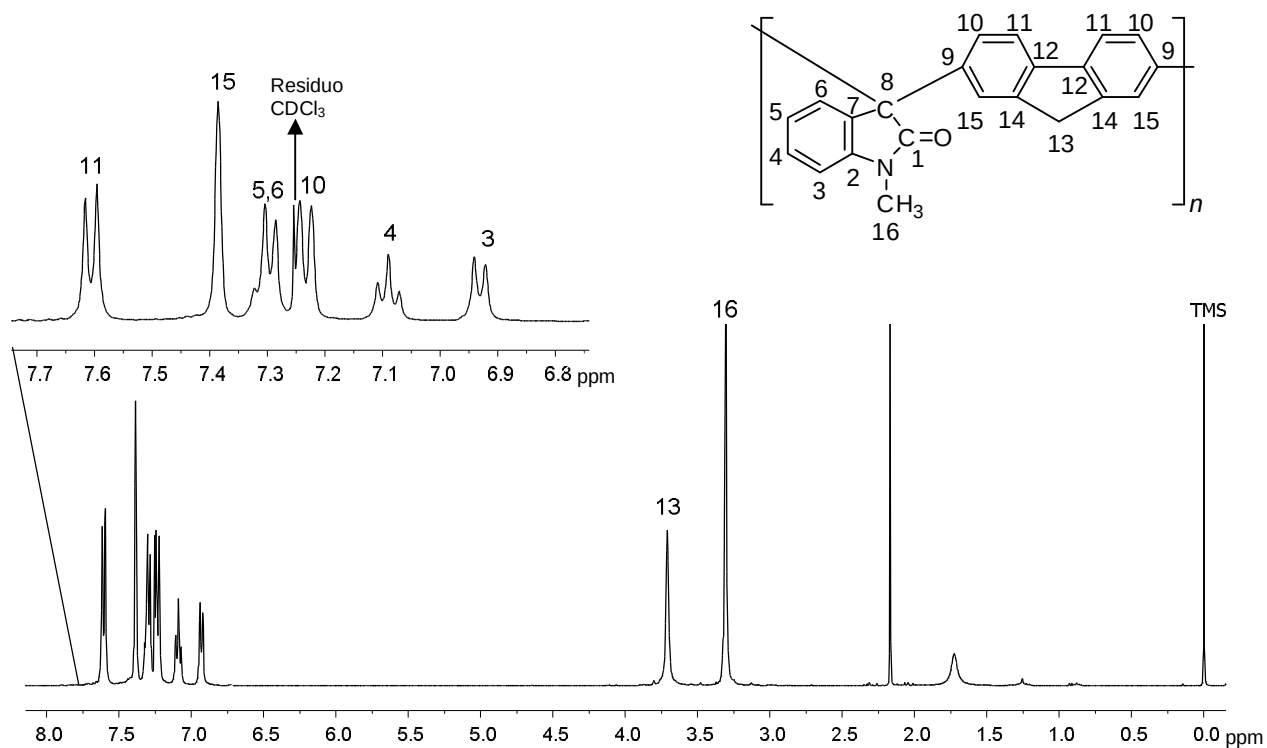


Espectro de RMN de ^1H del polímero 2a en CDCl_3 .

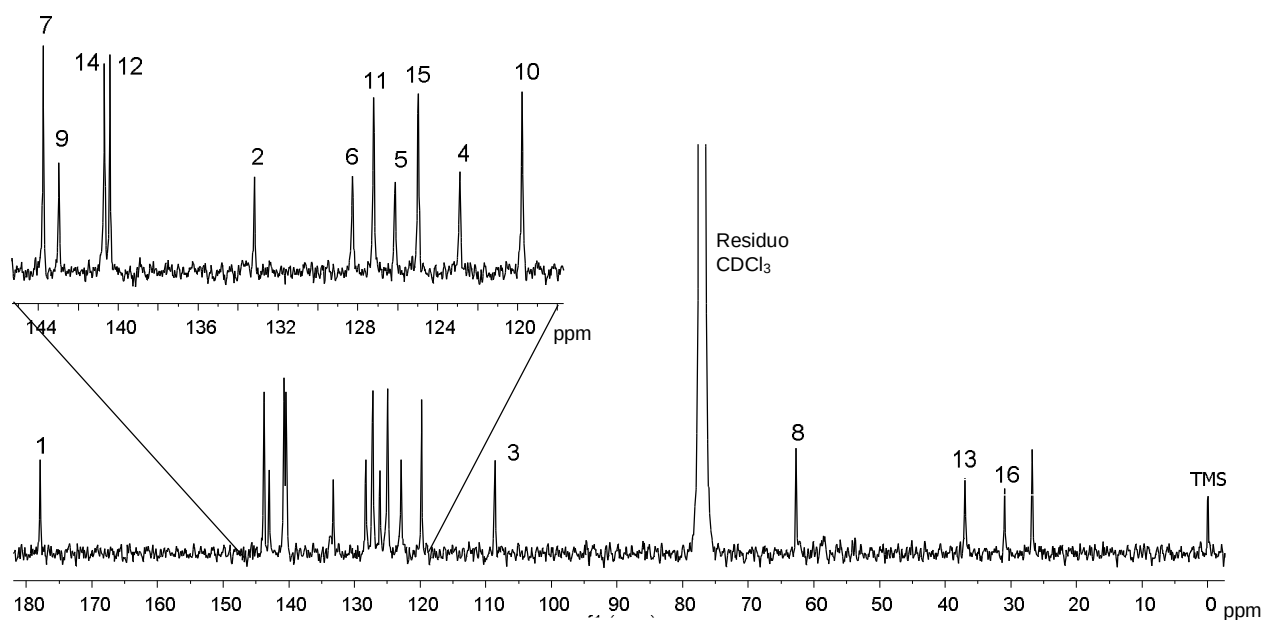


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 2a en CDCl_3 .

Polímero **2c** (PMC-116)

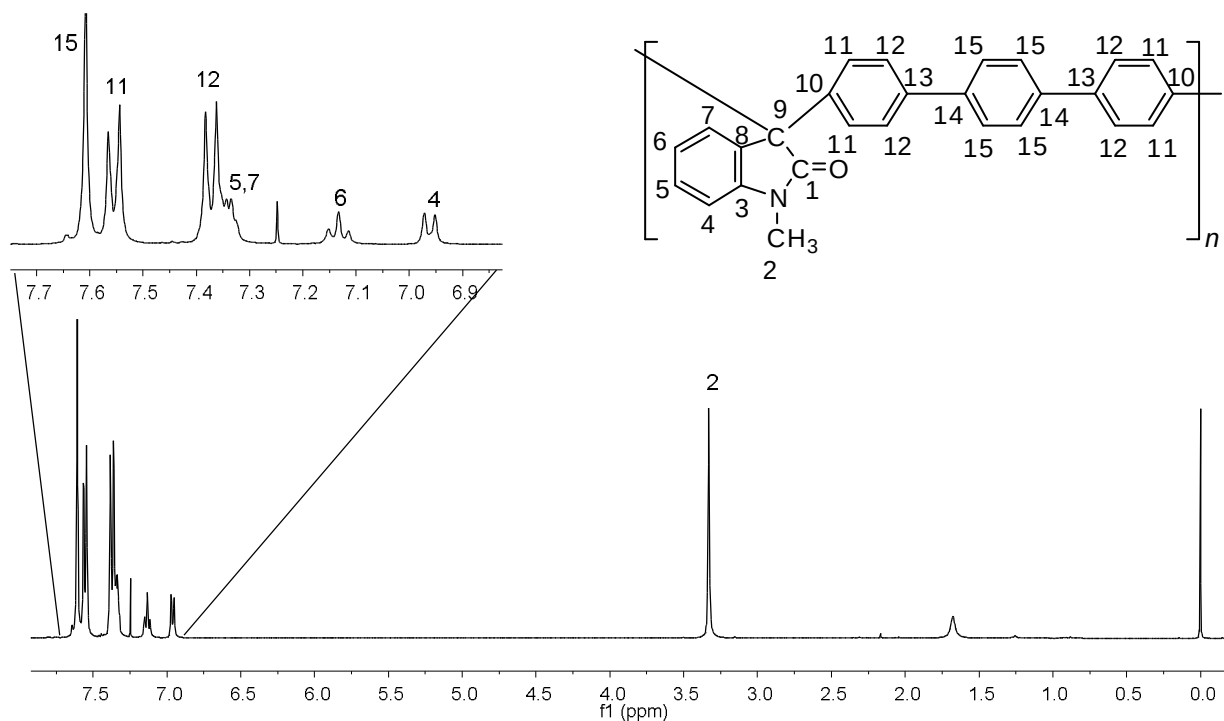


Espectro de RMN de ^1H del polímero **2c** en CDCl_3 .

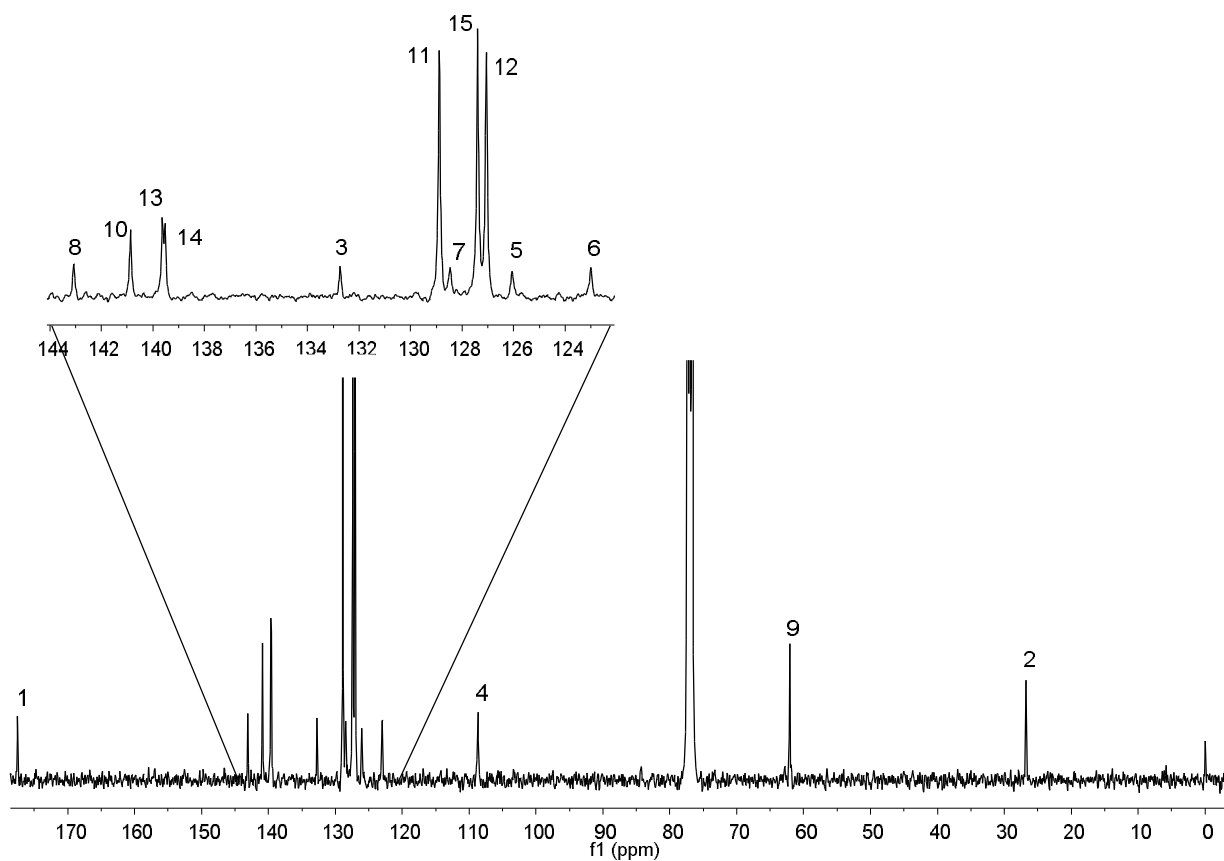


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **2c** en CDCl_3 .

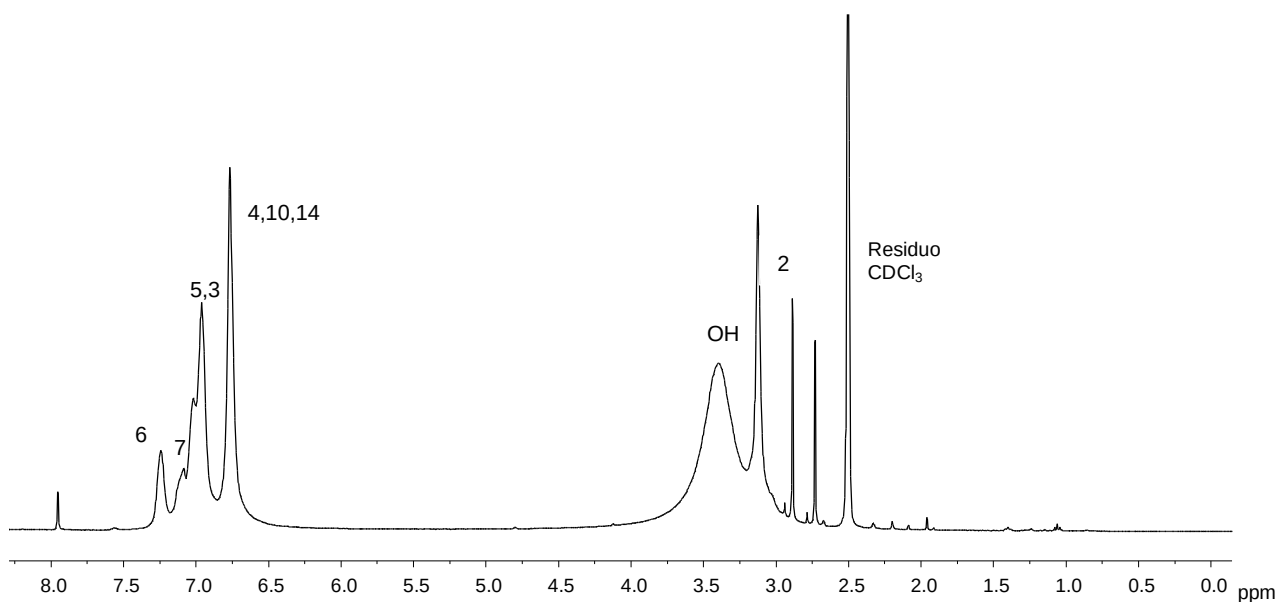
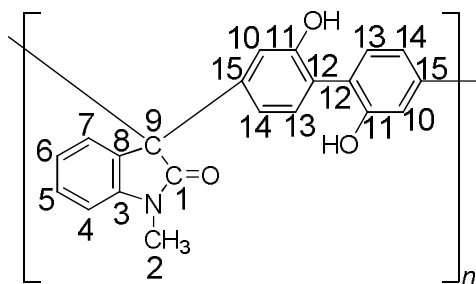
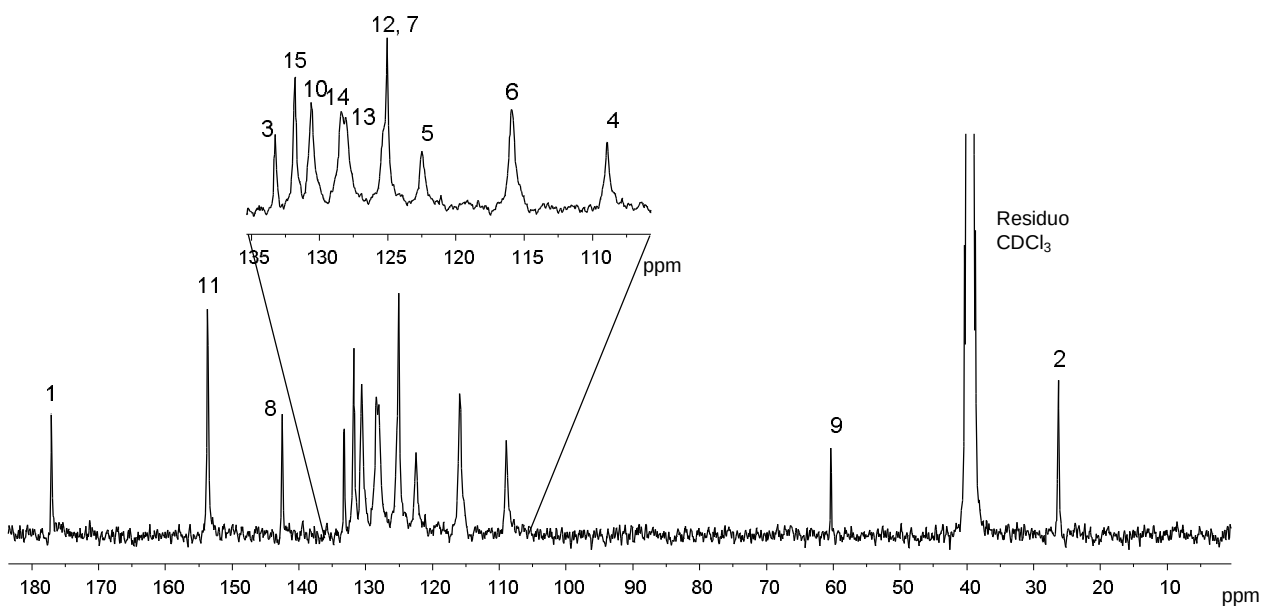
Polímero **2f** (PMC-115)



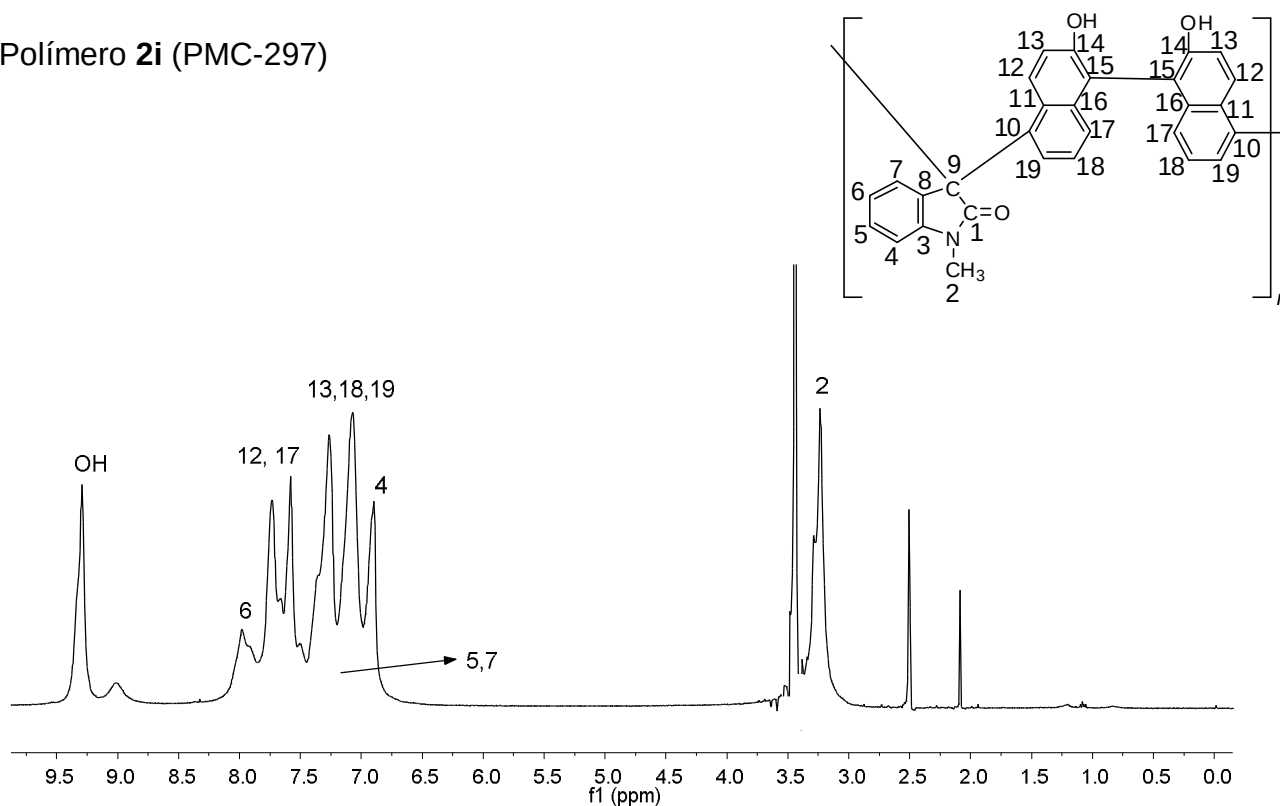
Espectro de RMN de ^1H del polímero **2f** en CDCl_3 .



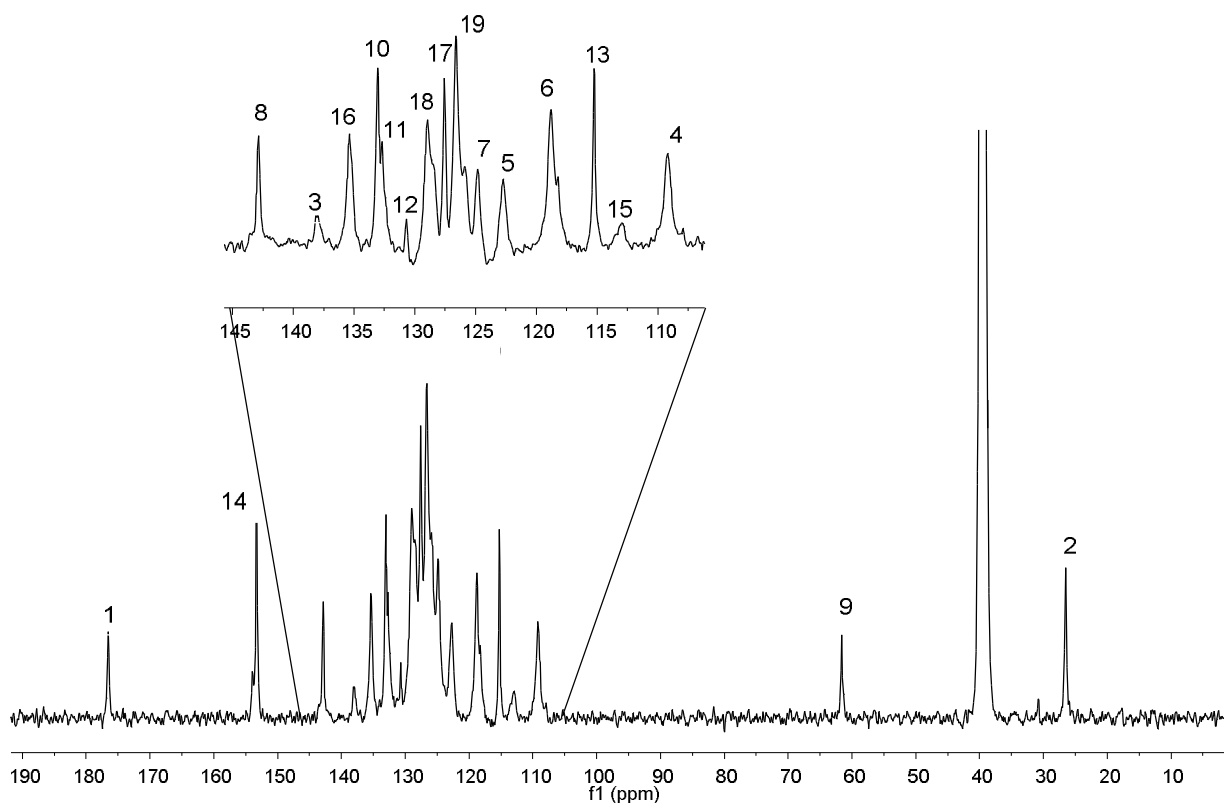
Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **2f** en CDCl_3 .

Polímero **2h** (PMC-221)

 Espectro de RMN de ^1H del polímero **2h** en CDCl_3 .

 Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **2h** en CDCl_3 .

Polímero **2i** (PMC-297)

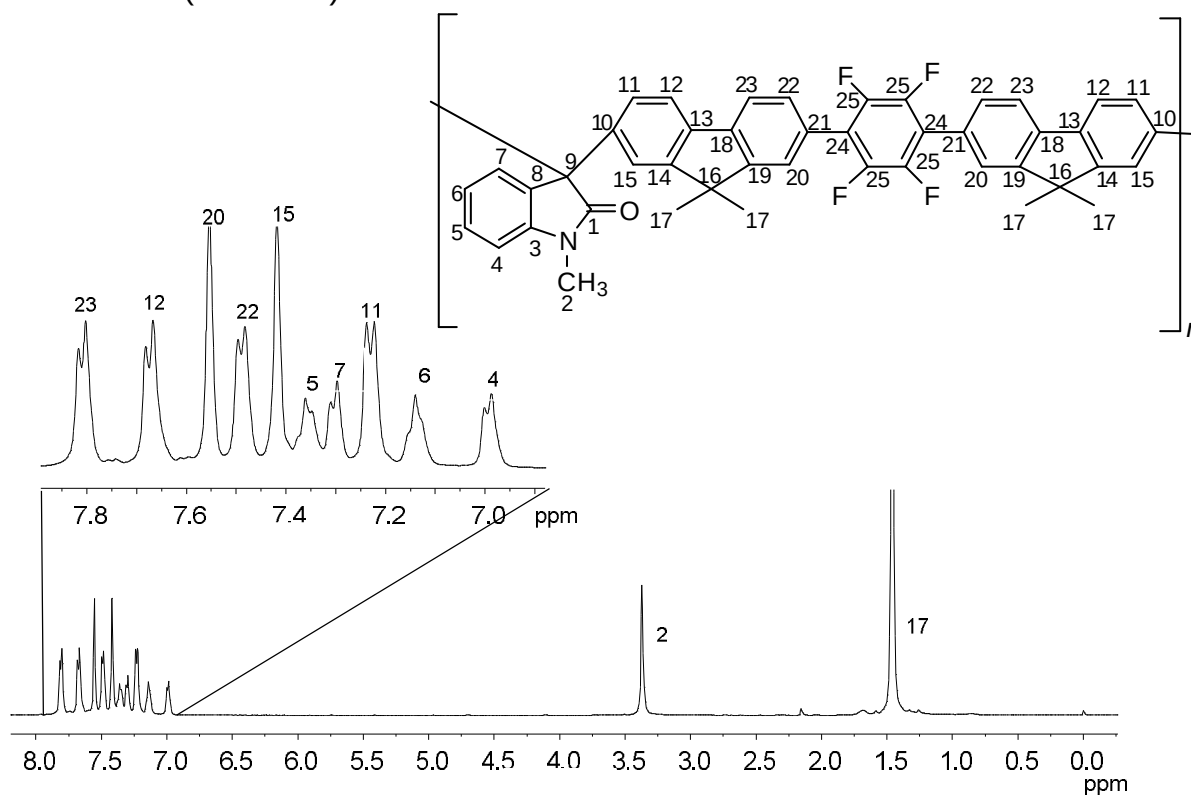


Espectro de RMN de ¹H del polímero **2i** en CDCl₃.

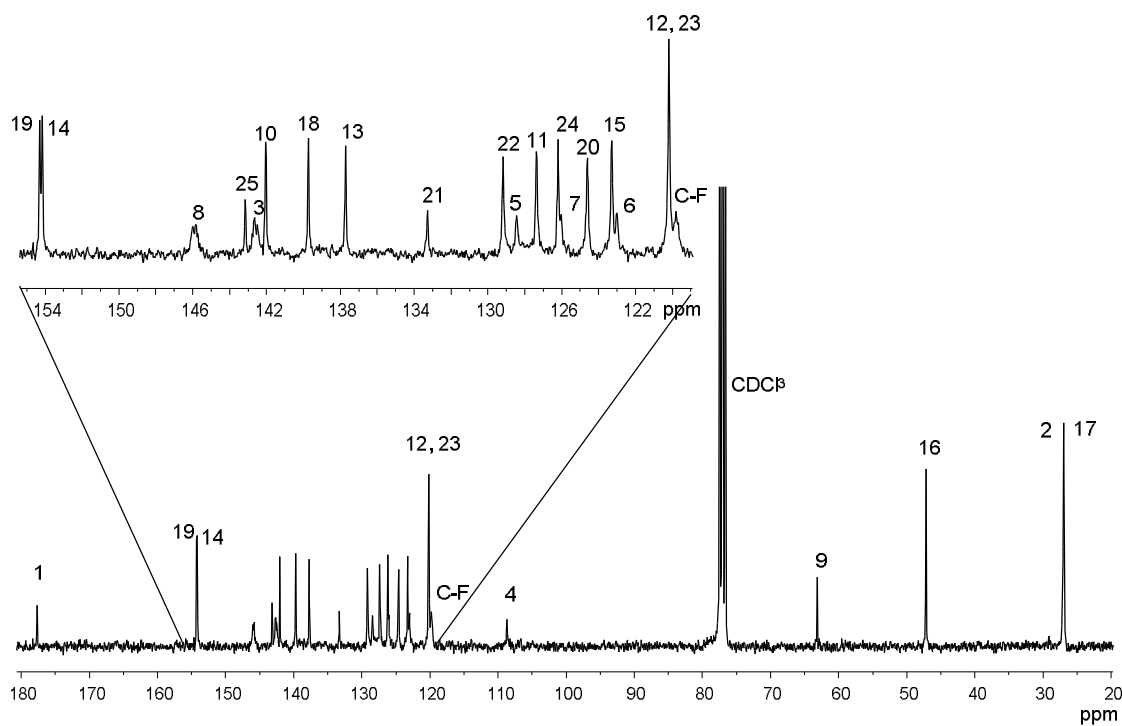


Espectro de RMN de ¹³C del polímero **2i** en CDCl₃.

Polímero **2o** (PMC-232)



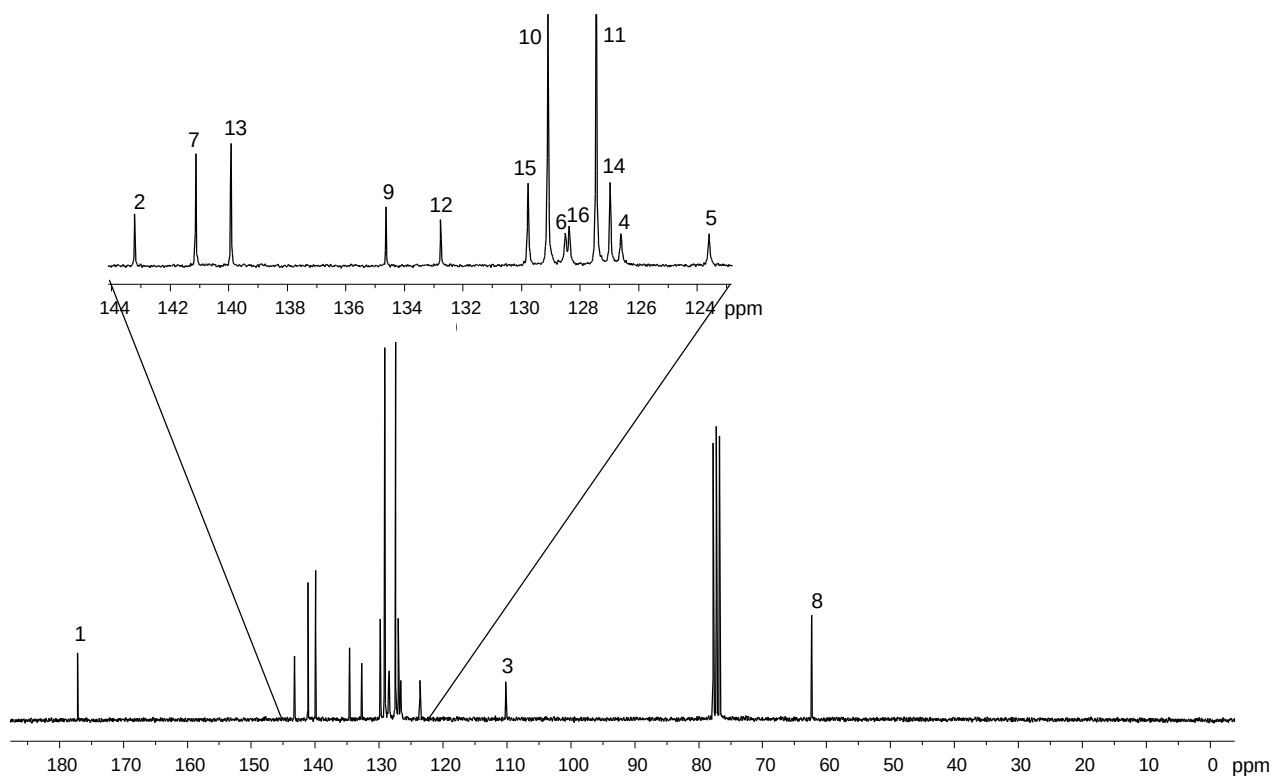
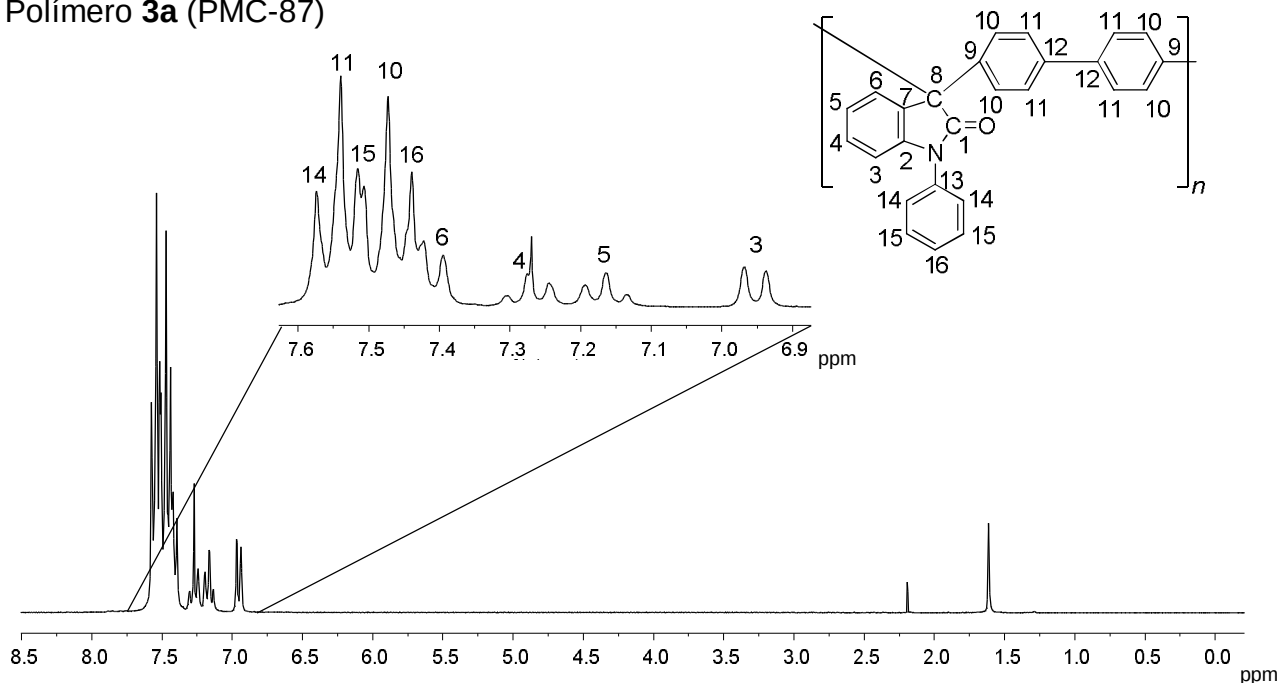
Espectro de RMN de ^1H del polímero **2o** en CDCl_3 .



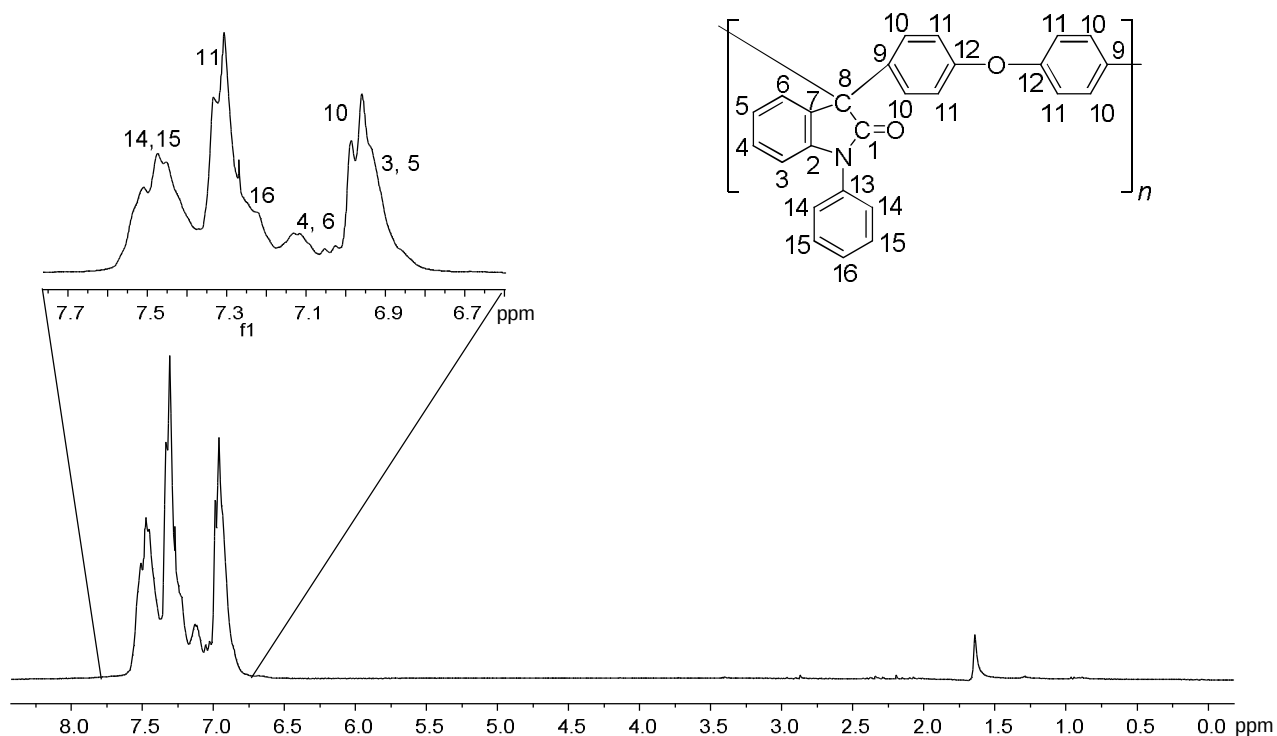
Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **2o** en CDCl_3 .

Apéndice D-3: Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C para polímeros obtenidos de la reacción de *N*-fenilisatina con diferentes hidrocarburos aromáticos

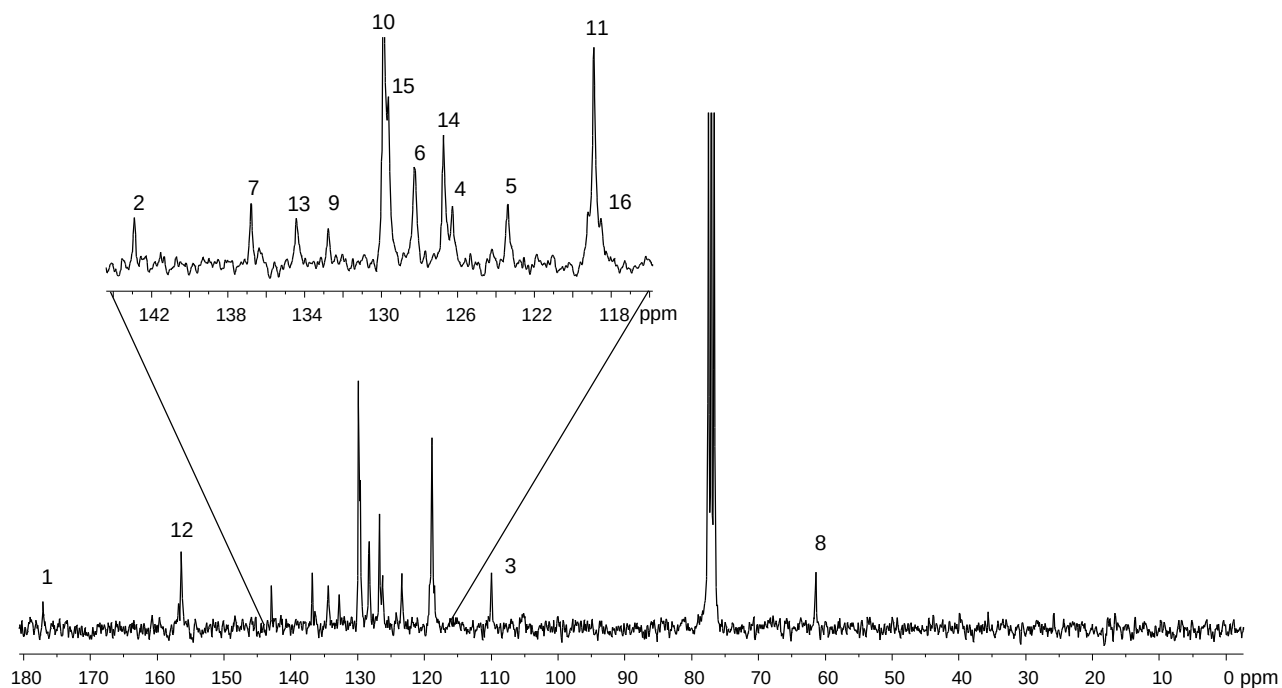
Polímero **3a** (PMC-87)



Polímero **3b** (PMC-99)

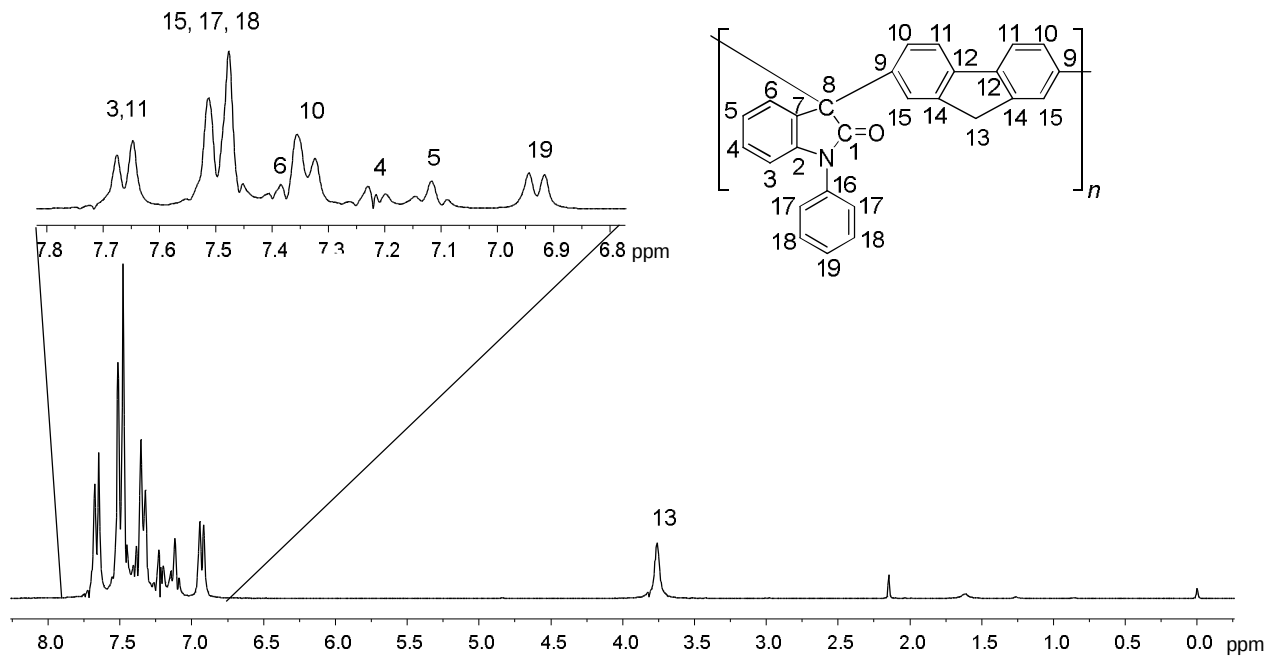


Espectro de RMN de ^1H del polímero **3b** en CDCl_3 .

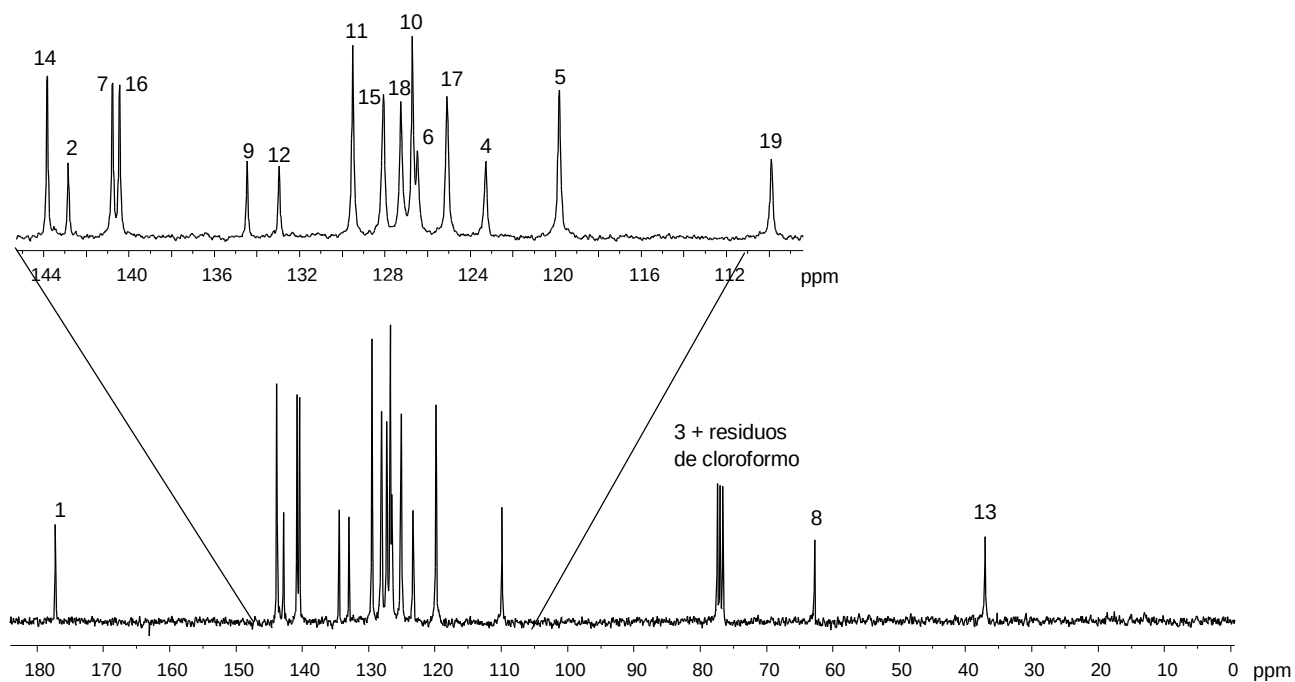


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **3b** en CDCl_3 .

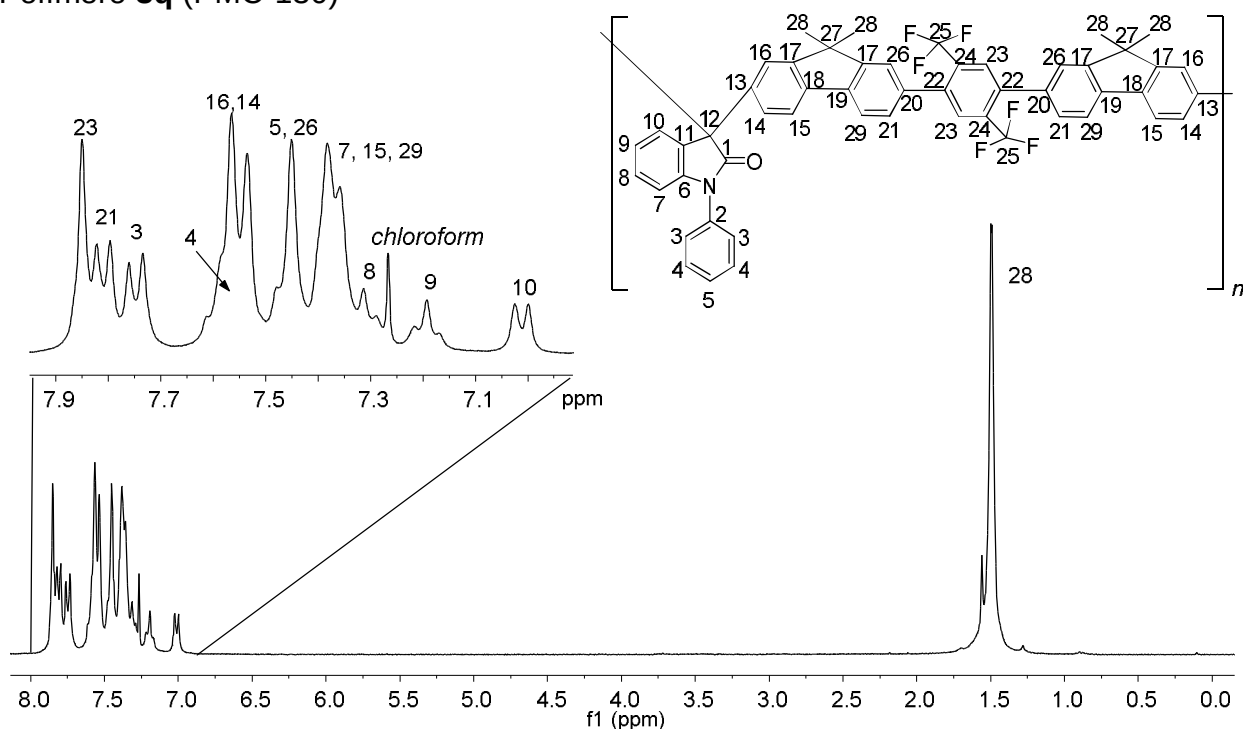
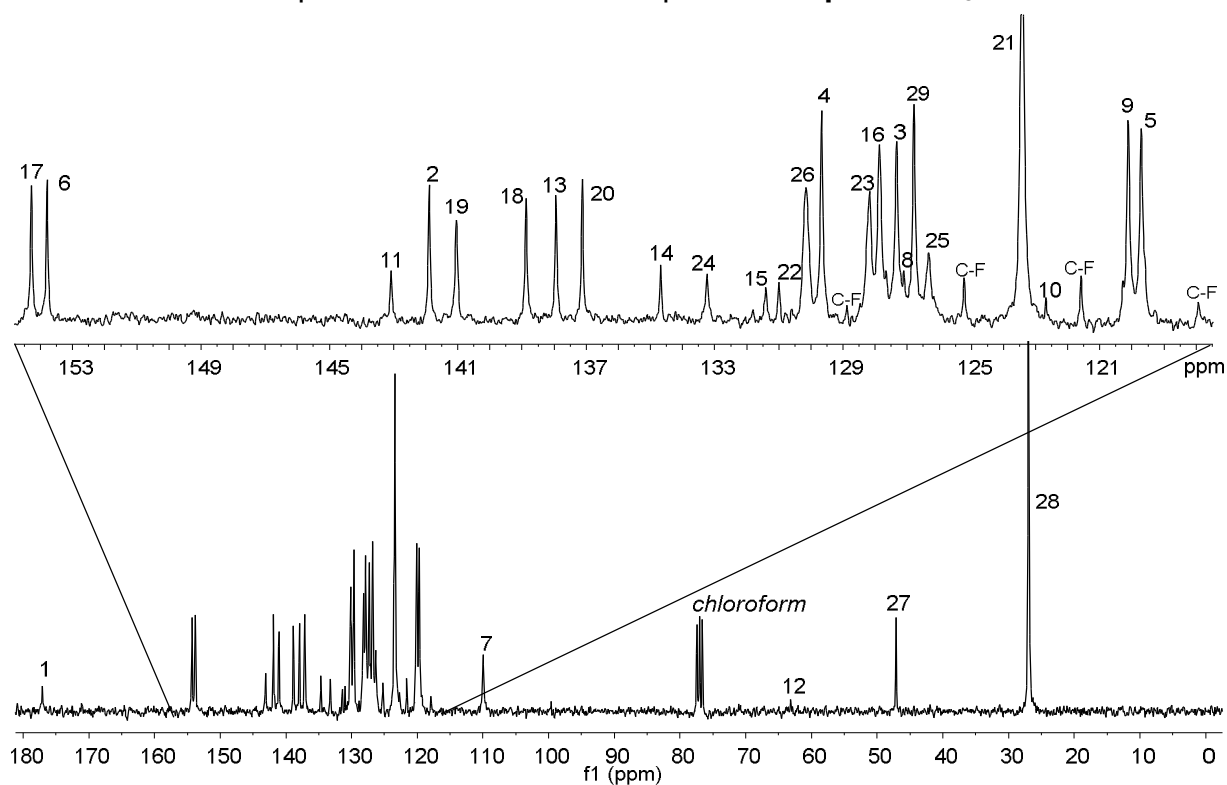
Polímero **3c** (PMC-207)



Espectro de RMN de ^1H del polímero **3c** en CDCl_3 .

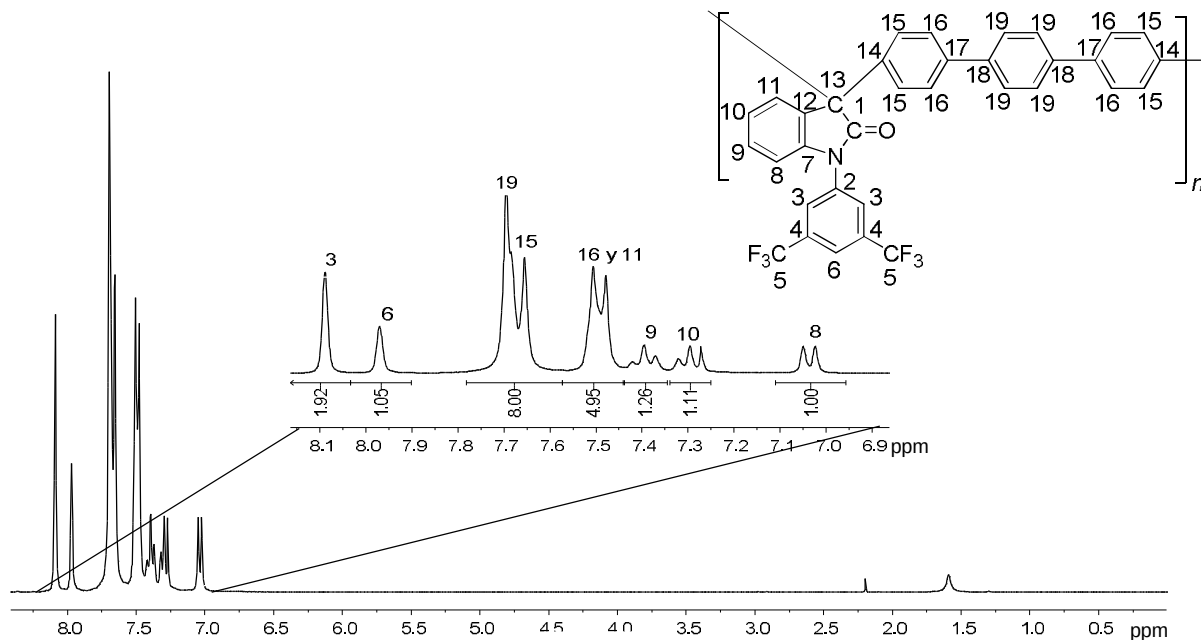


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **3c** en CDCl_3 .

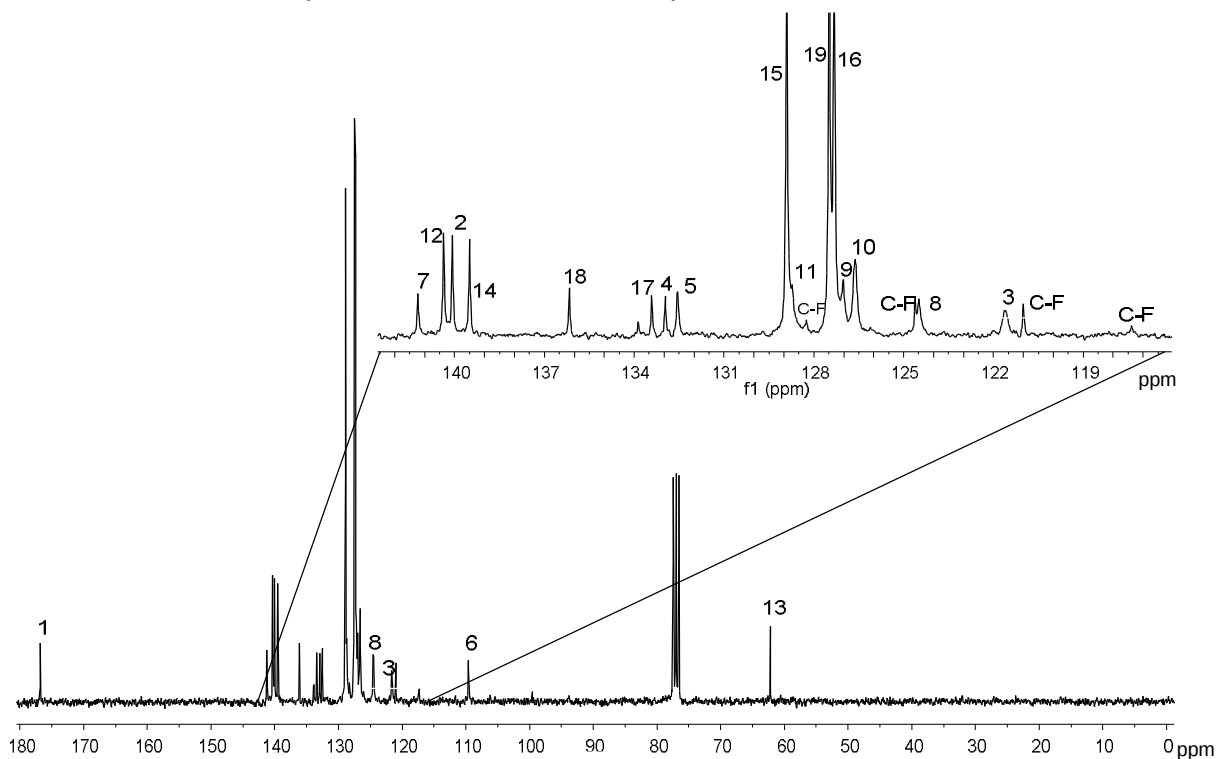
Polímero **3q** (PMC-130)

 Espectro de RMN de ¹H del polímero **3q** en CDCl₃.

 Espectro de RMN de ¹³C del polímero **3q** en CDCl₃.

Apéndice D-4: Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C para polímeros obtenidos de la reacción de fluoroisatinas con diferentes hidrocarburos aromáticos

Polímero **6f** (PMC-476)



Espectro de RMN de ^1H del polímero **6f** en CDCl_3 .



Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **6f** en CDCl_3 .

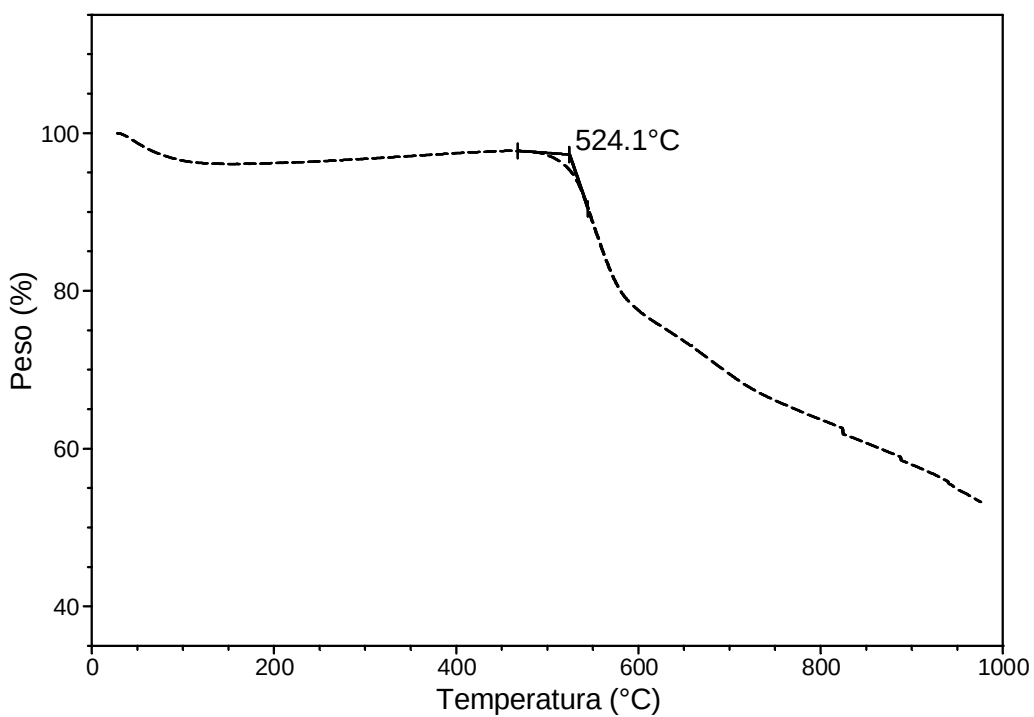
Apéndice E: Análisis térmicos

Apéndice E-1: Análisis térmicos polímeros obtenidos de la isatina con diferentes hidrocarburos aromáticos

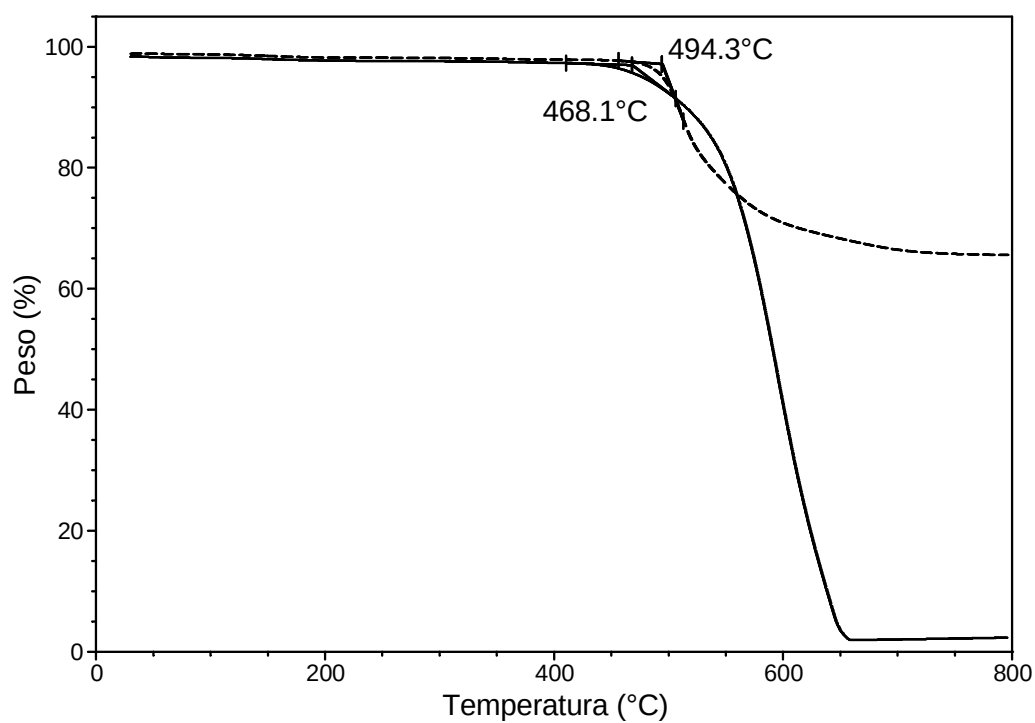
El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó con 6-10 mg de muestra de polímero en polvo, en atmósfera de aire (—) y de nitrógeno (- - -), con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, hasta 800-1000 °C.

Se empleó un analizador termogravimétrico TGA Q500, TA Instruments.

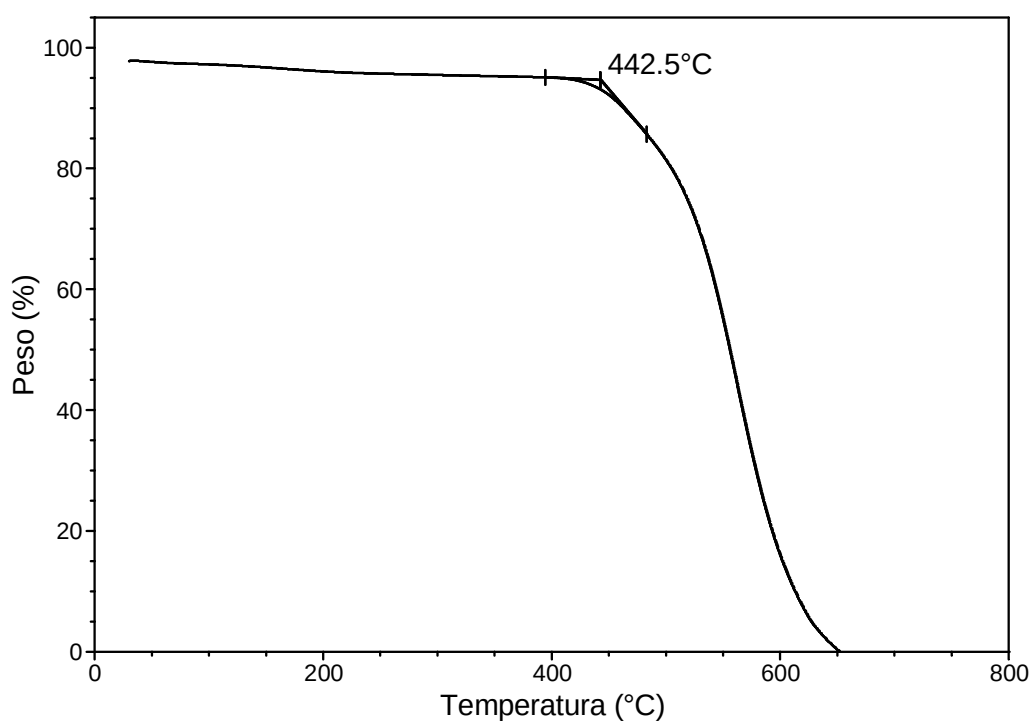
Muestra: **1a** (PMC-82)
Análisis TGA en N₂



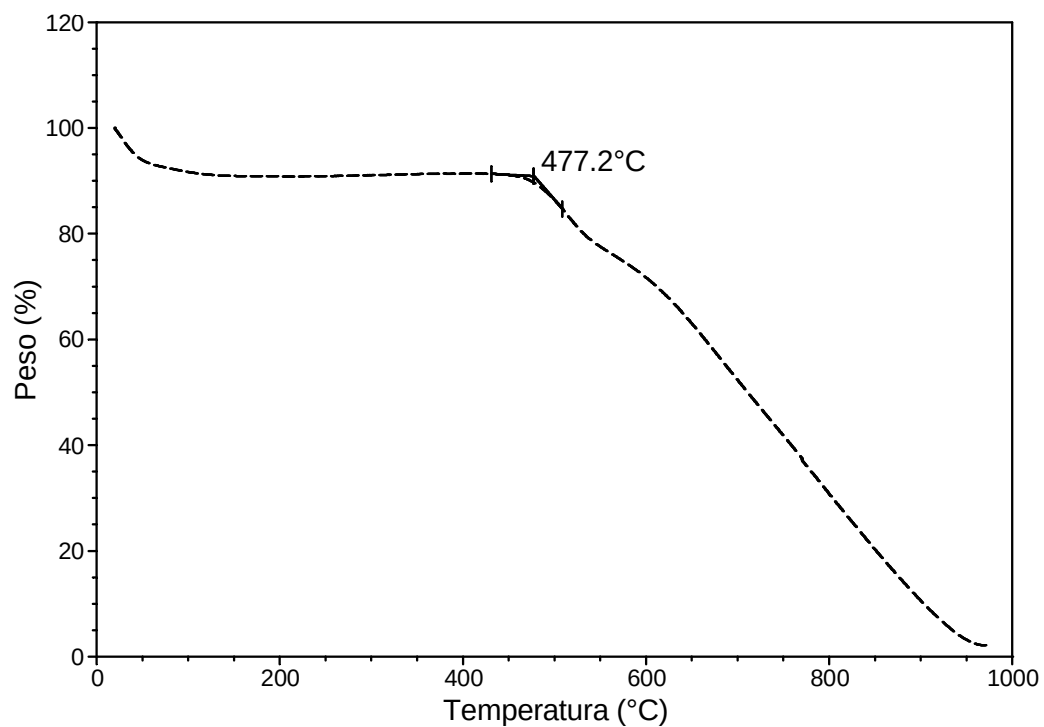
Muestra: **1c** (PMC-439)



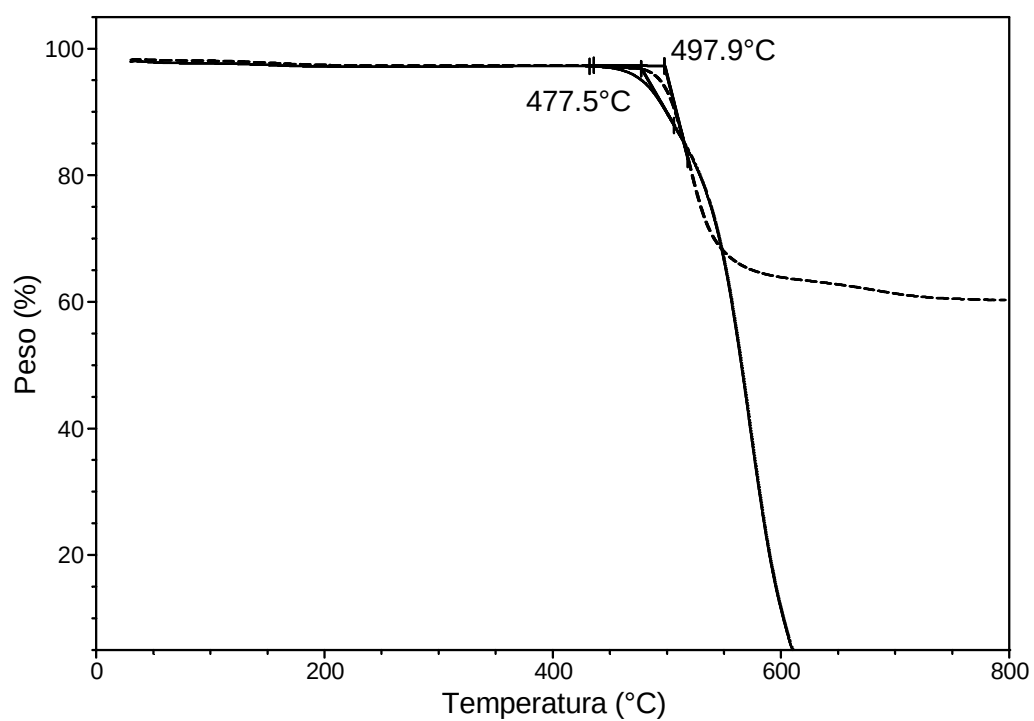
Muestra: **1d** (PMC-185)



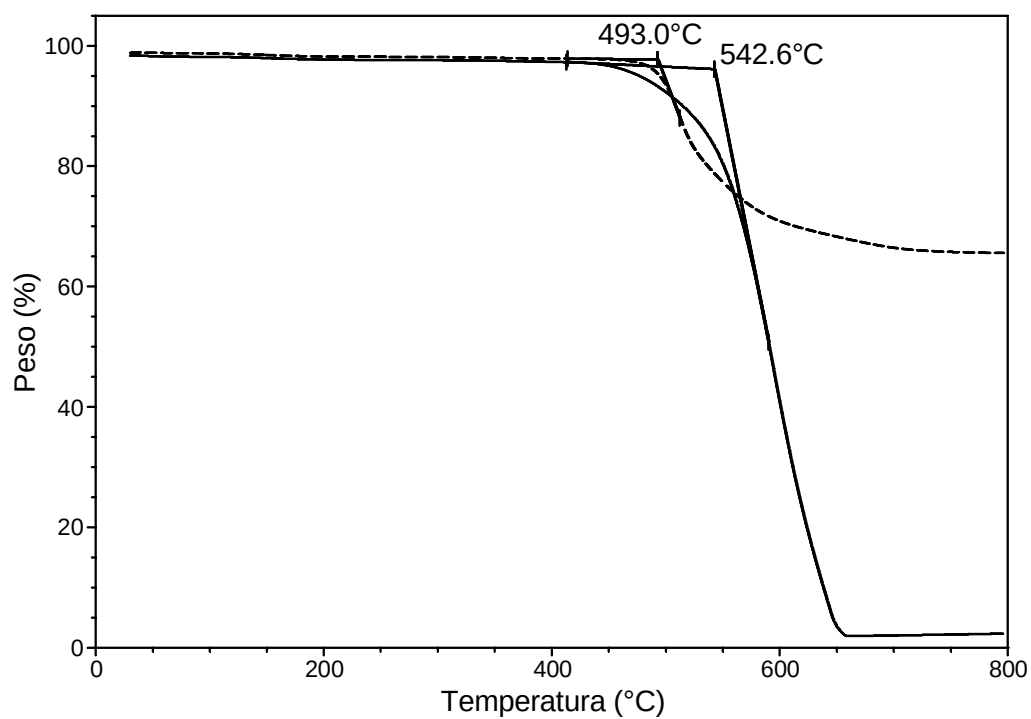
Muestra: **1e** (PMC-47)



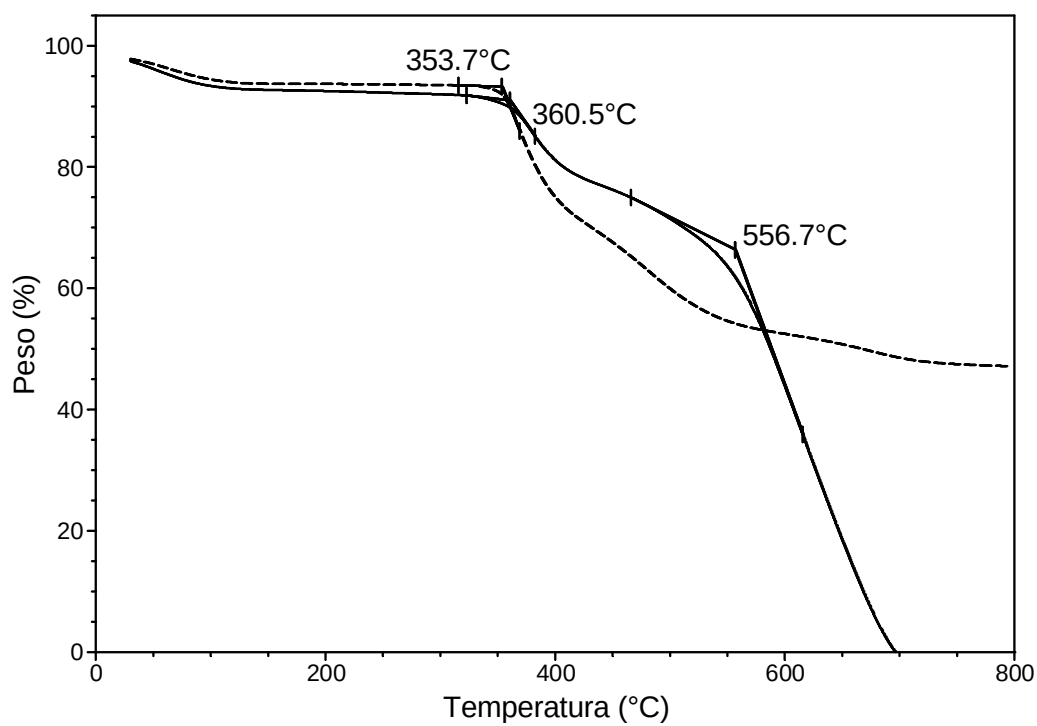
Muestra: **1f** (PMC-97)



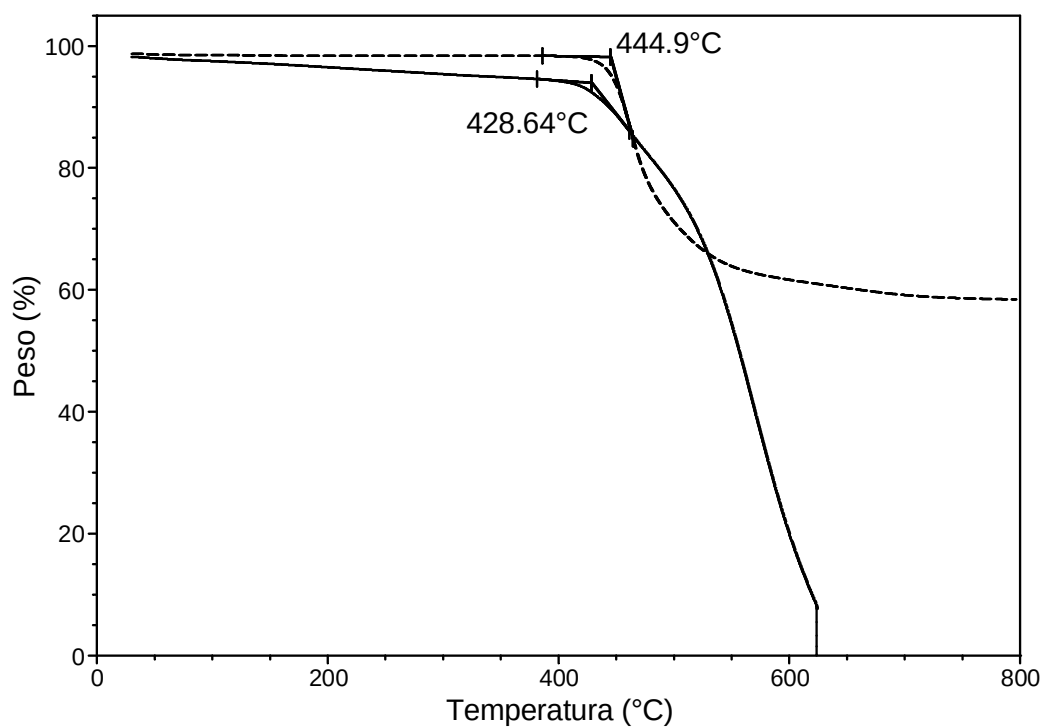
Muestra: **1g** (PMC-39)



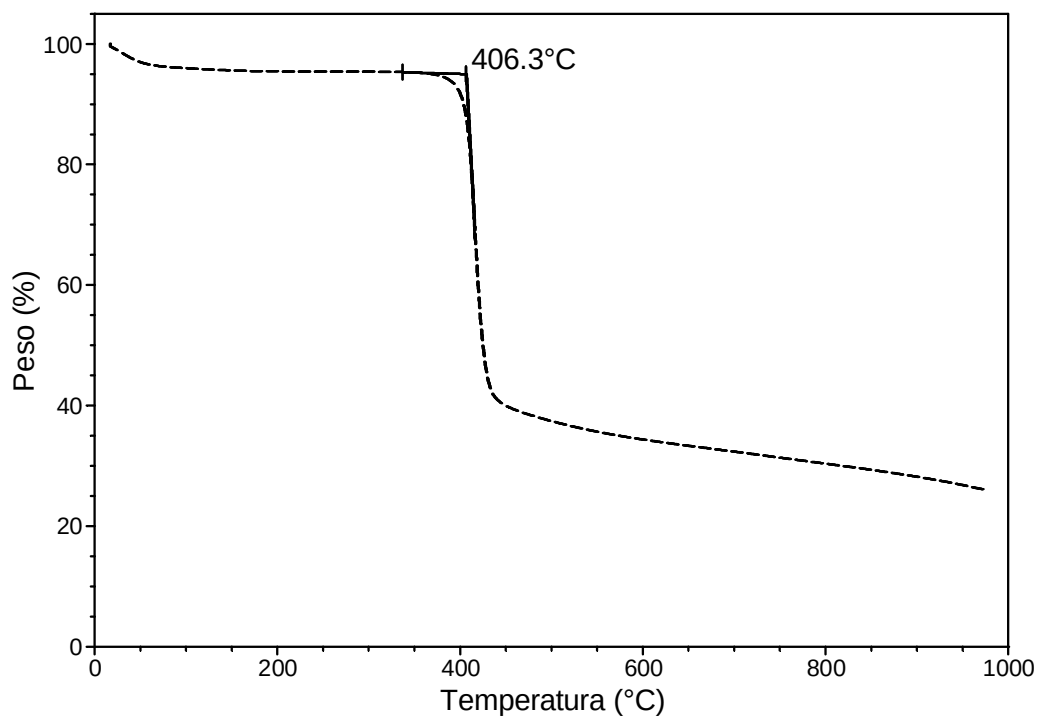
Muestra: **1h** (PMC-346)



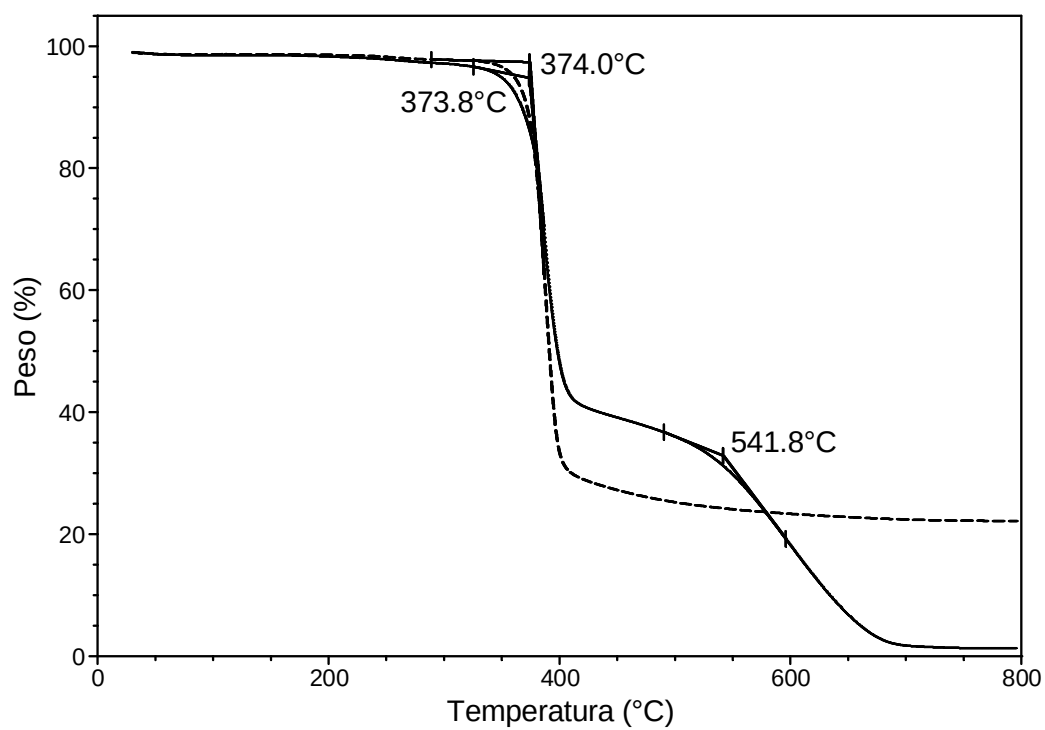
Muestra: **1j** (PMC-237)



Muestra: **1l** (PMC-20)



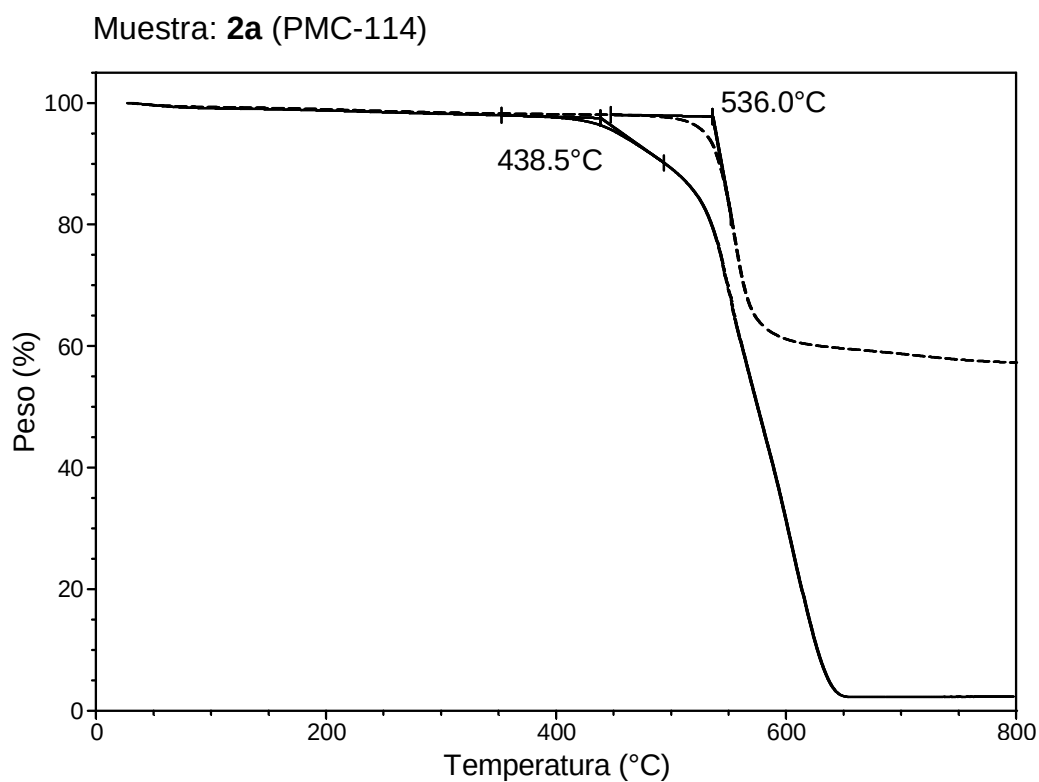
Muestra: **1m** (PMC-65)



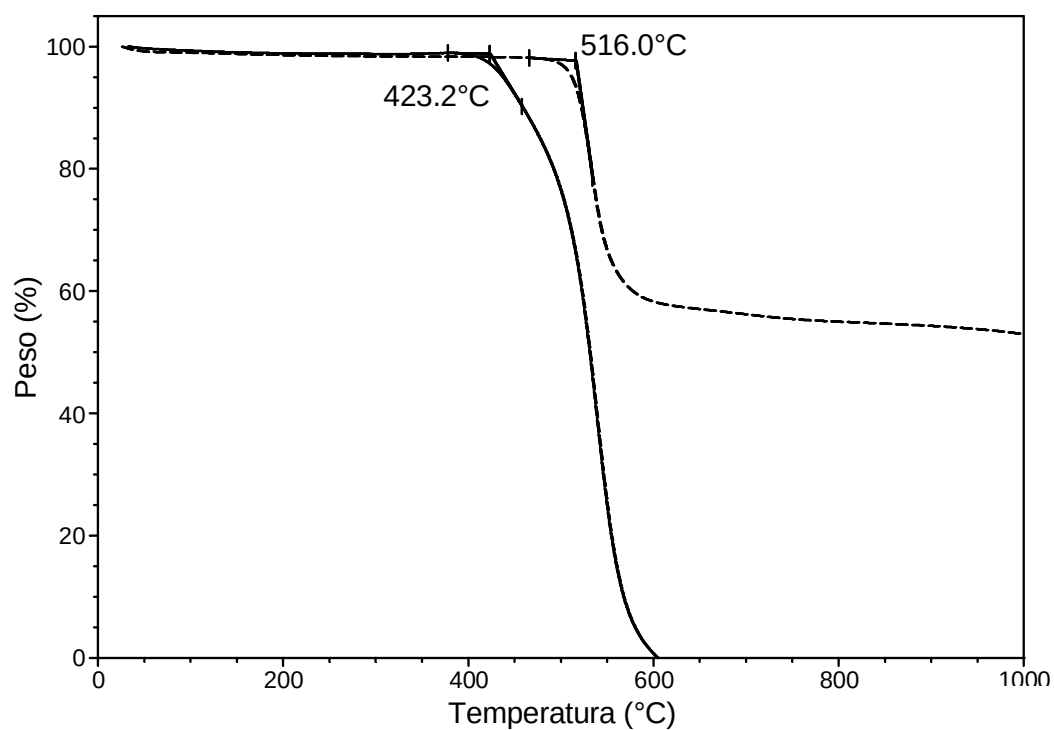
Apéndice E-2: Análisis térmicos polímeros obtenidos de la *N*-metilisatina con diferentes hidrocarburos aromáticos

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó con 6-10 mg de muestra de polímero en polvo, en atmósfera de aire (—) y de nitrógeno (- - -), con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, hasta 800-1000 °C.

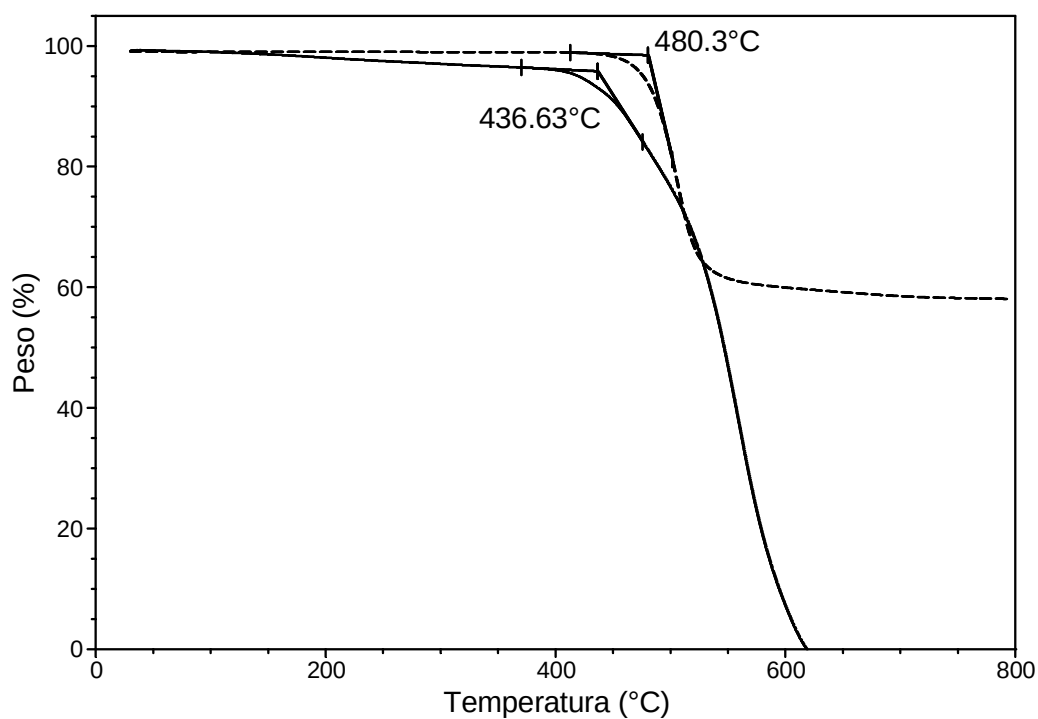
Se empleó un analizador termogravimétrico TGA Q500, TA Instruments.



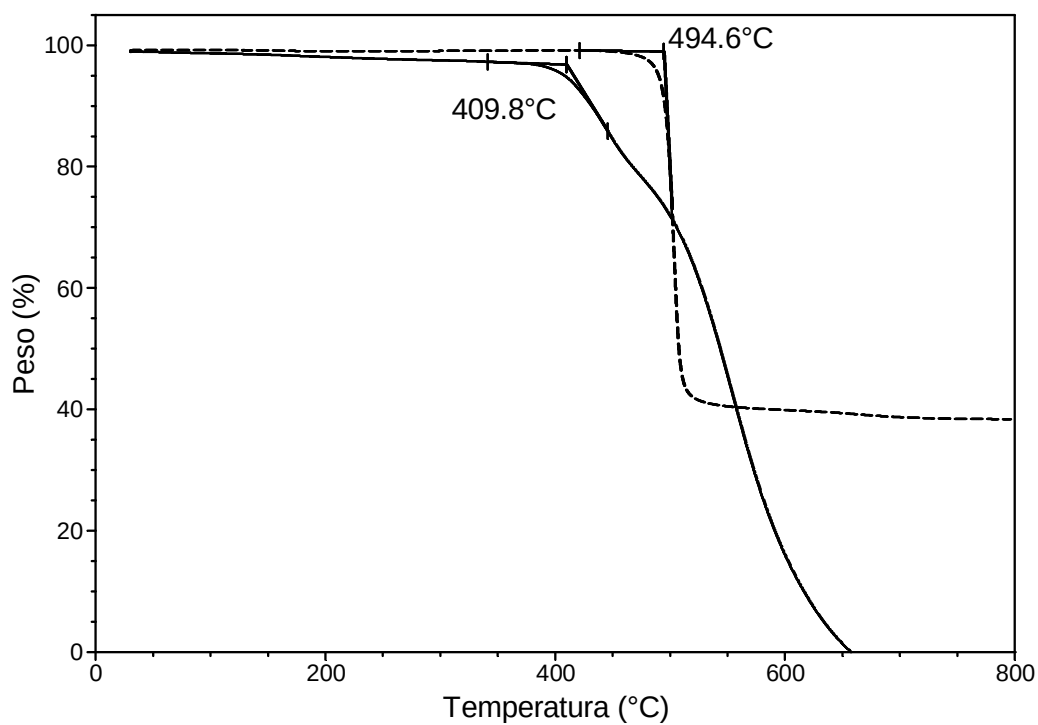
Muestra: **2c** (PMC-116)



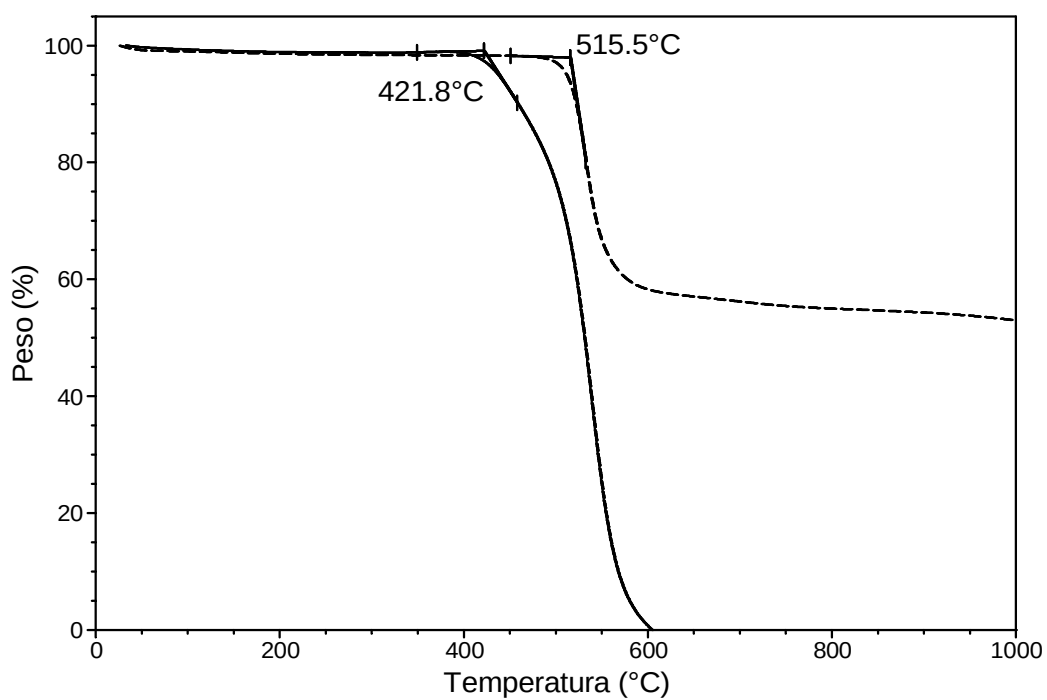
Muestra: **2d** (PMC-138)



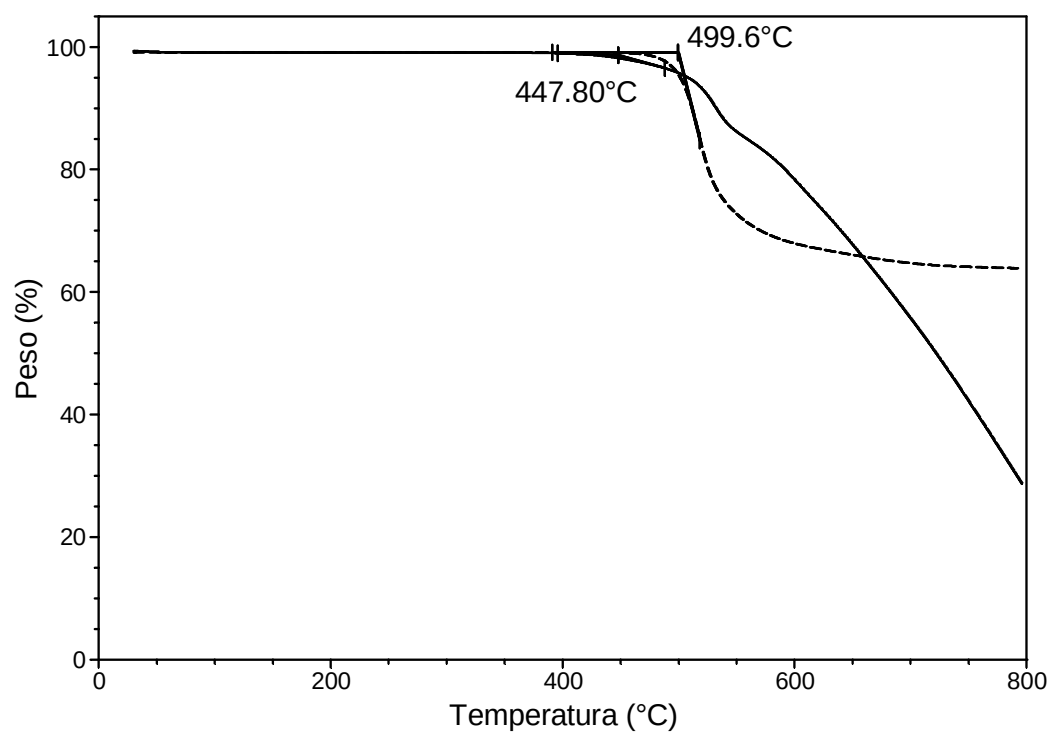
Muestra: **2e** (PMC-315)



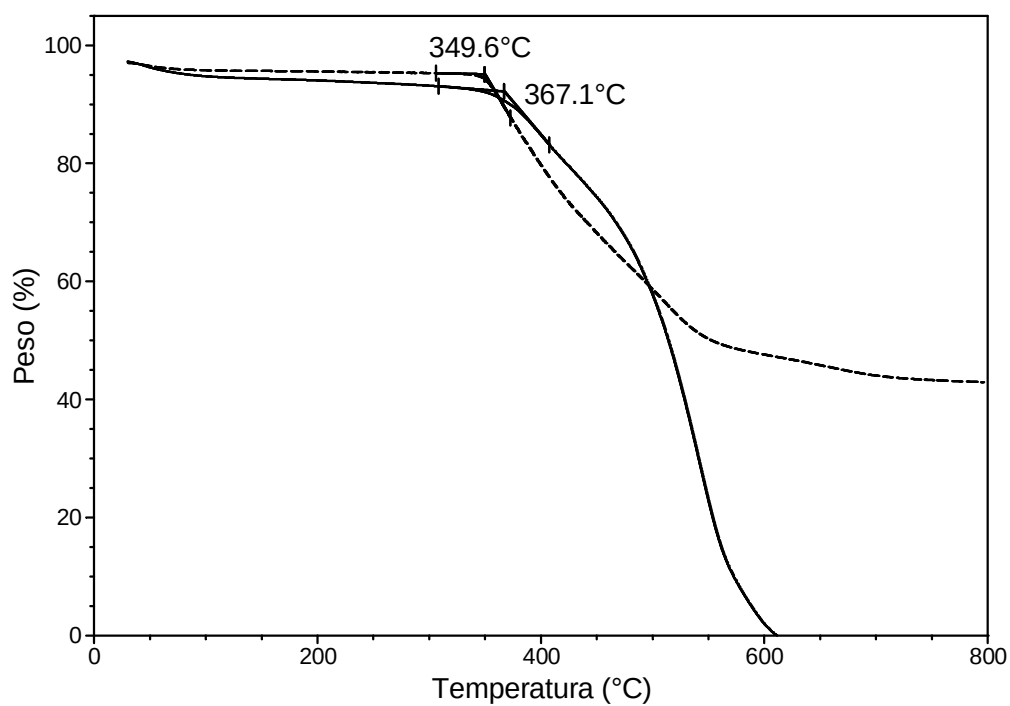
Muestra: **2f** (PMC-115)



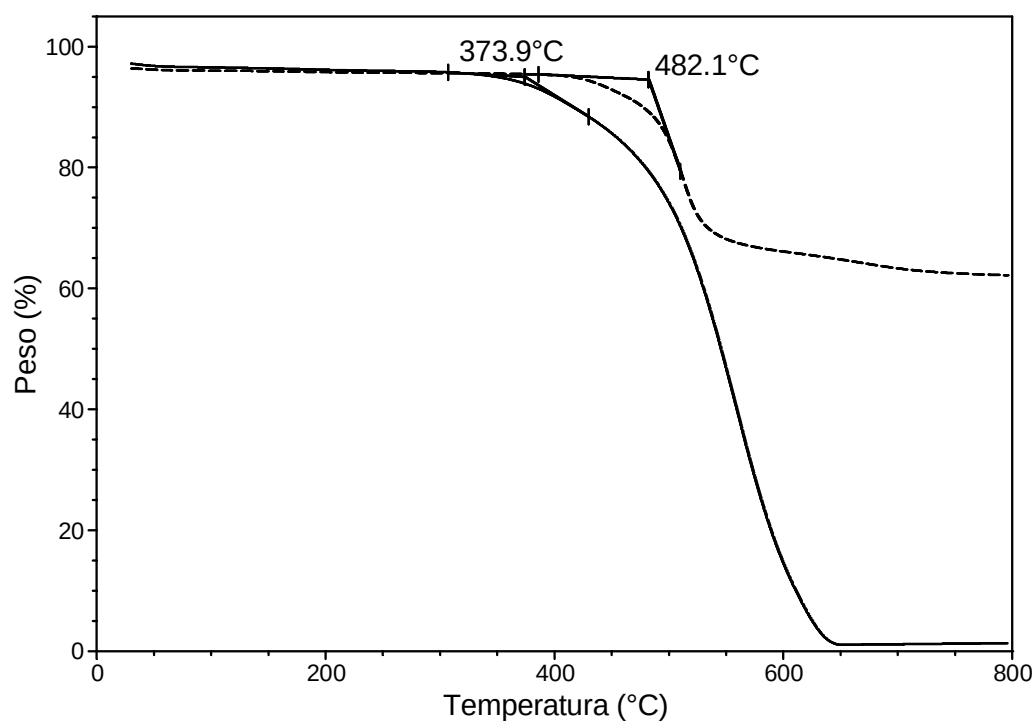
Muestra: **2g** (PMC-243)



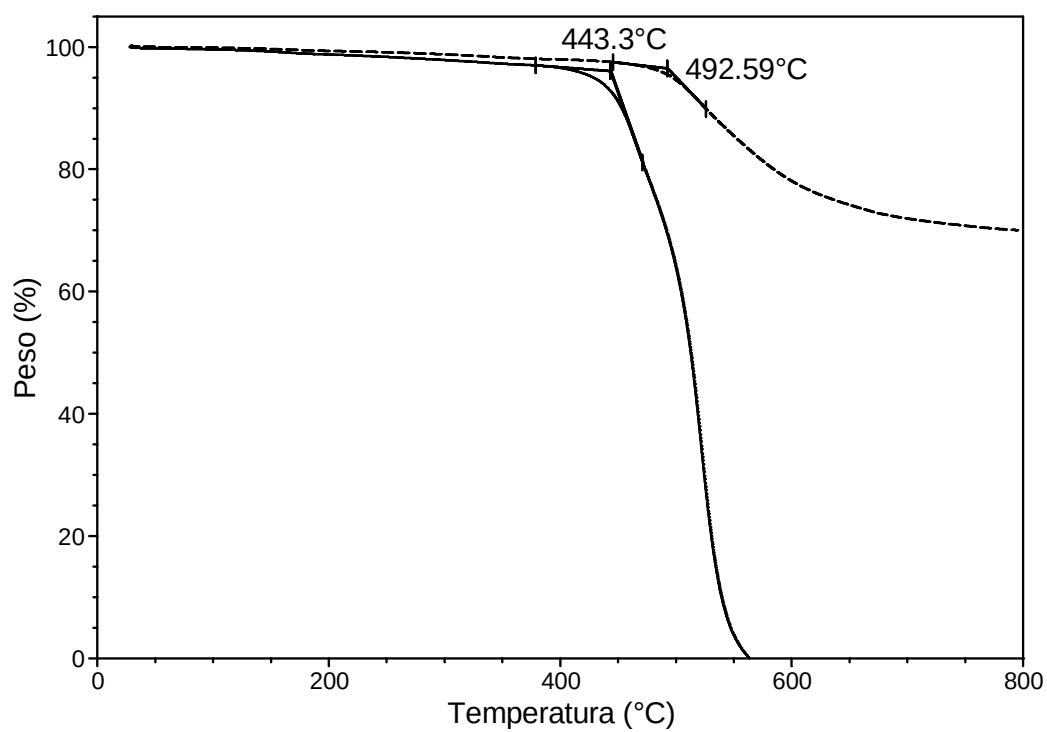
Muestra: **2h** (PMC-221)



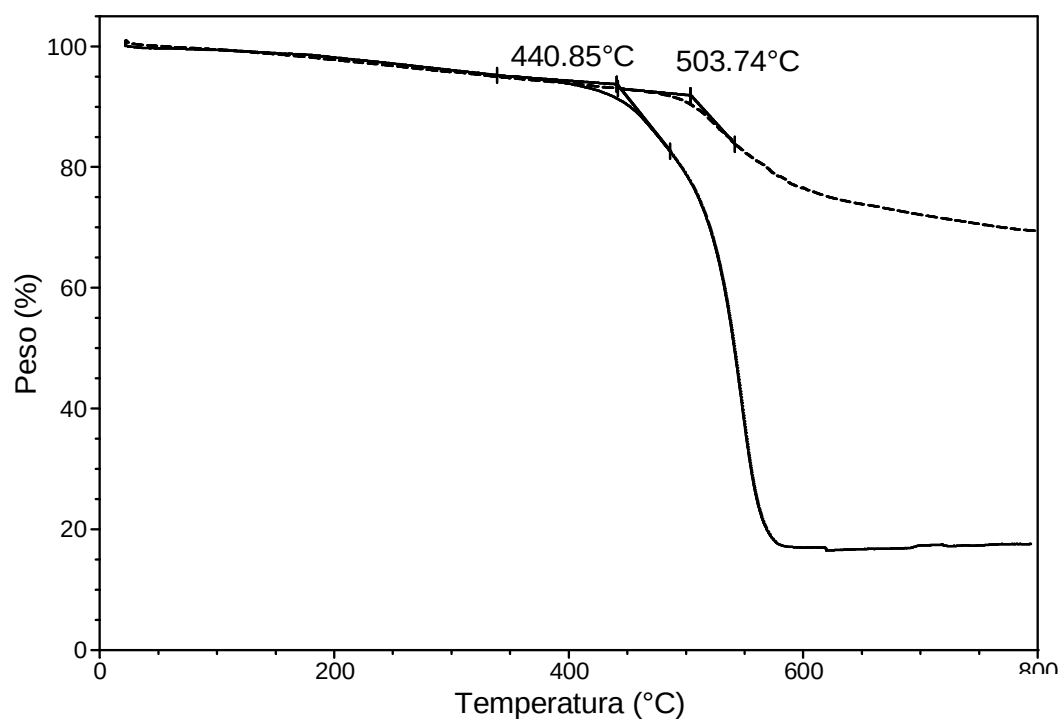
Muestra: **2i** (PMC-297)



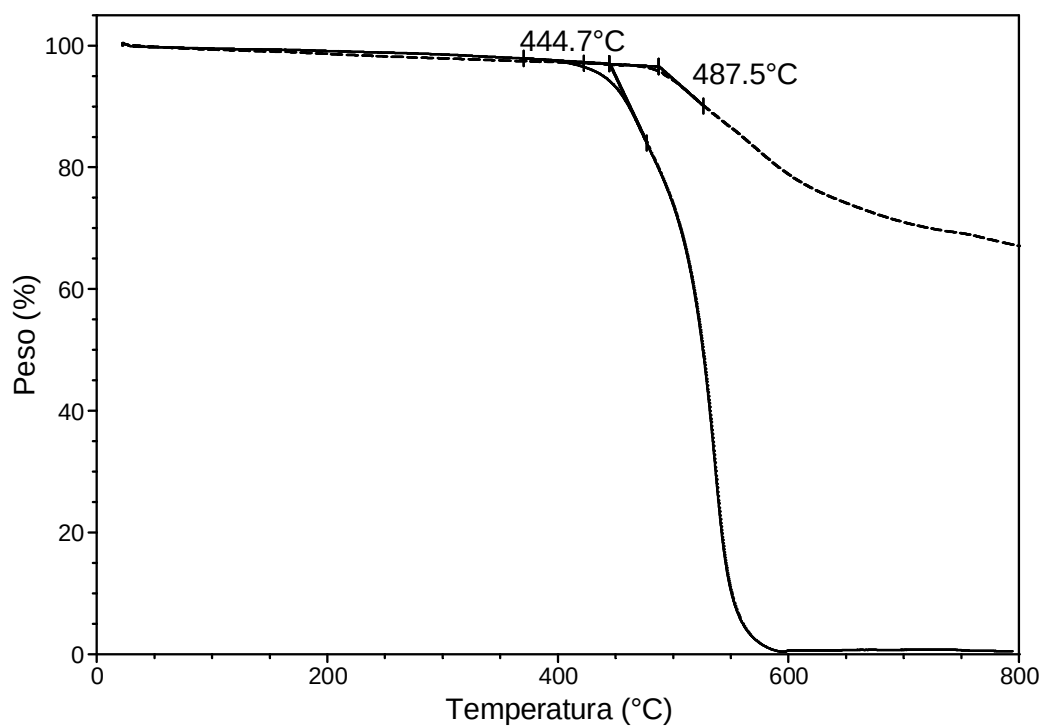
Muestra: **2o** (PMC-232)

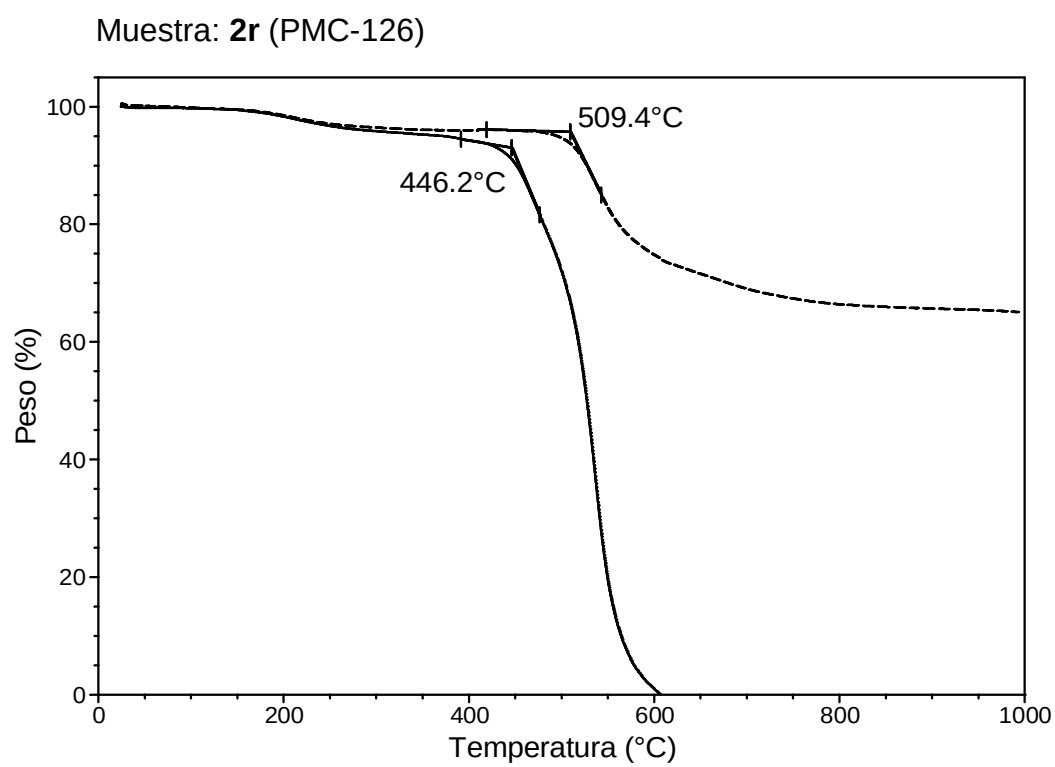


Muestra: **2p** (PMC-123)



Muestra: **2op** (PMC-125)



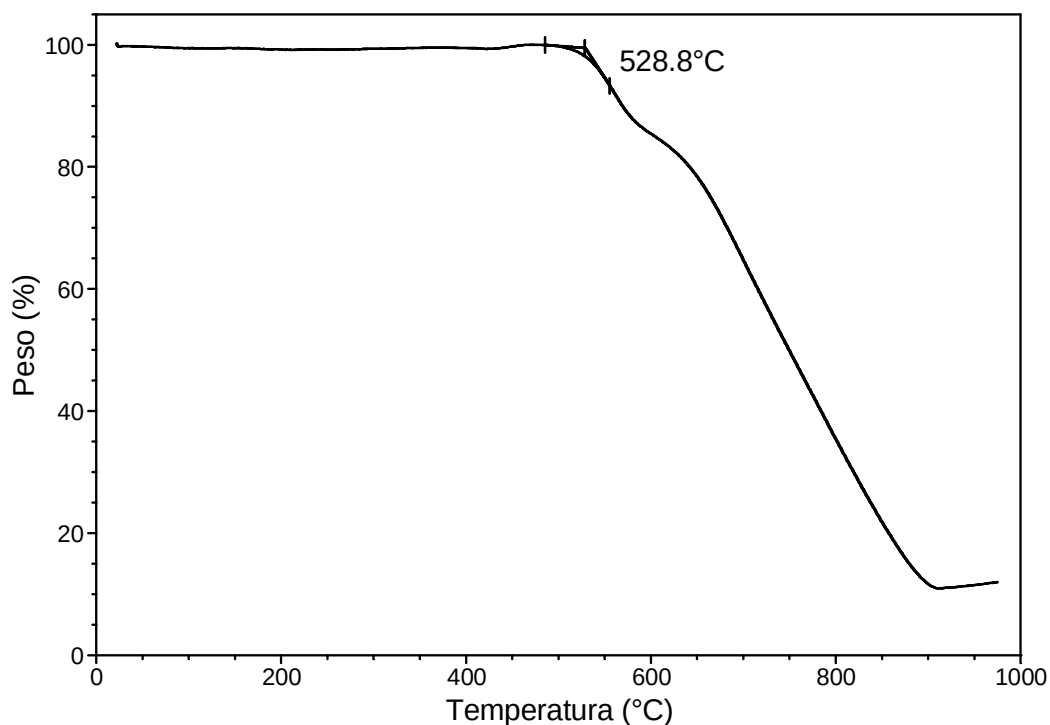


Apéndice E-3: Análisis térmicos polímeros obtenidos de la *N*-fenilisatina con diferentes hidrocarburos aromáticos

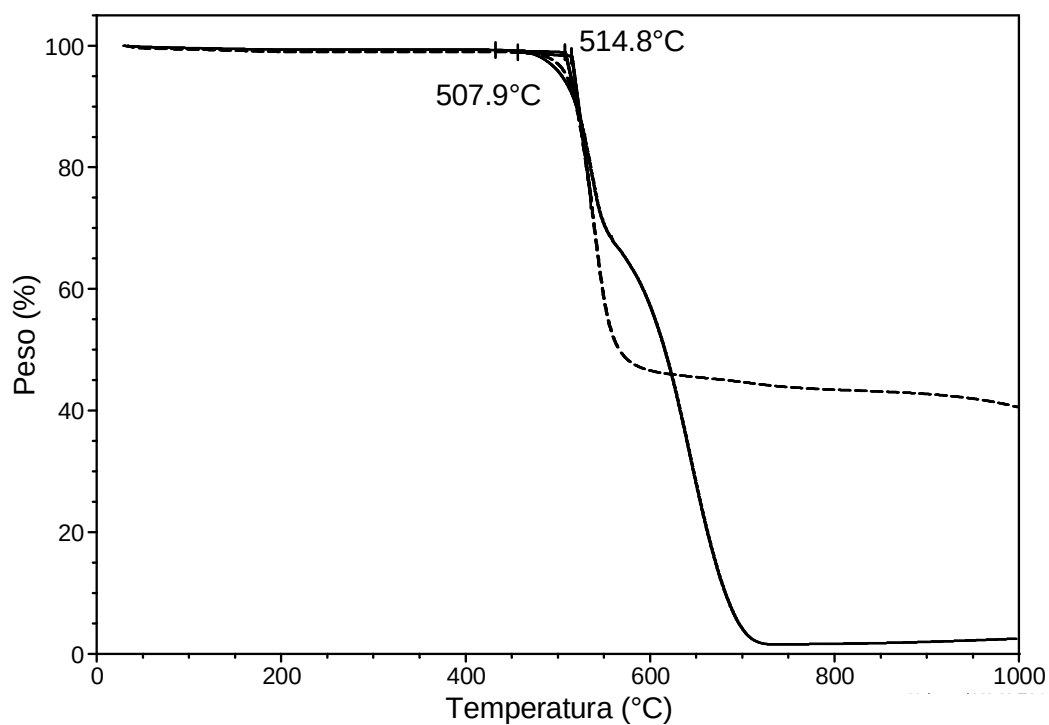
El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó con 6-10 mg de muestra de polímero en polvo, en atmósfera de aire (—) y de nitrógeno (- - -), con una velocidad de calentamiento de 10° C por minuto, hasta 800-1000 °C.

Se empleó un analizador termogravimétrico TGA Q500, TA Instruments.

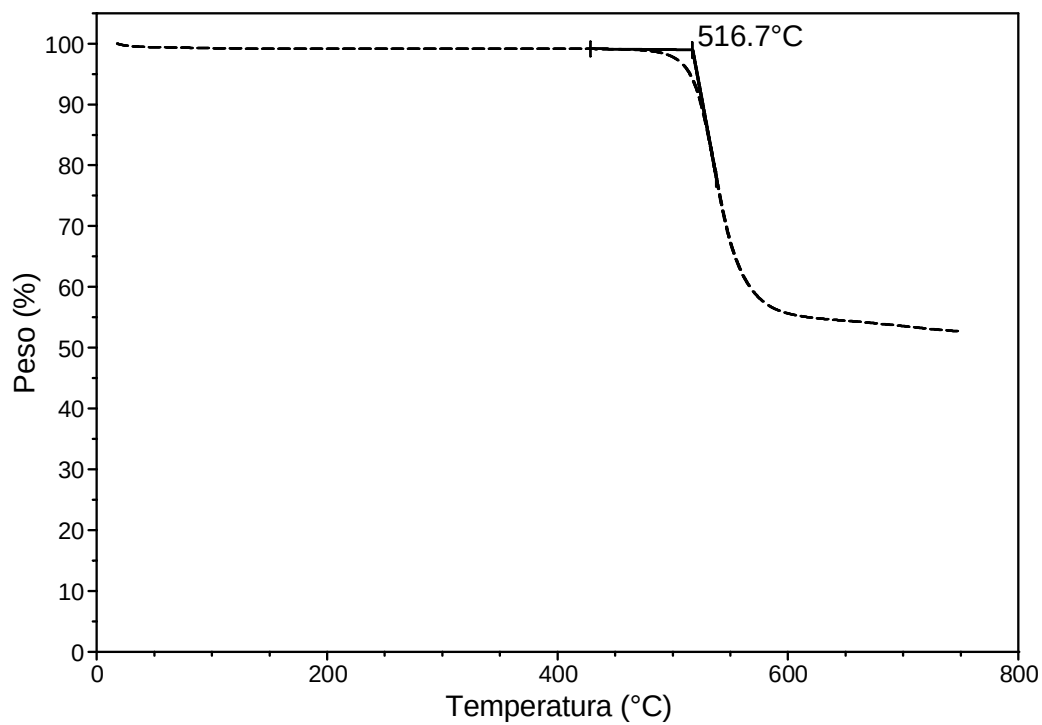
Muestra: **3a** (PMC-87)
Análisis TGA en aire



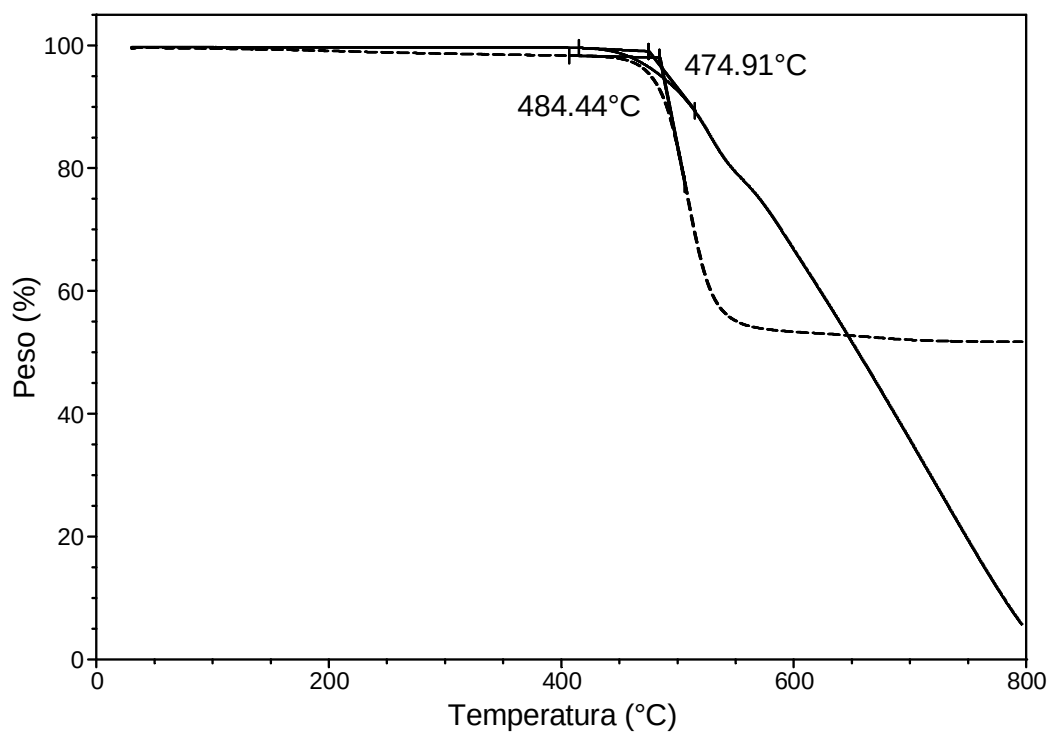
Muestra: **3b** (PMC-99)



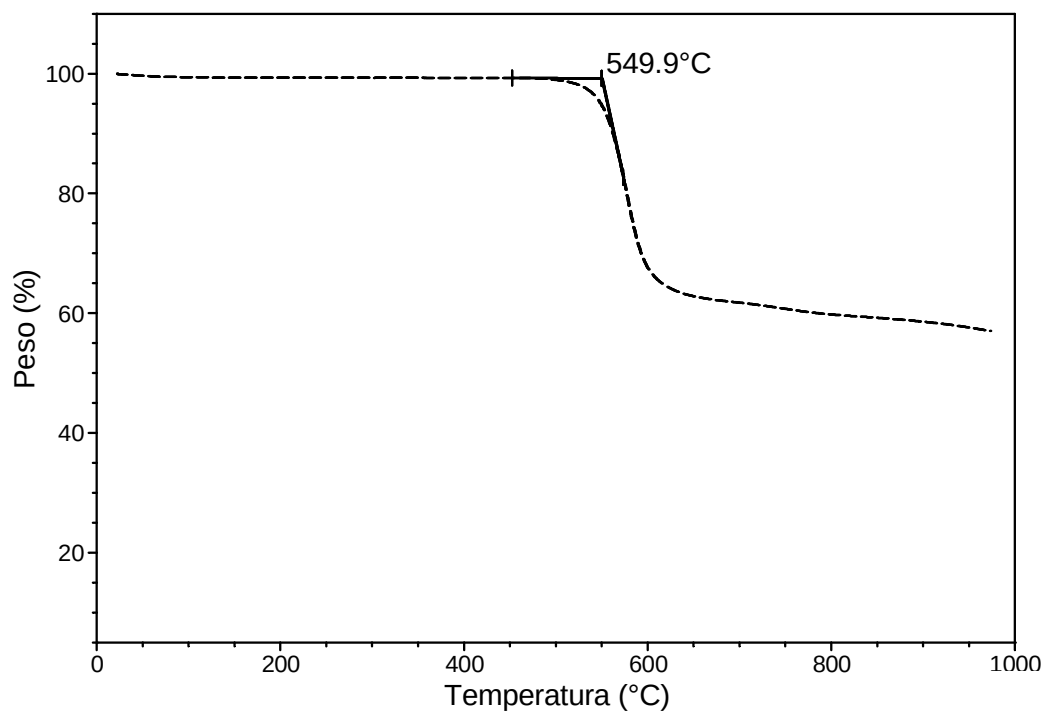
Muestra: **3c** (PMC-92)



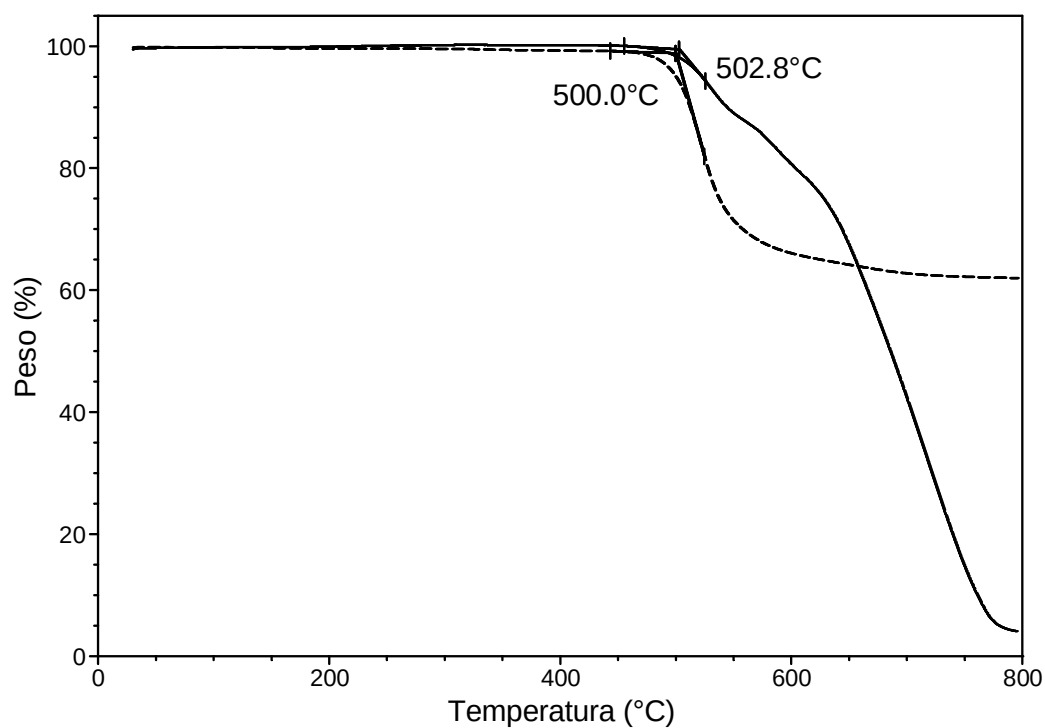
Muestra: **3d** (PMC-141)



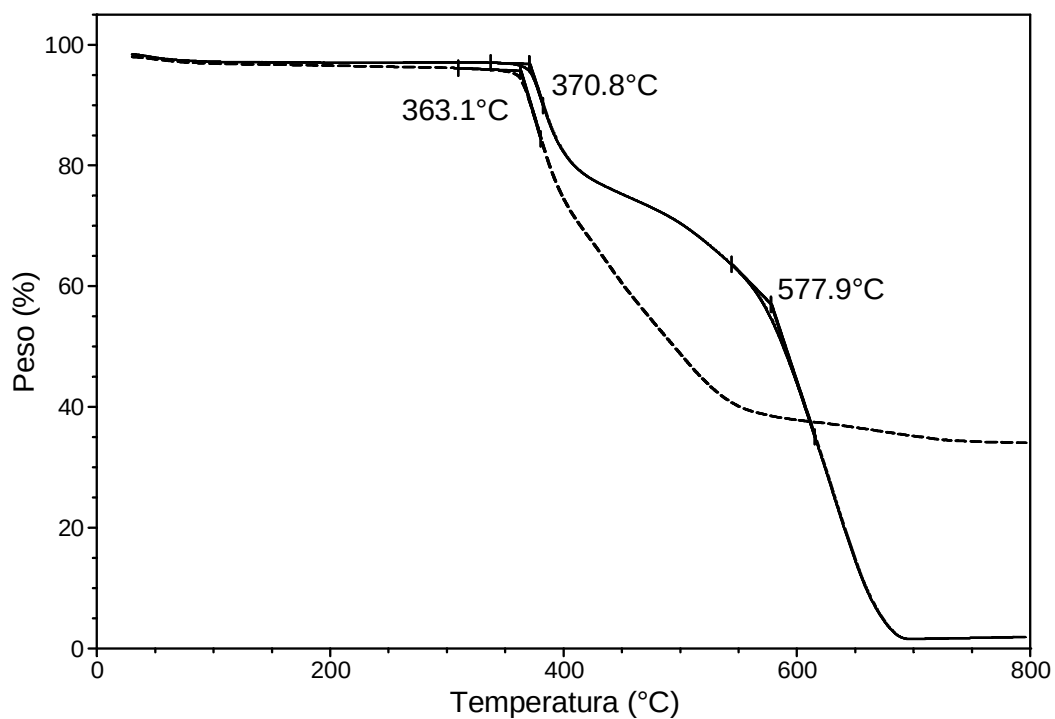
Muestra: **3f** (PMC-100)
Análisis TGA en N₂



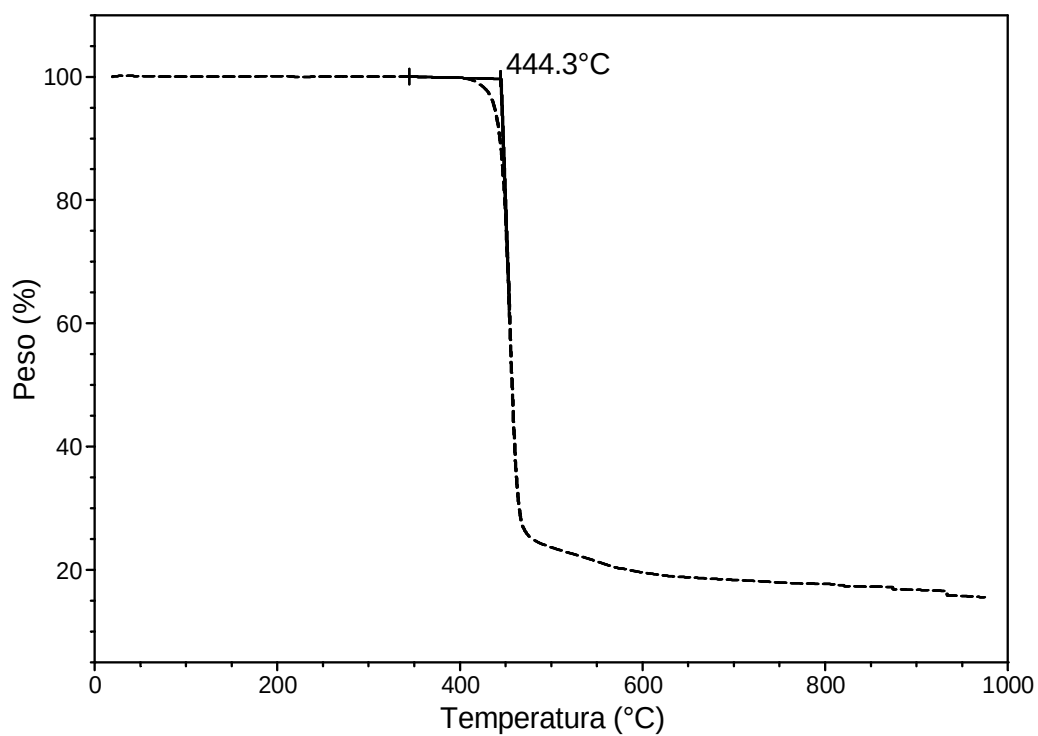
Muestra: **3g** (PMC-84)



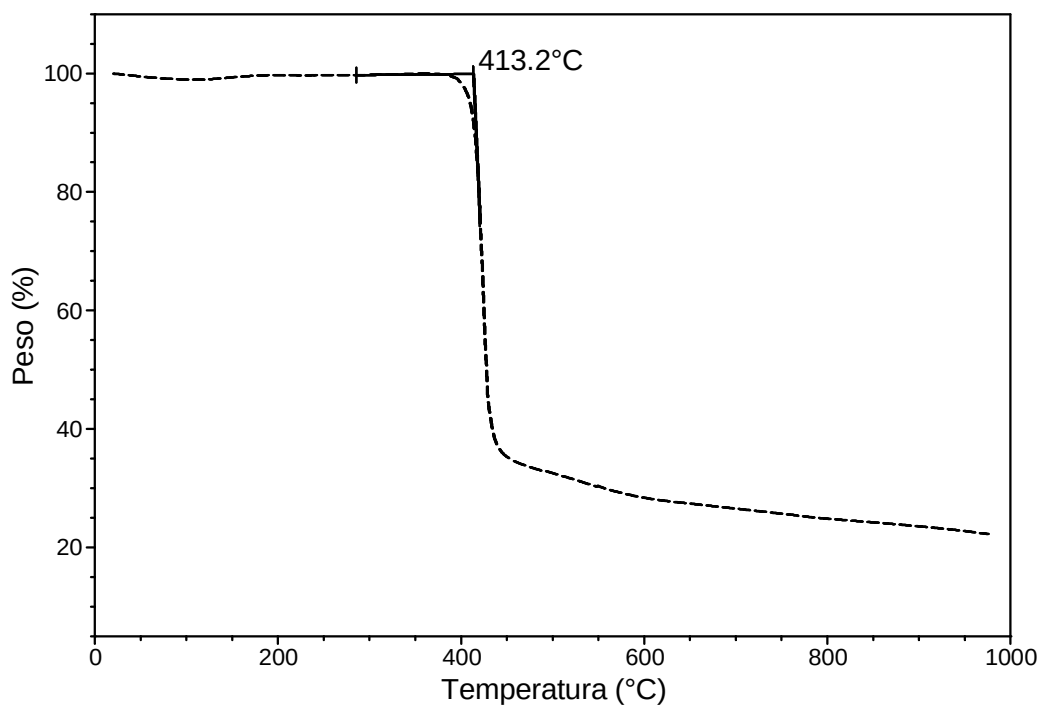
Muestra: **3h** (PMC-347)



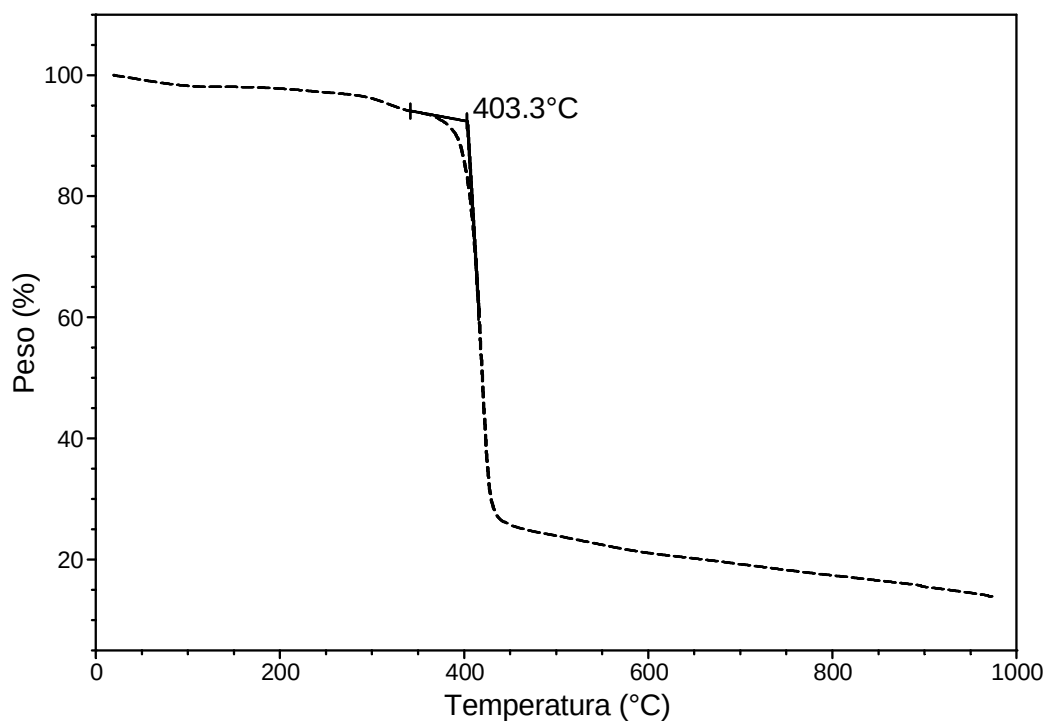
Muestra: **3k** (PMC-104)
Análisis TGA en N₂



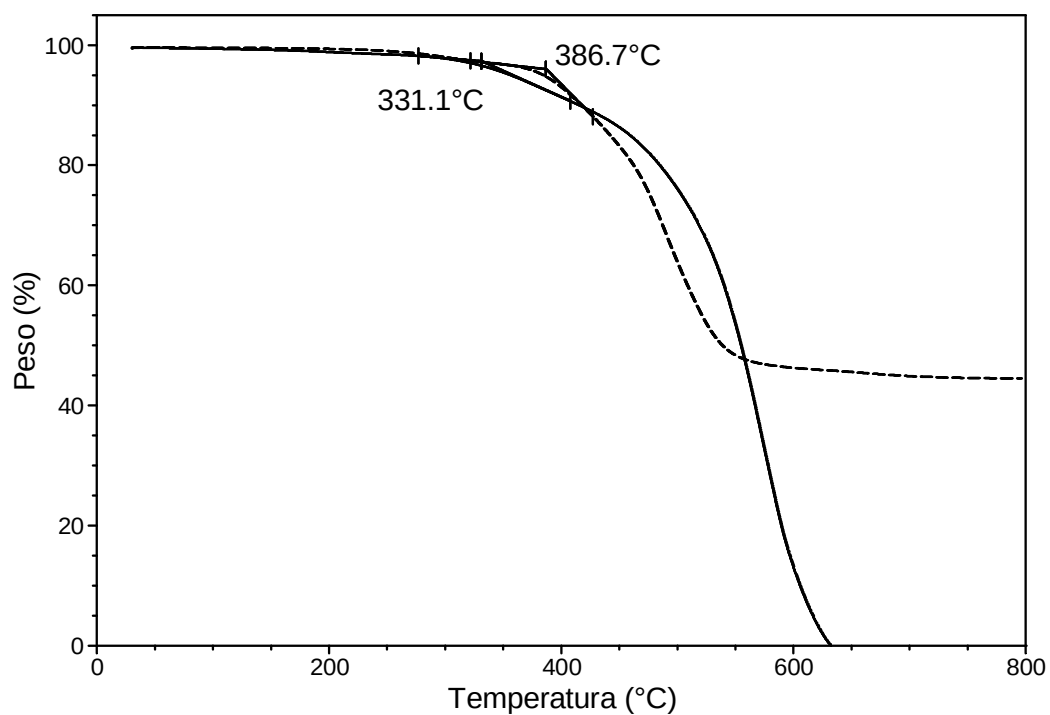
Muestra: **3I** (PMC-94)
Análisis TGA en N₂



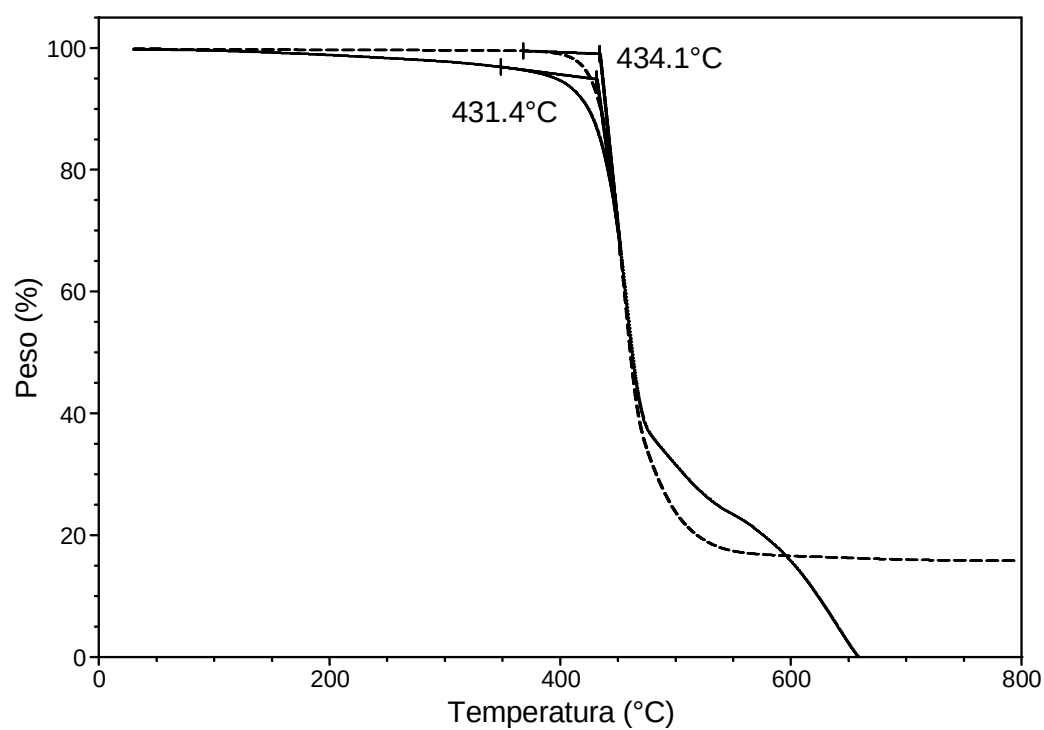
Muestra: **3m** (PMC-95)
Análisis TGA en N₂



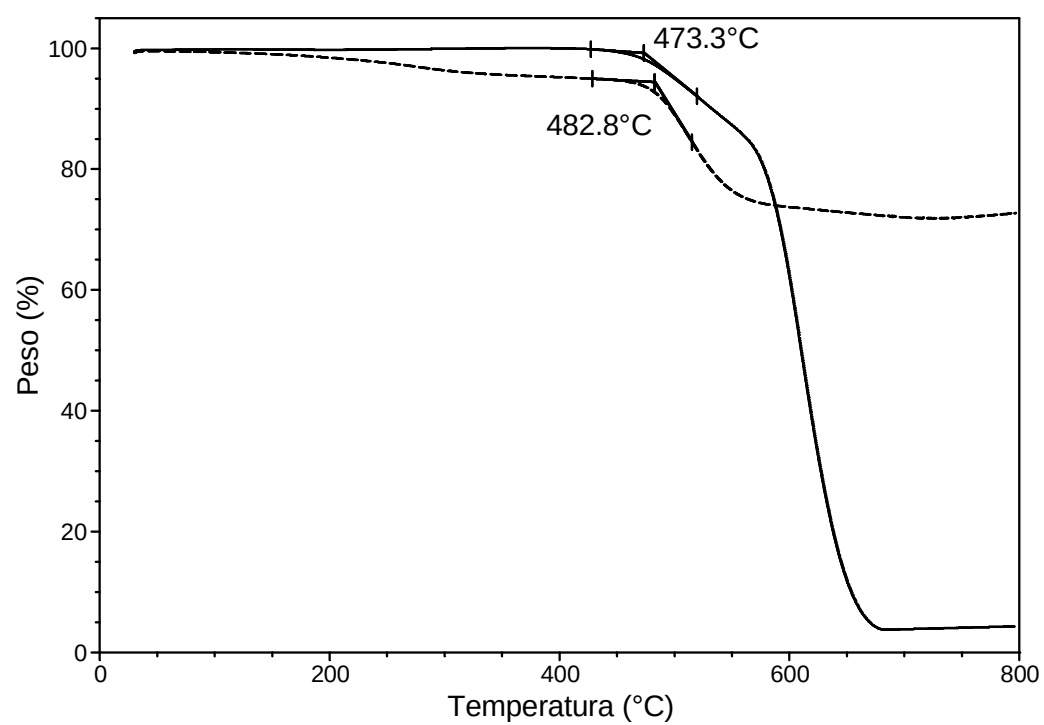
Muestra: **3n** (PMC-134)



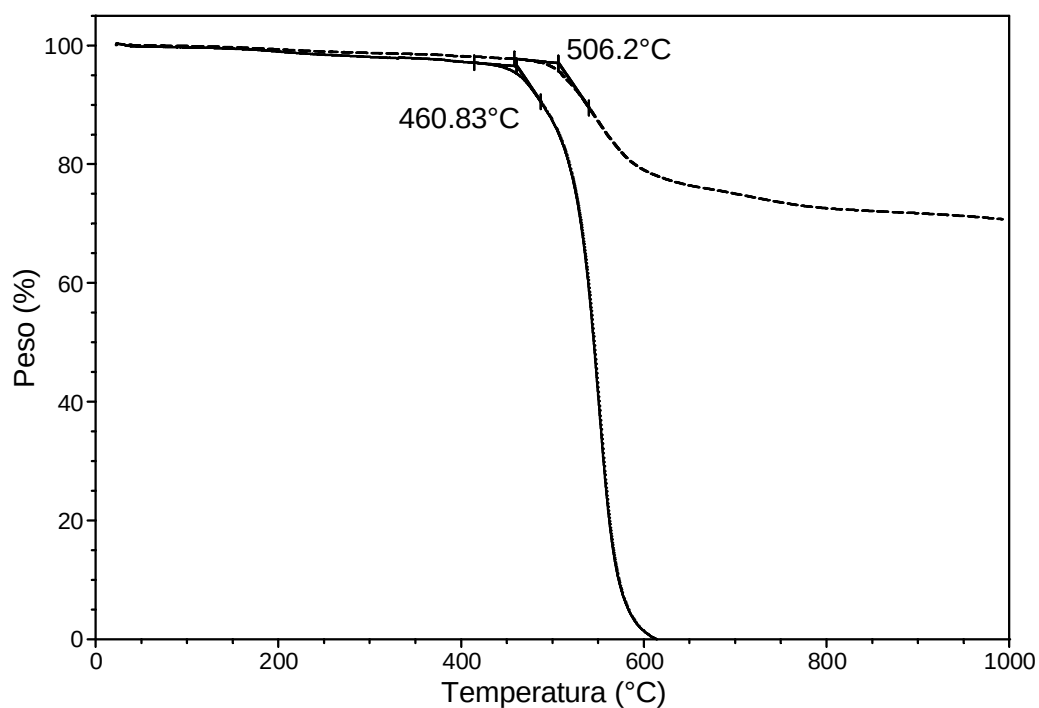
Muestra: **3ñ** (PMC-133)



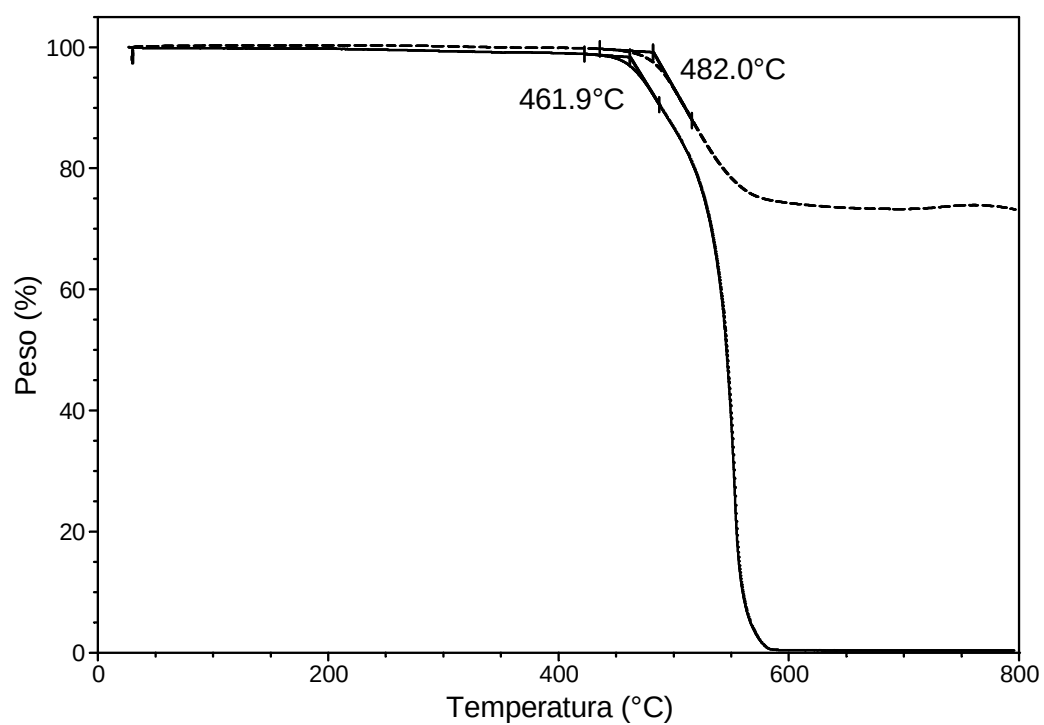
Muestra: **3p** (PMC-360)

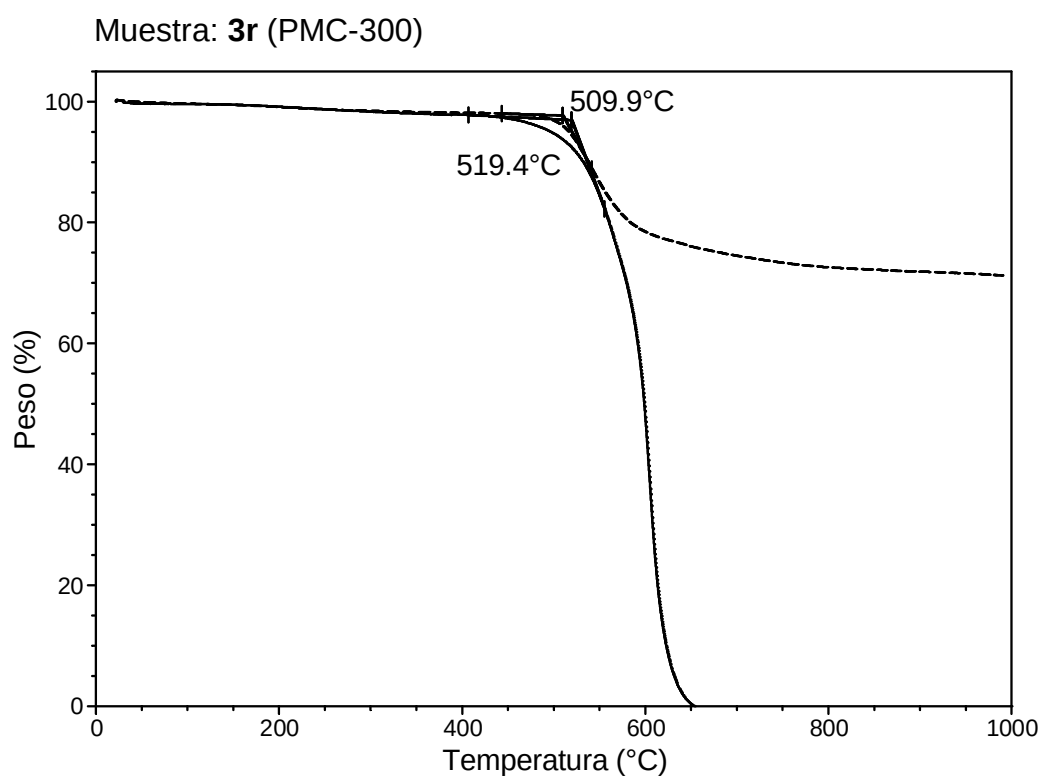


Muestra: **3pr** (PMC-320)



Muestra: **3q** (PMC-130)



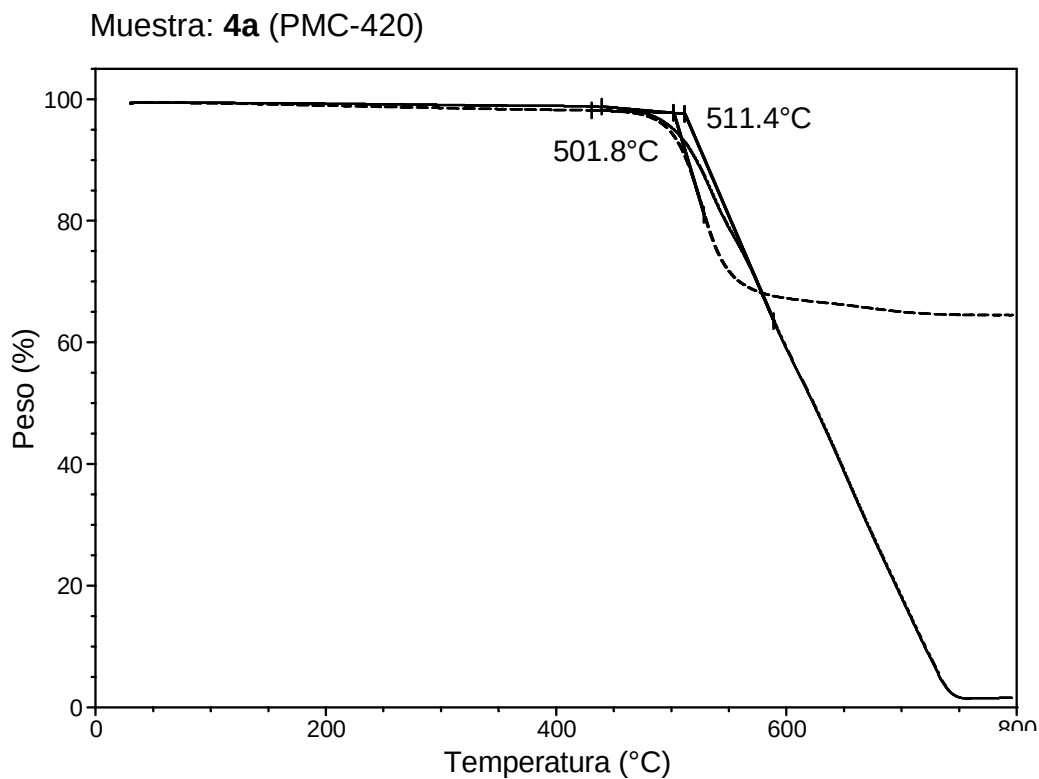


Apéndice E-4:

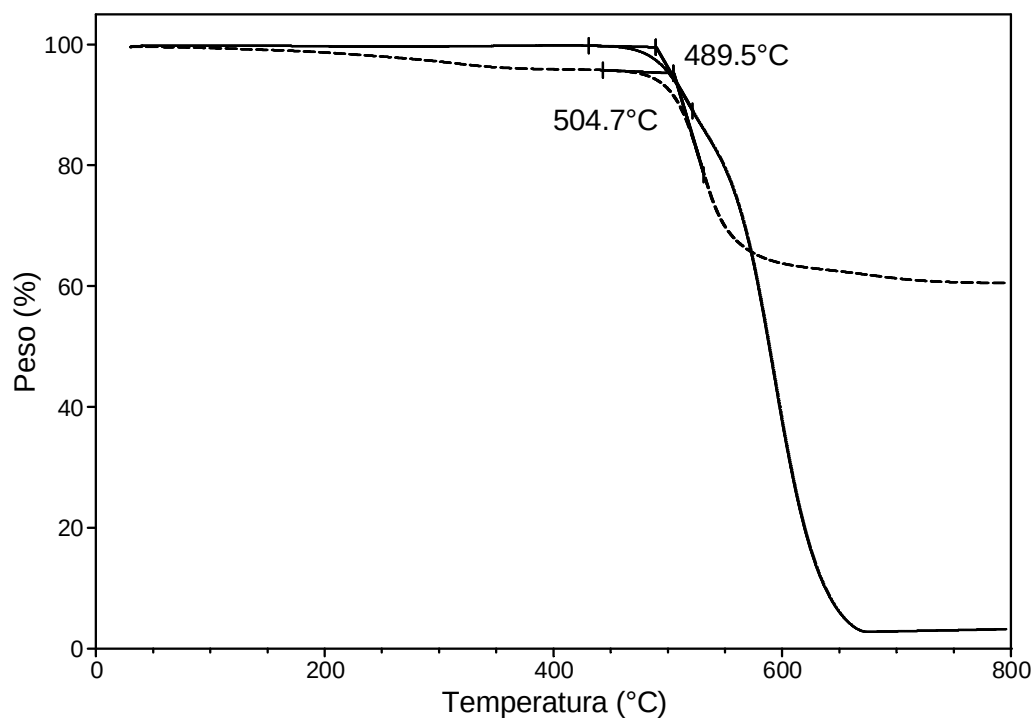
Análisis térmicos polímeros obtenidos de la *N*-(4-fluorofenil)isatina, *N*-(3-(trifluorometil)fenil)isatina , *N*-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)isatina con diferentes hidrocarburos aromáticos

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó con 6-10 mg de muestra de polímero en polvo, en atmósfera de aire (—) y de nitrógeno (- - -), con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, hasta 800-1000 °C.

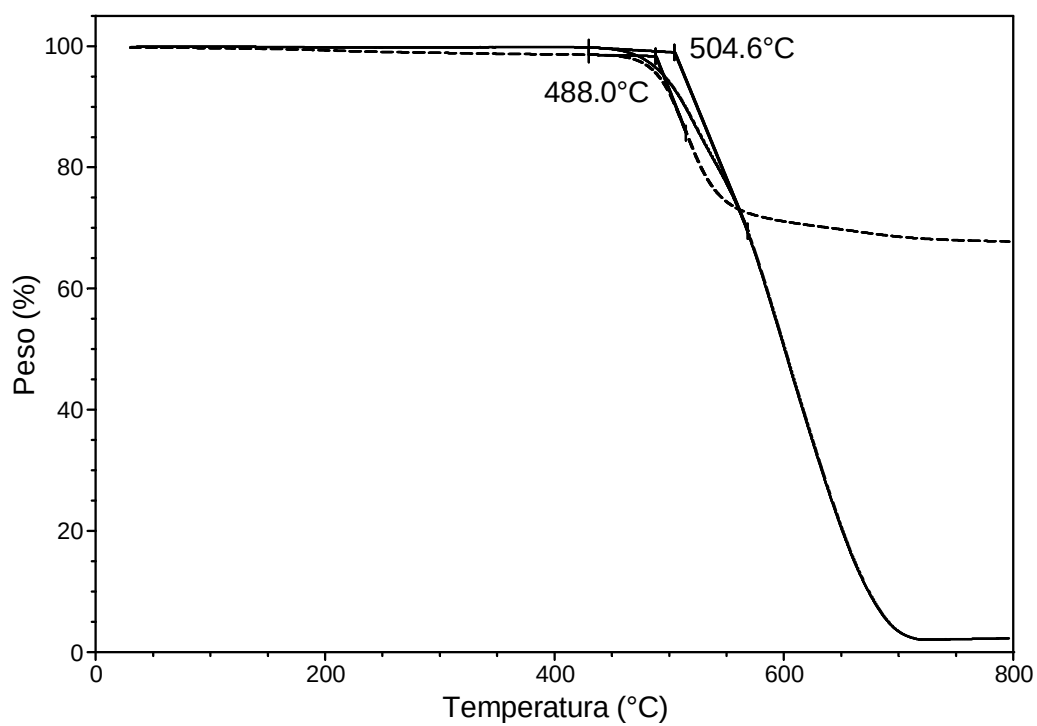
Se empleó un analizador termogravimétrico TGA Q500, TA Instruments.



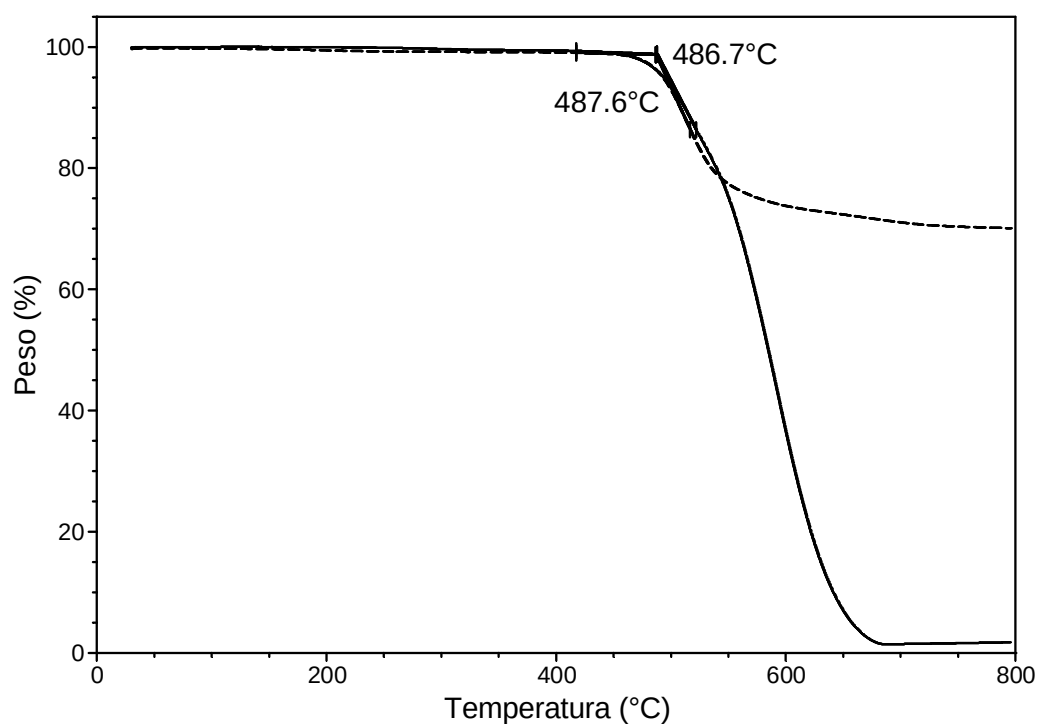
Muestra: **4f** (PMC-447)



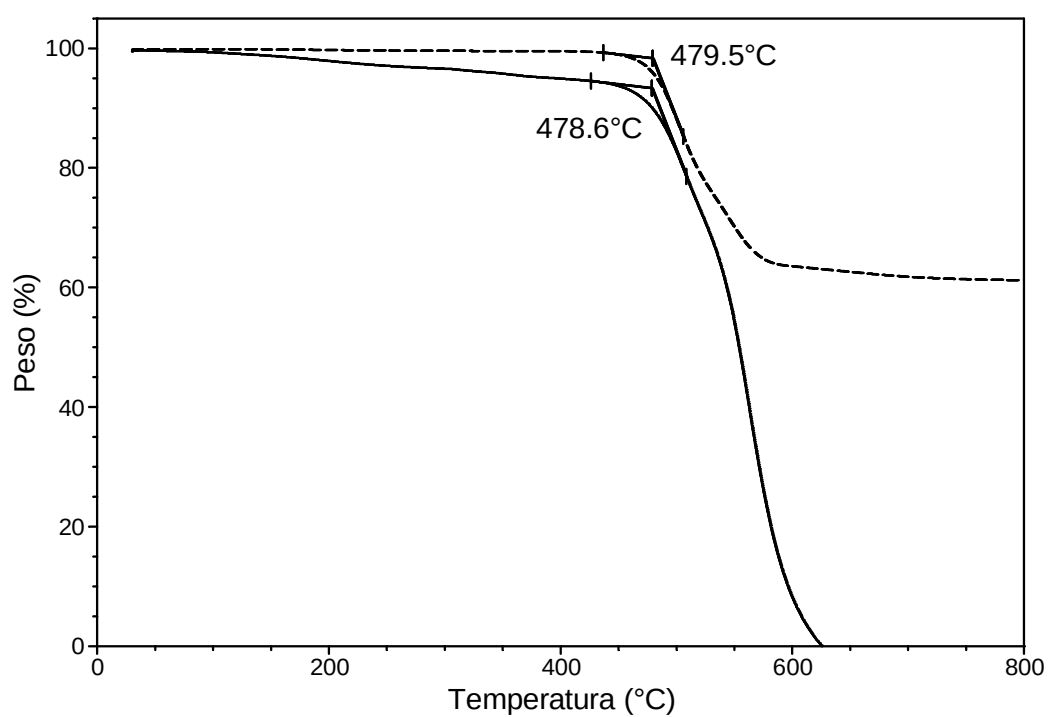
Muestra: **5a** (PMC-453)

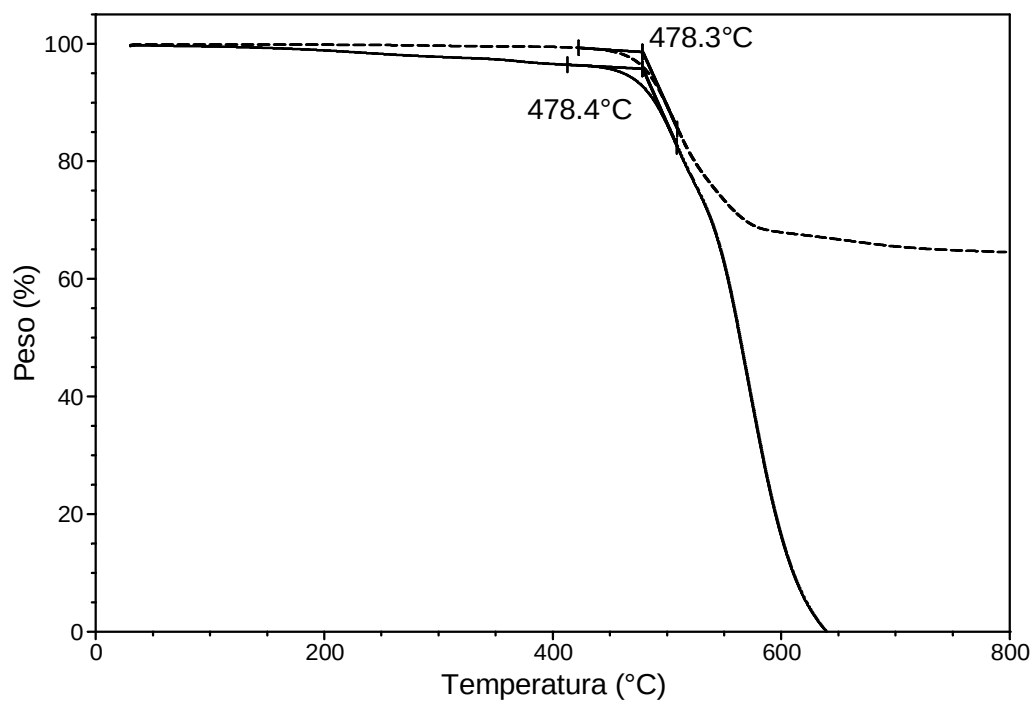
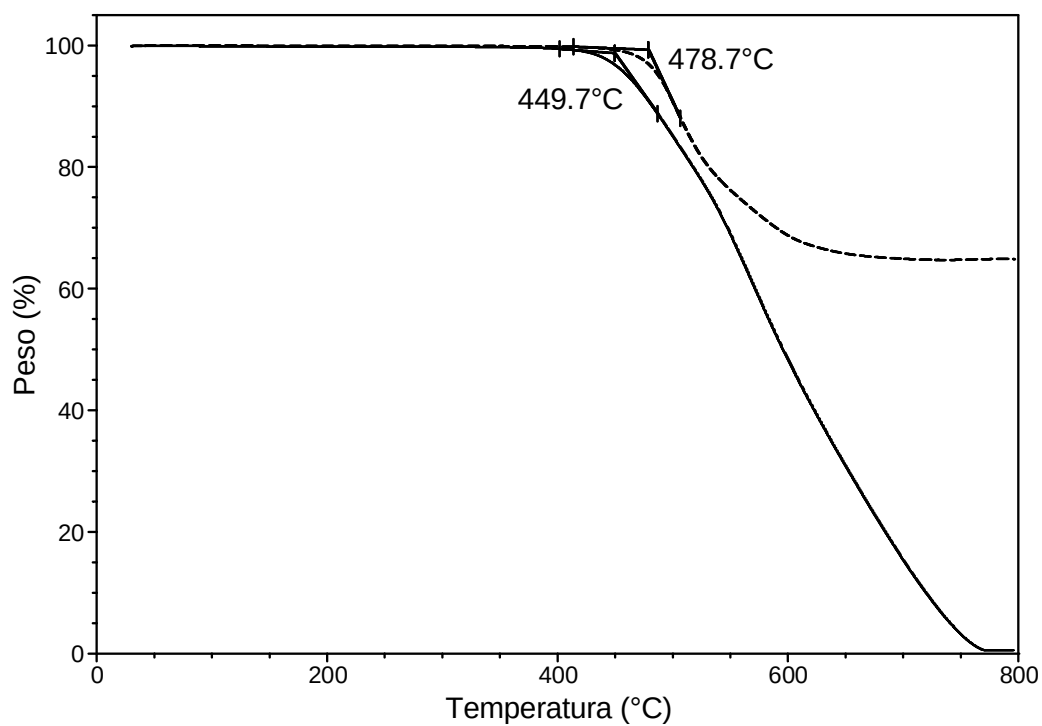


Muestra: **5f** (PMC-451)



Muestra: **6a** (PMC-450)

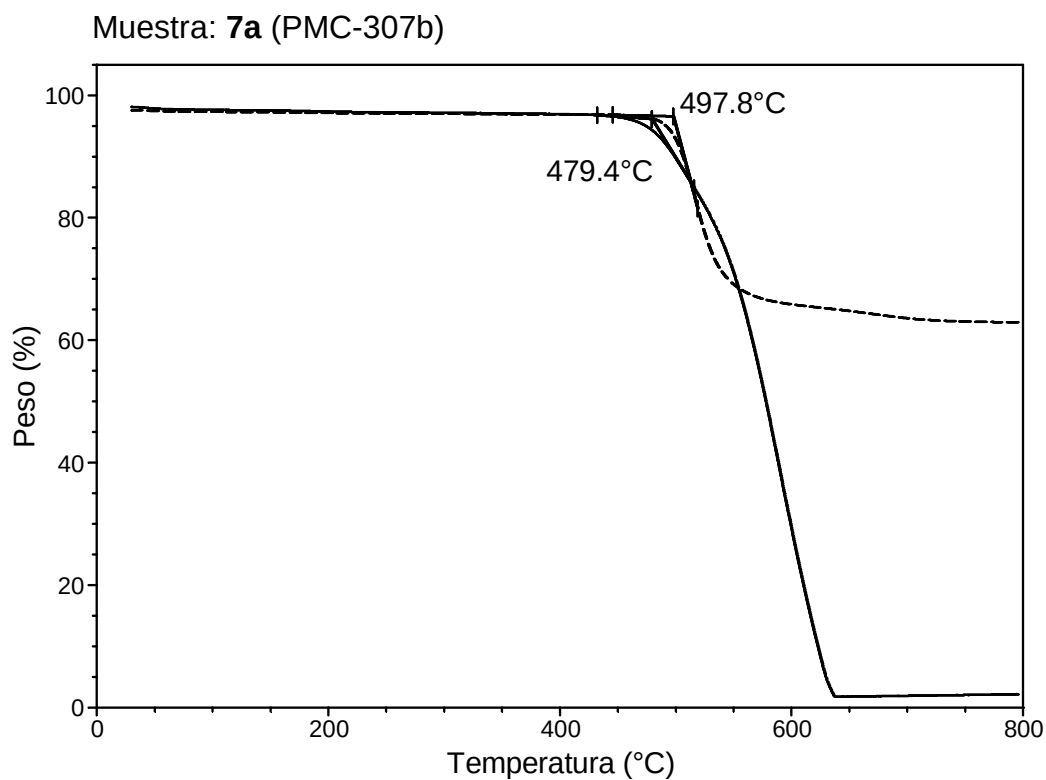


Muestra: **6f** (PMC-476)Muestra: **6p** (PMC-234)

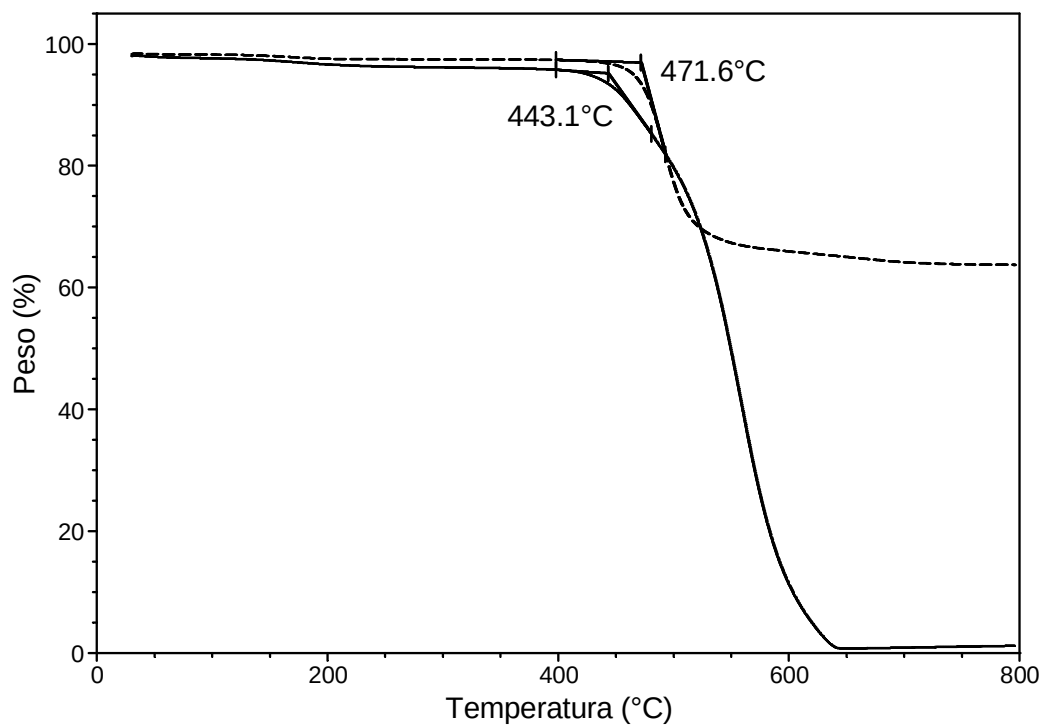
Apéndice E-5: Análisis térmicos polímeros obtenidos de la *N*-acetilisatina con diferentes hidrocarburos aromáticos

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó con 6-10 mg de muestra de polímero en polvo, en atmósfera de aire (—) y de nitrógeno (- - -), con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, hasta 800-1000 °C.

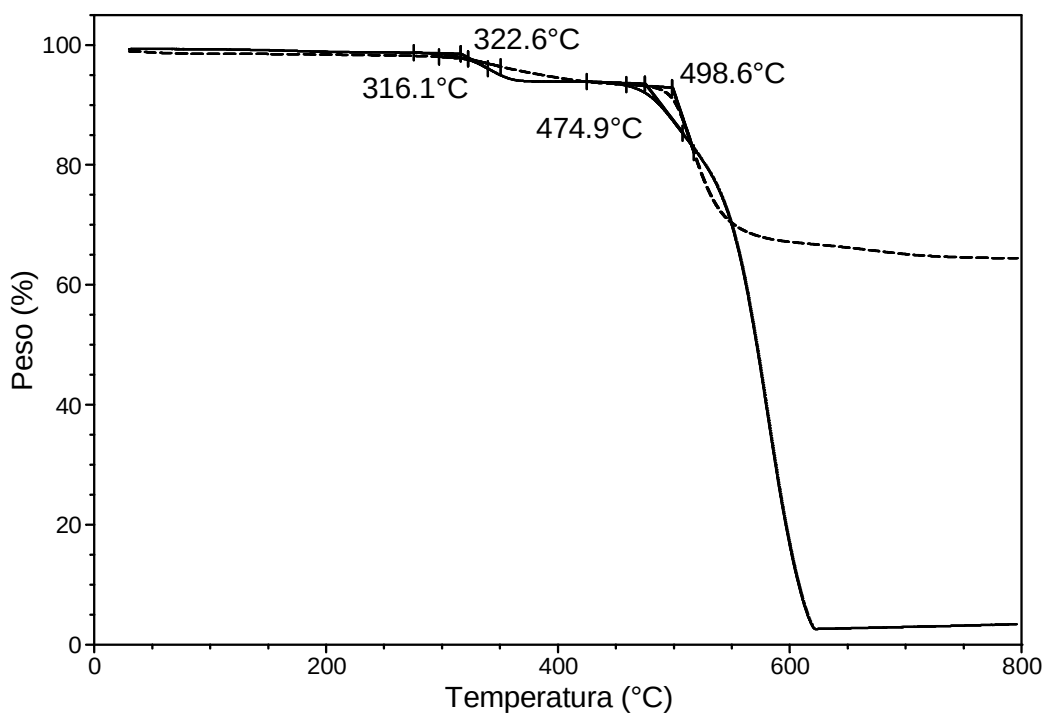
Se empleó un analizador termogravimétrico TGA Q500, TA Instruments.



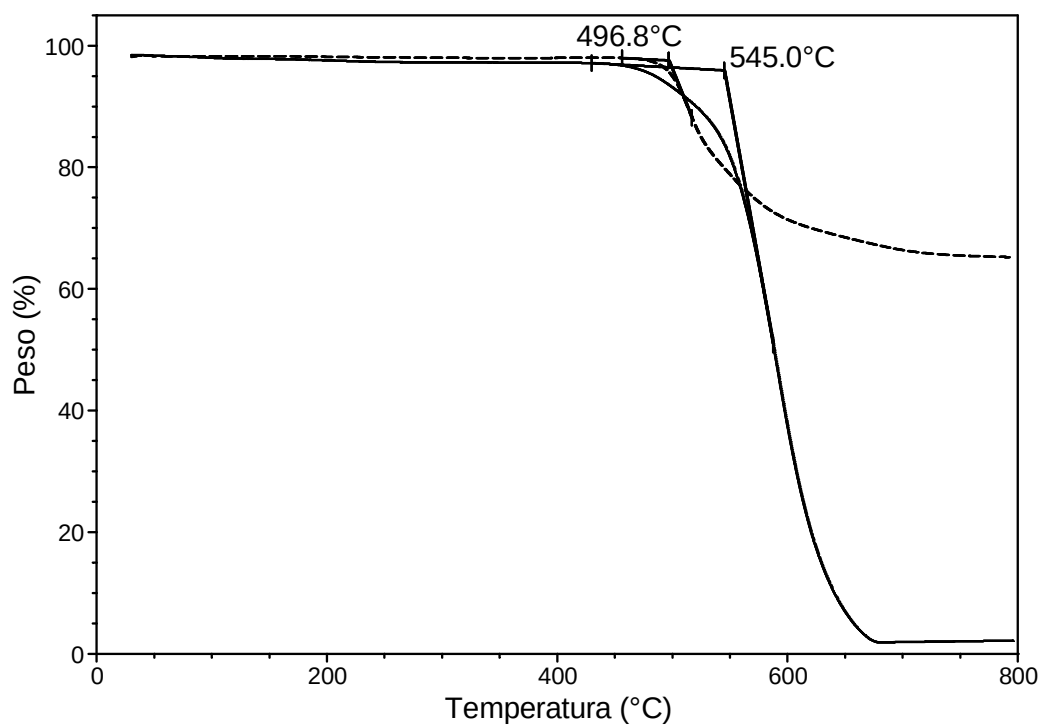
Muestra: **7d** (PMC-142)



Muestra: **7f** (PMC-140)



Muestra: **7g** (PMC-424)



Muestra: **7i** (PMC-252)

