



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Nuevos monómeros para polibenzimidazoles N-sustituidos

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

José Eduardo Pérez Lazcano



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Ana Adela Sánchez Mendoza**

VOCAL: **Profesor: Blas Flores Pérez**

SECRETARIO: **Profesor: Larissa Alexandrova**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Héctor García Ortega**

2° SUPLENTE: **Profesor: Jacinto Eduardo Mendoza Pérez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 104-C, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM, MÉXICO DF.

ASESOR DEL TEMA:

LARISSA ALEXANDROVA

SUSTENTANTE:

JOSÉ EDUARDO PÉREZ LAZCANO

Contenido

1	Introducción.....	5
2	Justificación	7
	Parte I. Antecedentes teóricos y Generalidades	8
3	Polibenzimidazoles.....	9
4	Monómeros.....	15
	4.1 Tetraminas.....	15
	4.2 Ácidos dicarboxílicos	18
5	Sustitución nucleofílica	20
6	Reducción de dinitrocompuestos aromáticos a tetraminas	23
7	Técnicas de caracterización de PBI: Espectroscópicas, Viscosidad, Análisis Térmicos.....	25
	Parte II.Desarrollo experimental.....	28
8	Objetivos	29
9	Síntesis de Monómeros.....	31
	9.1 Precursores de tetraminas	33
	9.2 Síntesis de tetraminas N-sustituidas.....	41
10	Síntesis de Polímeros.....	48
	Parte III.Análisis de resultados	54
11	Precursores tetramínicos y tetraminas	55
12	Polímeros.....	58
	Parte IV.Conclusiones.....	71
	Bibliografía	74
	Apéndice	77
	Espectros de FT-IR	77
	Espectros de RMN.....	82
	¹ H.....	82
	¹³ C.....	92
	TGA y DSC	100

Compuestos sintetizados

- 4,6-di (N-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno (DADNO₂)
- 4,6-di (N-3'-trifluorometil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno (mCF₃DADNO₂)
- 4,6-di (N-3',5'-ditrifluorometil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno (35CF₃DADNO₂)
- 4,6-di (N-2'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno (otDADNO₂)
- 4,6-di (N-4'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno (ptDADNO₂)
- 4,6-di (N-fenilamino)-1,3-diaminobenceno (DADNH₂)
- 4,6-di (N-3'-trifluorometil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno (m CF₃ DADNH₂)
- 4,6-di(N-3',5'-ditrifluorometil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno (35CF₃DADNH₂)
- 4,6-di (N-4'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno (ptDADNH₂)
- 4,6-di (N-2'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno (otDADNH₂)

1 Introducción

Los polibenzimidazoles (PBIs) son una clase de polímeros heterocíclicos lineales de alto rendimiento que contienen núcleos de benzimidazol como unidad repetida, Figura 1.1. Estos polímeros exhiben una excelente combinación de propiedades térmicas, mecánicas y una alta resistencia a la hidrólisis. Existen dos grupos importantes de estos polímeros: PBIs sin sustitución (NH-PBI) y N-sustituidos PBIs (NR-PBI). Los NR-PBI importantes son aquellos que tienen grupos fenilos y son obtenidos por medio de *bis(o-fenil)diaminas* y ácidos dicarboxílicos aromáticos.

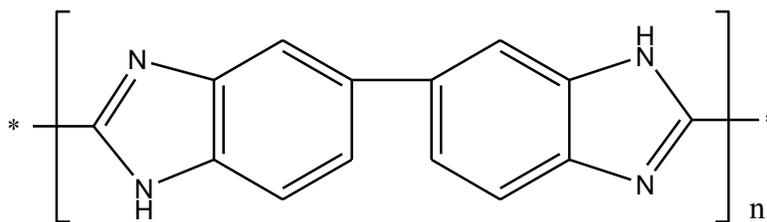


Figura 1.1 Estructura general de polibenzimidazoles

Los polibenzimidazoles parcialmente aromáticos a partir de la 3,3',4,4'-tetraminobifenil y ácidos dicarboxílicos alifáticos fueron desarrollados por Brinker y Robinson en 1959. Un año después se sintetizaron PBIs totalmente aromáticos los cuales presentaban excelente estabilidad térmica y química lo que llevó a un gran avance al campo de polímeros de alto rendimiento. Estos polímeros fueron obtenidos mediante la fusión a altas temperaturas de diaminas aromáticas *o,o'*-disustituidas con ácidos dicarboxílicos aromáticos, o ésteres, utilizando una ruta de dos pasos. La ruta de síntesis en dos pasos consiste en la obtención de prepolímeros y su posterior ciclación completa.

Existen muchos PBIs totalmente aromáticos que han sido preparados por métodos de policondensación en fusión, en disolución y en suspensión; siendo los dos primeros los más importantes.

La policondensación por fusión fue uno de los primeros procesos propuestos para

obtener polímeros, los intervalos comunes de temperaturas se encuentran entre los 380-400 °C. Los polímeros obtenidos por este método suelen ser entrecruzados y poco procesables.

Otro método importante de síntesis de PBIs es la policondensación en disolución con ácido polifosfórico (PPA) o con el reactivo de Eaton, estos se utilizan como medio de reacción y catalizador, lográndose obtener polímeros de alto peso molecular con propiedades similares a los hechos por fusión, en condiciones homogéneas a temperaturas entre los 150-200 °C. Las ventajas que muestra esta vía son la disminución de la temperatura de reacción y la obtención de polímeros lineales y mejor procesables; mientras que la degradación de los monómeros por la alta acidez del medio es uno de los inconvenientes principales.

Debido a las excelentes propiedades mecánicas, no inflamabilidad, estabilidad química y térmica, estos polímeros han sido usados para el recubrimiento de cabinas aeroespaciales, trajes para bomberos, pilotos, astronautas y guantes de protección a alta temperatura. Actualmente también se encuentran como uno de los mejores candidatos para membranas en celdas de combustible a altas temperaturas. Los PBIs han sido poco estudiados por su separación de gases; sin embargo, como la mayoría de polímeros de estructura rígida como poliamidas asimétricas, muestran buenas propiedades de separación de gases con baja permeabilidad.

Uno de los principales problemas que tienen estos polímeros es la baja procesabilidad por lo que en este trabajo se propone la síntesis de nuevos monómeros tetramínicos, de estructura ramificada, que mejoren la solubilidad de los PBIs correspondientes.

2 Justificación

Debido a la estructura rígida y la baja procesabilidad de polibenzimidazoles (PBIs) se ha buscado mejorar la solubilidad mediante la modificación de la estructura de los polímeros, por lo que se ha propuesto:

- El uso de monómeros que contengan enlaces de éteres que reduzcan la rigidez de la cadena.
- Introducción de grupos fluorados, voluminosos y/o laterales que ayuden a la separación de las cadenas poliméricas y de esta manera dificulten el empaque entre moléculas y disminuir la cristalinidad.
- Uso de monómeros con sustituciones en las posiciones 1,3 o asimétricos que disminuyan la regularidad y el orden molecular.

Esto proporciona una mayor solubilidad en disolventes orgánicos apróticos polares tales como dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF) entre otros y en algunos ácidos minerales como el ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Por otro lado, la introducción de cadenas alifáticas y del grupo éter disminuyen la termoestabilidad y la resistencia química.

Considerando las propuestas descritas, los nuevos monómeros tetramínicos se pueden aprovechar para la síntesis de polibenzimidazoles con mayor volumen libre que incremente su procesabilidad y puedan ser usados para la formación de membranas de separación, con el objetivo de mejorar sus propiedades de transporte.

Parte I. Antecedentes teóricos y Generalidades

3 Polibenzimidazoles

Los polímeros como poliarilenéteres, polifenilensulfuros, poliamidas, resinas de isocianatos, polímeros organofluorados, ciertas siliconas y polímeros aromáticos heterocíclicos pueden ser clasificados como polímeros de alto rendimiento. Esta clase de polímeros se caracterizan por poseer propiedades como una excelente fuerza mecánica, alta estabilidad térmica (por encima de los 150 °C combinada con baja inflamabilidad) y resistencia química a diferencia de los polímeros de alto consumo.

El descubrimiento de polímeros de condensación lineal, como las poliamidas y los poliésteres, presentó amplias aplicaciones en la industria en forma de fibras, películas y artículos de molde a finales de la década de 1950. El uso de monómeros que contenían el grupo *o*-fenildiamino y un ácido dicarboxílico alifático fueron usados para obtener polibenzimidazoles (PBI) de alto peso molecular patentados por Brinker y Robinson en 1955 y cuya primer tetramina usada tenía la siguiente estructura:

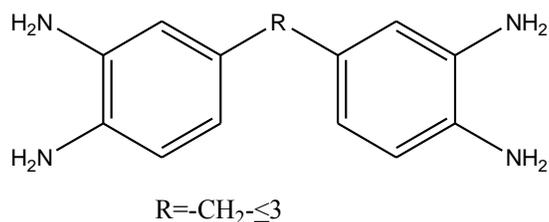


Figura 3.1: Monómeros tetramínicos.

Tetraminas como la 3,3'-diaminobencidina y compuestos como *bis*-3,4-diaminofenil fueron utilizados por su fácil preparación. En las primeras síntesis de PBI los ácidos dicarboxílicos usados contenían cadenas alifáticas de 4 a 8 carbonos. Esquema 3.2.

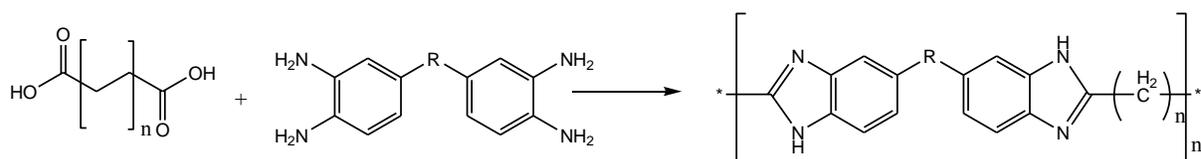


Figura 3.2: Primeros Pubis.

La reacción entre estas dos especies químicas es rápida y completa, sin el uso de presión o vacío para obtenerlos, las temperaturas de reacción son entre 100-350 °C en ausencia de oxígeno. [1]

PBIs sintetizados con ácidos dicarboxílicos aromáticos, propuestos por Vogel y Marvel en 1961, mostraron una mejoría en la estabilidad térmica de los Pubis, sin descomposición hasta 600 °C. Pubis con ácidos dicarboxílicos alifáticos tienen degradación incipiente a 450 °C.

Algunos Pubis mostraban poca solubilidad en DMSO, ácido fórmico, DMF y ácido sulfúrico concentrado, pudiéndose determinar viscosidad inherente y también el peso molecular:

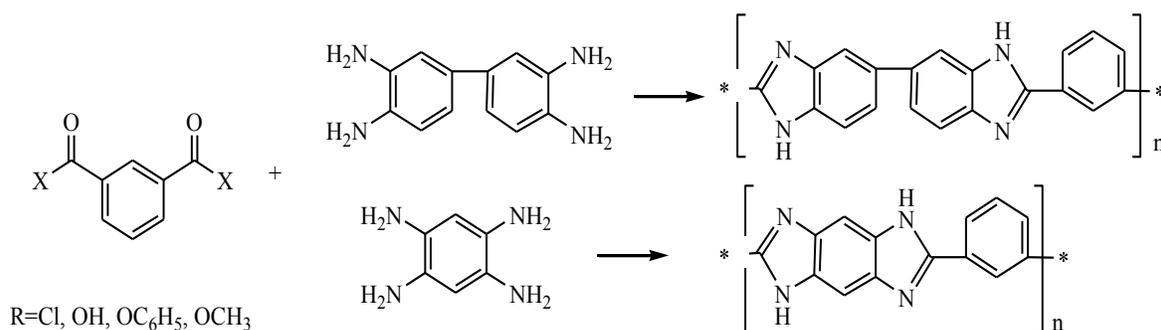


Figura 3.3: Polímeros hechos por Vogel y Marvel

En 1963 Vogel y Marvel también propusieron la síntesis de Pubis vía interfacial, con el uso de cloruros de ácido y las mismas tetraminas, pero a diferencia de la policondensación por fusión se obtuvieron polímeros de bajos pesos moleculares.

También realizaron sintetizaron polímeros intercambiando los hidrógenos de los nitrógenos por grupos arilo. Los Pubis basados en la 1,3-dianilino-4,6-diaminobenceno mostraron un peso molecular sutilmente superior, pero térmicamente presentaban una estabilidad ligeramente menor. [2,3]

Una de las primeras propuestas para describir el mecanismo de formación entre los compuestos tetramínicos y ácidos dicarboxílicos (o sus fenil ésteres) era la aminólisis para obtener una aminoamida, posteriormente una deshidratación para

la formación del heterociclo (A); mecanismo de reacción similar a la formación de poliamidas en dos pasos. Sin embargo, una segunda aminólisis del $-NH_2$, en la posición *orto*, es más rápida que la deshidratación evitando la formación de benzimidazol, por lo que este mecanismo de reacción (B) se excluye.

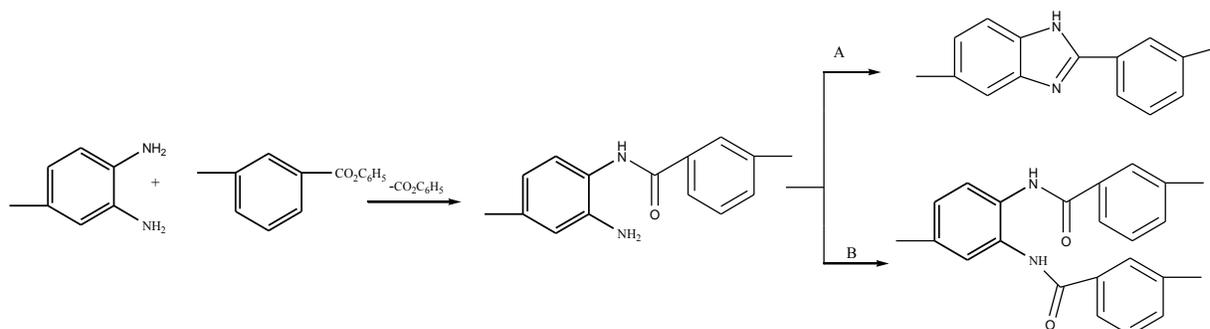


Figura 3.4: Primeros mecanismos de reacción propuestos

Evidencias experimentales con PBI de bajos pesos moleculares, hechas por Wrasidlo y Levine [5], han demostrado que el primer paso es una imidación seguida de una deshidratación; siendo el mecanismo propuesto, con un difenil éster y una tetramina, el aceptado.

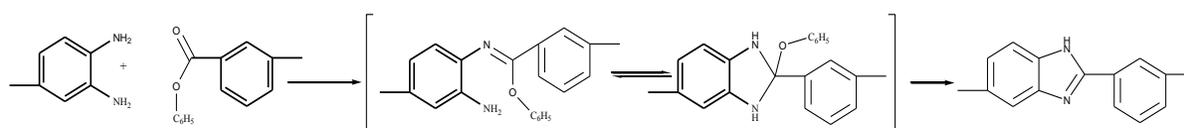


Figura 3.5: Mecanismo de reacción para la formación de PBI

En 1964 Imai e Iwakura propusieron el uso de ácido polifosfórico (PPA) como medio de reacción para la formación de PBIs, empleando ácidos dicarboxílicos y tetraminas aromáticas, obteniendo polímeros con mejor procesabilidad. La utilidad de este reactivo se había comprobado efectivamente como agente de condensación en síntesis orgánica. [6]

El PPA actúa simultáneamente como un ácido fuerte y un ácido de Lewis incrementando la carga positiva sobre el carbonilo haciéndolo más electrofílica. La síntesis de PBIs se llevaba a cabo en condiciones homogéneas en el intervalo de

150-200 °C obteniéndose productos de alto peso molecular. Sin embargo, el uso de este reactivo tenía un número específico de inconvenientes: una alta actividad corrosiva, baja disponibilidad comercial, la necesidad de preparación antes de la síntesis de poliheteroarilenos, el uso de cantidades bajas de monómeros, necesidad de diluir la disolución de PPA antes de precipitar los productos lo que implicaba un aumento del volumen del disolvente. [7]

El reactivo de Eaton, usado por Ueda en 1985, es un medio alternativo al uso del ácido polifosfórico, el cual es una mezcla homogénea de ácido metansulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) y pentóxido de fósforo (P_2O_5) 1:10 m/m. [8] La ventaja es la rápida y directa policondensación de ácidos dicarboxílicos con tetraminas protonadas y su fácil eliminación con respecto al uso de PPA. Con el uso de estos dos reactivos se logran obtener PBIs de alto peso molecular de manera rápida y en condiciones relativamente suaves. [9]

Algunas de las estrategias para mejorar la solubilidad de polímeros rígidos está basada en la incorporación de grupos como: éter, *m*-fenilenos, hexafluoropropildienos en las cadenas. En el caso de PBIs, la estructura y posición que los sustituyentes pueden tener en las tetraminas o los ácidos dicarboxílicos, suele determinar la facilidad de manejo, sobre todo en la solubilidad en los N-sustituidos. Existen diversas tendencias cualitativas en relación estructura-solubilidad como son:

- Polímeros que contengan grupos *m*-fenilos adyacentes a una unidad de benzimidazol tienden a mejorar la solubilidad, debido a que disminuyen el acomodo entre unidades. Los polímeros con un alto orden y empaquetamiento son menos solubles.
- Puentes de oxígeno, sulfuros y sulfonas entre unidades aromáticas mejoran la flexibilidad de la cadena y generalmente implican una mejora en la solubilidad.
- Diaminobencidina y tetraminofenil éteres producen polímeros más flexibles y solubles, enlaces sencillos C-C o C-O fungen como “bisagras” en las

cadena.

- Grupos metilo o fenilo en el nitrógeno mejoran las propiedades de solubilidad en DMSO y ácido fórmico.
- Ciertos grupos heterocíclicos con propiedades de donación de electrones como piridinas o fenoxatinas, mejoran solubilidad en disolventes apróticos.[10]

Este tipo de polímeros debido a su excelente combinación de propiedades de estabilidad térmica/química y mayor procesabilidad, han sido usados para la elaboración de materiales resistentes al fuego y la formación de membranas de separación de gases. [7] También pueden ser utilizados como polímeros soporte para reacciones óxido-reducción. El anillo imidazol se coordina directamente con un metal de transición como el Pd, este sistema (PBI/Pd⁰, el complejo inicial es a partir de PdCl₂) es muy efectivo en la reducción de nitro compuestos a las correspondientes aminas o de alquenos a los alcanos. [11]

Los PBIs sulfonados y fosfonados son usados para membranas de conductividad protónica que funcionan a presión atmosférica y a altas temperaturas, por encima de los 200 °C. Esta aplicación ha motivado en años recientes una extensa investigación por su uso en el diseño de tecnologías de celdas de combustibles. [12]

PBIs modificados, mediante la sustitución del protón del -NH- por silanos y grupos orgánicos, tienen mejor procesabilidad y también se pueden utilizar para membranas de separación, muchas de ellas presentan propiedades de permeación presentando ciertas selectividad en mezclas de gases como: H₂, CO₂, O₂, N₂ y CH₄. El tratamiento térmico de algunos polímeros, la adición de grupos voluminosos y el control en las condiciones de reacción durante la polimerización ayudan a prevenir el alto empaquetamiento, esto no solo ayuda a la permeabilidad sino que también la mejora para ciertos gases y en otros casos la selectividad de los mismos. [13]

Los polímeros más importantes de este tipo son los poli(N-fenil)sustituidos en los que participan N,N'- difenilamina sustituida y ácidos dicarboxílicos. La preparación más efectiva de este tipo de compuestos es por medio de dos pasos que incluye una policondensación en disolución a baja temperatura seguido de un tratamiento térmico para la formación de los correspondientes ciclos.

4 Monómeros

La formación de los PBIs se hace por medio de dos tipos de grupos funcionales: una *o*-diamina y un carbonilo, el cual puede encontrarse como ácido, éster o cloruro de ácido.

Los PBI son usualmente preparados por reacción de bis-*o*-diaminas con ácidos dicarboxílicos o derivados. La estructura de estos monómeros determina las propiedades de los productos finales. En la búsqueda de mejorar sus características se ha desarrollado la síntesis de nuevas tetraminas aromáticas *N*-sustituidas y ácidos dicarboxílicos, o derivados, razón por la cual es necesario incluir un breve repaso de las principales rutas de síntesis de estas especies químicas.

4.1 Tetraminas

Desde el descubrimiento de los PBIs se han diseñado rutas de síntesis de tetraminas aromáticas de anillos fusionados, compuestos tipo *bis* que contengan oxígeno y sulfuro; además también se ha buscado sustituir el protón del benzimidazol por grupos funcionales aromáticos o alifáticos. Las rutas son variadas y en muchas de ellas es necesario el uso de nitrobenzenos que pueden contener sustituyentes halogenados en posiciones *orto* que ayuden a la obtención de las correspondientes aminas vía sustitución nucleofílica aromática.

Entre los primeros monómeros tetramínicos se encuentra el 3,3',4,4'-tetraminobifenilo, (Figura 4.2-a), el cual se preparaba comercialmente partiendo del *o*-cloronitrobenceno para formar un diclorohidrazobenceno, seguido de un transposición bencidínica, para formar diclorobencidina y la aminación directa con amoníaco en presencia de cloruro de cobre (II) como catalizador. Esquema de síntesis en Figura 4.1.

Otro reactivo usado con frecuencia es la 3,3',4,4'-tetraminobifenilsulfona, (Figura 4.2-b). Se obtiene a partir de la reacción de *p*-cloronitrobenceno y etil xantato seguido de una reducción y protección de los grupos nitro; para posteriormente

oxidar la sulfona y realizar una nitración, y obtener la previa tetramina, finalmente se efectúa una reducción y la desprotección del primer grupo amino[14].

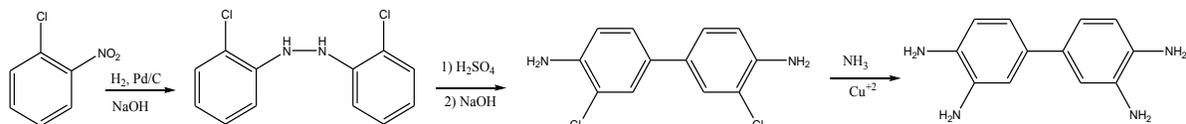


Figura 4.1: Síntesis comercial de 3,3',4,4'-tetraminobifenil.

Compuestos como 1,2,4,5-tetraminobenceno, 1,3-dimetilamino-4,6-diaminobenceno o 1,3-difenilamino-4,6-diaminobenceno se obtienen de la nitración del *m*-diclorobenceno para formar el 1,3-dicloro-2,4-dinitrobenceno, (Figura 4.2-c). La aminación de este producto procede de manera sencilla con el uso de amoníaco, aminas aromáticas, aminas alifáticas y finalmente la reducción de los grupos nitro; este método de síntesis es conveniente cuando se quieren obtener monómeros N-R sustituidos.

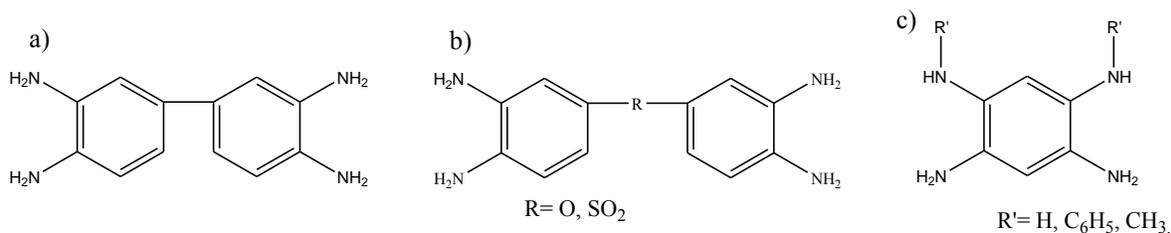


Figura 4.2 Monómeros tetramínicos comunes.

Cuando no es posible o no se quiere obtener directamente los N-R compuestos también es posible recurrir a otro tipo de reacciones conocidas como entrecruzamiento. La reacción de entrecruzamiento se realiza promoviendo la sustitución de los protones de los -NH-, por su mayor reactividad, por moléculas que forman puentes entre dos nitrógenos de las cadenas.[3]

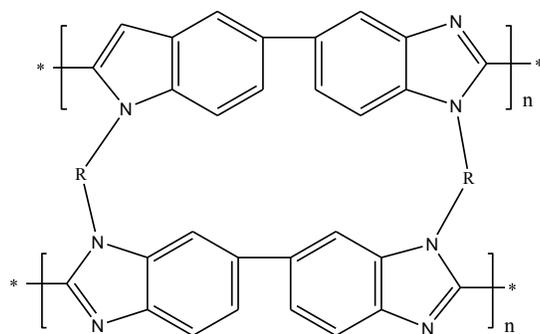


Figura 4.3 Entrecruzamiento para la formación de N-R PBIs.

Otro tipo de monómeros tetramínicos se sintetizan a partir de compuestos como hidroquinonas y 5-cloro-2-nitroanilina, los productos así obtenidos tienen gran extensión, puesto que la hidroquinona sustituye al cloro para dar 1,4-bis(3-amino-4-nitrofenoxi)fenil; el cual es reducido mediante el uso de hidrazina con Pd/C como catalizador, para obtener el monómero; la siguiente figura muestra la ruta de síntesis[15]:

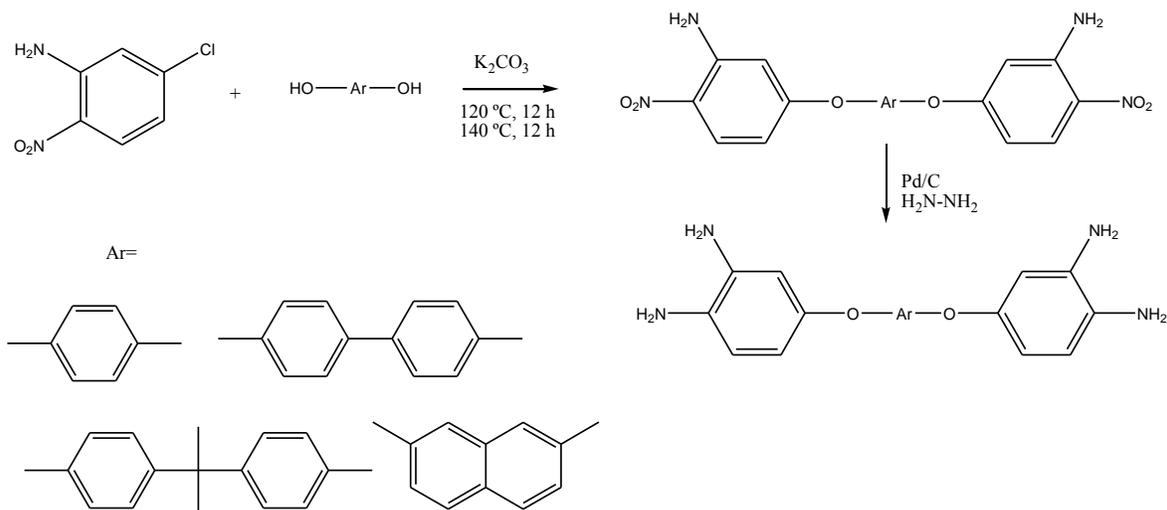


Figura 4.4 Nuevos monómeros tetramínicos a partir de hidroquinonas.

Para la síntesis de monómeros tetramínicos se parte en general de dinitrocompuestos aromáticos y nitroanilinas con grupos halogenados en posiciones *orto*; los pasos principales para obtener estos precursores de polímeros son:

- Sustitución nucleofílica del halógeno por alguna amina alifática, amina

aromática o nucleófilo.

- Reducción de los dinitrocompuestos a la correspondiente aminas.

Generalmente las tetraminas monoaromáticas son muy sensibles a la oxidación y deben ser bajo una atmósfera de gas inerte o convertirlas en el clorhidrato correspondiente [16].

4.2 Ácidos dicarboxílicos

Para la formación de polibenzimidazoles es importante el uso de compuestos carboxílicos ($X-C=O$, donde $X=OH$, $R-O$, halógenos). Entre los primeros reactivos que se utilizaron para la formación de los PBIs se usaron ácidos dicarboxílicos alifáticos mediante un proceso de policondensación por fusión con ácido octano-1,8-dicarboxílico (ácido sebácico) y ácido hexanodioico (ácido adípico).[17]

Para mejorar la propiedades de los PBIs se recurrió al uso de ácidos aromáticos, entre los más sencillos que existen se encuentra el ácido isoftálico (Figura 4.5-a), que se prepara a escala industrial por oxidación de alquil bencenos.[18] Debido a la presencia grupos $-OH$ estos suelen formar puentes de hidrógeno, mostrando puntos de fusión altos y estabilidad química, por lo que no se degradan a temperaturas altas ni por efectos atmosféricos como la oxidación.[19]

Kumbharkar mediante la incorporación de grupos funcionales voluminosos como *ter*-butilos al ácido isoftálico obtuvo el ácido 5-*ter*-butil isoftálico (Figura 4.5-b), logrando mejorar el volumen fraccional libre y la solubilidad de los PBIs sintetizados con este.[20]

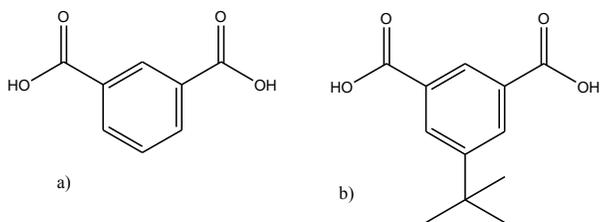


Figura 4.5 Ácido isoftálico y ácido 5-*ter*-butil isoftálico.

Para mejorar la procesabilidad de polímeros se aumenta la distancia entre fragmentos rígidos con la adición de puentes éter o grupos hexafluorados entre los anillos, Figura 4.6:

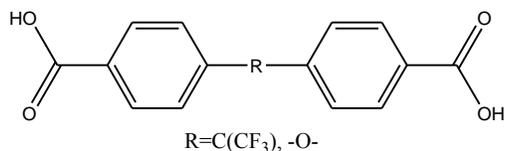


Figura 4.6 Ácidos bis-carboxílicos aromáticos.

Los compuestos perfluorados se obtienen mediante la reacción de dos moles de tolueno con perfluoroacetona seguida por la oxidación de los metilos para obtener el correspondiente ácido dicarboxílico.[21] La adición de grupos -CF₃ dentro de la base de la cadena polimérica incrementa la solubilidad, estabilidad térmica, resistencia al calor y a la oxidación, decrementa la cristalinidad de los polímeros y la absorción de agua.[22] El uso de diácidos con puentes éter aumenta también la procesabilidad, ya que al igual que en las tetraminas, hace que las cadenas sean menos rígidas que aquellos polímeros que se deriven de ácido ftálicos.[11]

Aunque el uso de ácidos dicarboxílicos se ha extendido últimamente por el uso de PPA y del reactivo de Eaton, en un principio era más común el uso ésteres. También existe la opción del uso de nitrilos con comportamiento químico similar; en los productos de la policondensación se elimina amoniaco en lugar de agua. [23]

5 Sustitución nucleofílica

Para la síntesis de los PBIs se han usado múltiples tetraminas similares a la 3,3',4,4'-tetraminobifenil o 3,3'-diaminobencidina, estos fueron obtenidos mediante la reacción de Ullmann, teniendo como precursor nitrocompuestos aromáticos con un grupo halogenado en la posición 2.

Muchos PBIs son sintetizados con tetraminas *bis*-aromáticas (Figura 4.2-a), pero pocos polímeros son obtenidos con reactivos como el 1,2,4,5-tetraminobenceno, siendo la estructura general de interés. La síntesis de este último se realiza mediante la nitración de *m*-diclorobenceno, con ácido sulfúrico y nítrico. El proceso se orienta por los cloruros que la dirigen a posiciones *orto* y *para*; posteriormente existe una sustitución nucleofílica con amoniac y la reducción de los nitrocompuestos. Esta ruta de síntesis es importante para obtener tetraminas monoaromáticas N-sustituidas.

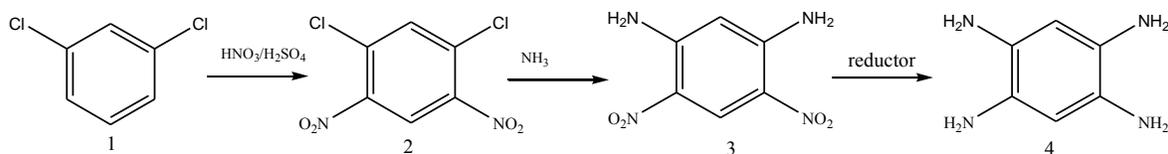


Figura 5.1: Ruta de síntesis para la 1,2,4,5-tetraminobenceno.

La sustitución nucleofílica aromática (S_NAr) procede de manera lenta y no es fácil para los sustratos; sin embargo, existen cuatro condiciones que favorecen la reacción: (1) reacciones activadas por grupos electroattractores en posiciones *orto* y *para*; (2) reacciones catalizadas por bases fuertes para la formación de arenos intermedios; (3) reacciones iniciadas por electrodonadores; (4) reacciones en las cuales el nitrógeno de una sal de diazonio es reemplazada por un nucleófilo.[25]

Los sustituyentes electroattractores fuertes activan el anillo del benceno para las reacciones S_NAr y electrodonadores las desactivan; los electroattractores vuelven al anillo menos rico en electrones facilitando el acercamiento de nucleófilos.

La S_NAr ocurre en dos etapas: (1) ataque a un carbono que contiene un buen

grupo saliente (2) restablecimiento de la aromaticidad del anillo por la salida del grupo. Los nucleófilos entrantes deben ser bases más fuertes, los sustituyentes reemplazados son bases más débiles.[26] En la Figura 5.2: a) mediante la deslocalización de los electrones se muestra la relación existente de las posiciones 2 y 4 para la sustitución y b) la formación de un compuesto cuadrático en la sustitución de anilina por un fluoruro, mecanismo propuesto mediante estudios cinéticos como alternativa al clásico conocido.[27]

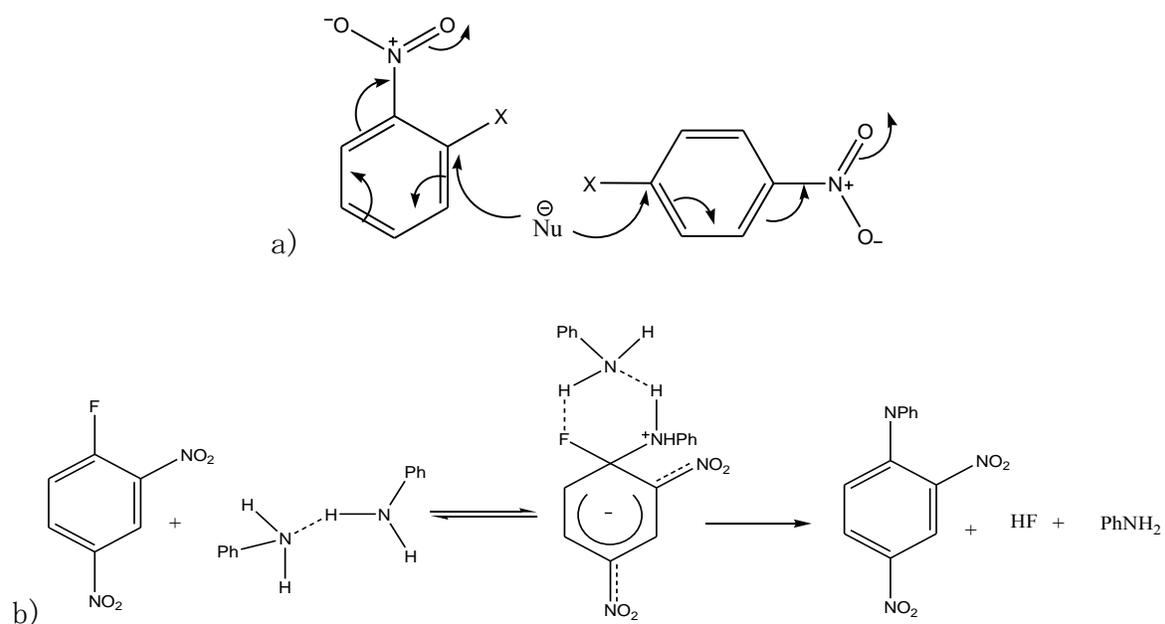


Figura 5.2: a) Posiciones que favorecen S_NAr con -NO₂, electroattractor fuerte.
b) Mecanismo de reacción propuesto para la S_NAr.

Los compuestos aromáticos con el grupo -NO₂ son los más utilizados para las S_NAr ya que este es un activante fuerte. El desplazamiento intermolecular de un dinitrobenceno en *orto* y *para* procede rápidamente para darnos varios productos de sustitución, pero no el que encuentra en posición *meta*. Sustituciones S_NAr de haluros aromáticos activados, especialmente de aromáticos fluorados, provee medios útiles para la construcción de diételes o aminas aromáticas. [28]

Los grupos salientes más comunes en la sustitución nucleofílica alifática y aromática suelen ser: haluros, sulfatos, sulfonatos, NR₃⁺ entre otros. Grupos

como $-\text{NO}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{OAr}$, $-\text{SO}_2\text{R}$ y SR no se reemplazan fácilmente en compuestos alifáticos pero sí en sistemas aromáticos. Otra característica que puede determinar la sustitución es el efecto de la especie atacante, y su reactividad depende de las condiciones; de manera muy aproximada se puede dar una lista de su eficiencia: $-\text{NH}_2 > \text{Ph}_3\text{C}^- > \text{PhNH}^- > \text{ArS}^- > \text{RO}^- > \text{R}_2\text{NH} > \text{ArO}^- > -\text{OH} > \text{ArNH}_2 > \text{NH}_3 > -\text{I} > -\text{Br} > -\text{Cl} > \text{H}_2\text{O} > \text{ROH}$. La nucleoficidad es generalmente dependiente de la fuerza de la base, éste concepto también es aplicado a anilinas sustituidas.[29]

El uso de anilinas sustituidas, como nucleófilos, para la síntesis de compuestos tetramínicos monoaromáticos (Figura 4.2-c) es de interés particular y se pueden obtener a partir del 1,3-dicloro-4,6-dinitrobenzoceno (Figura 5.1-2). La basicidad de las aminas aromáticas es afectada por la sustitución en el anillo, grupos electrodonadores como $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, y $-\text{NH}_2$ incrementan la basicidad mientras que los grupos como $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{X}$ la decrecientan es por ello importante la posición y el grupo contenido en anilinas.[30]

6 Reducción de dinitrocompuestos aromáticos a tetraminas

Uno de los pasos importantes para la obtención de tetraminas es la reducción de grupos nitro a las aminas correspondientes por lo que se busca condiciones que favorezcan el proceso. Muchos productos suelen ser sensibles al aire en disolución, formando productos tales como hidroxilaminas u oximas. Por esta razón se requiere la exclusión del aire durante el proceso para maximizar el rendimiento. Adicionalmente el O₂ tiene una probable influencia adversa sobre la vida del catalizador.

Un gran número de catalizadores han sido usados para la hidrogenación, usualmente metales de transición como paladio, hierro, platino o níquel son utilizados. Entre las combinaciones más comunes se encuentran: Fe + AcOH, Zn + NaOH, Fe, Sn + HCl, H₂ + Ni-Raney, H₂-PtO₂, H₂-Pd/C, y N₂H₄-Pd/C; sulfuro de sodio y polisulfuros. Nitrocompuestos aromáticos son reducidos a aminas con ácido fórmico y Pd/C.

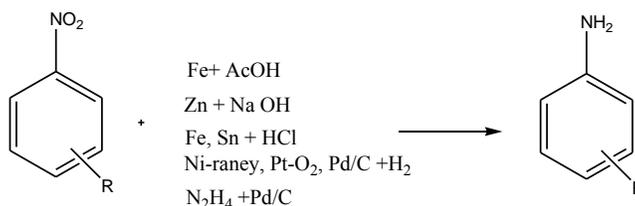


Figura 6.1 Combinaciones comunes para reducciones.

La elección del catalizador es un proceso complicado y depende de su efectividad. El paladio suele emplearse como sustituto del platino por ser más barato y tener la misma efectividad. La hidrogenación de nitrocompuestos aromáticos a tetraminas es rápida y la velocidad de la reacción está limitada en ocasiones por la velocidad de transferencia del hidrógeno al catalizador. [31]

Se considera que las hidroxilaminas como productos intermediarios no se acumulan en la reducción de nitrocompuestos aromáticos, no obstante, en muchos

sistemas se han encontrado estos intermediarios en altos rendimientos.

Muchas de las combinaciones metal/H₂ alcanzan a reducir a hidroxilaminas o en el caso de dinitrocompuestos aromáticos suelen ser selectivos reduciendo solo un -NO₂, sobre todo los que contienen un grupo alquilo en la posición *orto*. Con agentes como Na₂S·9H₂O los compuestos diamínicos se obtienen con bajos rendimientos de aproximadamente el 30%. [2, 32]

La reducción por medio de hidruros es otro método empleado; en síntesis orgánica se ha propuesto el uso de NaBH₄ con catalizadores de NiCl₂·6H₂O para la reducción de nitrilos y nitrobenzenos obteniendo excelentes rendimientos con la ventaja de originar aminas protegidas para evitar su oxidación.[33]

Otro agente reductor atractivo es el polimetilhidrosiloxano (PMHS) por su bajo costo, no toxicidad y estabilidad en aire, en contraste con otros agentes como el LiAlH₄, boranos e hidrógeno que suelen ser peligrosos. Catalizadores como Pt, Sn, Ti y especies de Pd han sido usados en combinación con PMHS para la reducción de grupos funcionales orgánicos.[34]

Lipowitz y Bowman reportaron una simple reducción catalizada de nitrobenzeno con Pd/C con PMHS en etanol con rendimientos cercanos al 90%. La presencia de sustituyentes ya sea electrodonadores o electroattractores, independientemente de la posición, no influyen en la reducción. Uno de los inconvenientes es la formación de un gel derivado del PMHS.[35, 36]

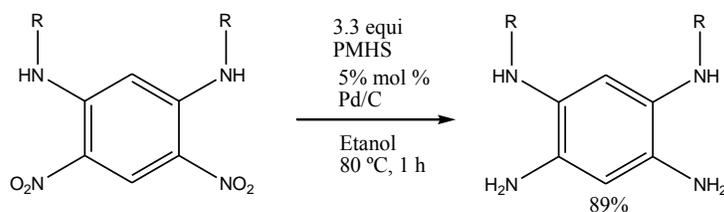


Figura 6.2 Condiciones de reducción propuestas con PMHS

Este reductor es una buena alternativa por su fácil manejo y estabilidad a condiciones ambientales, por lo que se empleará en la reducción de aminas correspondientes en este trabajo.

7 Técnicas de caracterización de PBI: Espectroscópicas, Viscosidad, Análisis Térmicos

Existen múltiples métodos que se emplean para determinar la estructura de PBI, entre las técnicas espectroscópicas usadas con mayor frecuencia son la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), cuyo objetivo principal es obtener información sobre la desaparición de grupos funcionales como -NH_2 ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) y C=O ($1800\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$); así como la formación de nuevos enlaces -C=N- , cuya señal característica se encuentra en el intervalo de 1600 cm^{-1} . [5, 37]

El uso de resonancia magnética de hidrógeno ($^1\text{H-RMN}$) permitiría la observación directa de la conformación de hidrógenos, pero debido a la insolubilidad de los PBIs es complicada la asignación de señales. El inconveniente de estos espectros es el traslape y la ampliación de señales. [38]

Técnicas termogravimétricas son empleadas para la determinación de estabilidad de este tipo de polímeros las más comunes son TGA, en atmósfera de N_2 y en aire, la información proporcionada en estas curvas son pérdidas de masa debido a la descomposición. La temperatura típica de degradación de polibenzimidazoles que está por encima de los $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Con el uso de DSC (Differential Scanning Calorimetry), se mide la energía calorífica por unidad de tiempo, a una muestra de polímero se pueden obtener temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m). [2, 39] Los cambios estructurales afectan la estabilidad térmica, algunos de ellos muestran dos regiones de descomposición una entre $450 \text{ }^\circ\text{C}$ y otra en $580 \text{ }^\circ\text{C}$. [40]

La viscosidad es la propiedad de todo fluido a resistirse al flujo, que puede verse como la fricción entre las moléculas. En polímeros la viscosidad relaciona el

tamaño de las moléculas (peso molecular).

La viscosidad absoluta (medida en poise) no es de nuestro interés; pero la viscosidad relativa si lo es como cambio de viscosidad con respecto al disolvente puro.

La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero y se relaciona con el peso molecular viscosimétrico, M_η , que puede ser determinado con la relación empírica de Mark-Houwink-Sakurada:

donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, η es la viscosidad de la disolución y η_0 del disolvente puro, K y α son parámetros que dependen del soluto, disolvente y la temperatura. Experimentalmente se obtienen las viscosidades reducidas $((\eta - \eta_0)/(\eta_0 C))$ de disoluciones de polímeros a diferentes concentraciones y se grafican en función de la concentración. Los puntos en cuestión definirán una línea cuya ordenada al origen es la viscosidad intrínseca, ésta nos permite despejar el valor de M_η de la ecuación si se conocen los parámetros K y α que se encuentran tabulados para una gran variedad de disolventes y estructuras poliméricas.

Si K y α no se encuentran en tablas éstas se pueden determinar de manera experimental con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada escrita de forma logarítmica, que al igual que en la ecuación anterior sus puntos describen una línea recta:

La viscosidad relativa, η_r , está relacionada con la viscosidad inherente, η_{inh} , ya que se utiliza algunas veces como una aproximación a la viscosidad intrínseca. Las ecuaciones usadas para calcular las viscosidades son:

— —

—

La viscosidad de un polímero depende del peso molecular alcanzado en la polimerización y de la disposición de las cadenas macromoleculares en disolución o la interacción polímero-disolvente.[41, 42] En la mayoría de los casos no es necesario calcular el peso molecular, basta con tener un valor de viscosidad.

Parte II. Desarrollo experimental

8 Objetivos

Principales

1. Desarrollar una metodología para la síntesis de tetraminas N-sustituidas con grupos aromáticos como nuevos monómeros para obtener polibenzimidazoles ramificados con alto volumen libre.
2. Realizar pruebas de polimerización de PBIs basadas en nuevas tetraminas N-sustituidas y del ácido 4,4'-(oxibis) benzoico, en disolución usando el reactivo de Eaton.

Particulares

- Síntesis de diaminodinitro compuestos aromáticos como premonómeros.
 - Obtener a partir de 1,3-dicloro-2,4-dinitrobenceno compuestos diamínicos sustituidos con anilinas que contengan trifluorometilos y *ter*-butilos
 - Determinar las condiciones de reacción necesarias para obtener óptimos rendimientos.
 - Caracterización de compuestos obtenidos por ¹H-RMN, ¹³C-RMN, FT-IR, DSC y TGA.
- Reducción de diaminodinitro compuestos aromáticos para la formación de tetraminas.
 - Encontrar un reactivo apropiado para reducción de diaminodinitro compuestos aromáticos para la formación de tetraminas correspondientes.
 - Determinar las condiciones de reacción para la reducción de las tetraminas.
 - Caracterizar compuestos obtenidos por medio de ¹H-RMN, ¹³C-RMN, FT-IR, DSC y TGA.

- Síntesis de polímeros por ruta de dos pasos usando reactivo de Eaton.
 - Síntesis de polímeros.
 - Caracterización estructural FT-IR, 1H-RMN, análisis térmicos (DSC, TGA), viscosidad inherente.

9 Síntesis de Monómeros

Materiales y Equipos

Los reactivos empleados para la síntesis de las tetraminas son:

- 1,3-dicloro-4,6-dinitrobenceno, >99%.
- Anilina, 99%.
- 2-(*ter*-butil)anilina, 98%.
- 4-(*ter*-butil)anilina, 99%.
- 3,5-bis(trifluorometil)anilina, 97%.
- 3-(trifluorometil)anilina, ≥99%.
- Polimetilhidrosiloxano (PMHS), average Mn 1,700-3,200.
- Ácido 4,4'-(oxibis) benzoico, 99%.
- Ácido metansulfónico (CH₃SO₃H), ≥99.5%.
- Pentóxido de fósforo (P₂O₅), 98%.
- Pd/C, 10% m/m.

Reactivos adquiridos en Sigma-Adrich a excepción del ácido 4,4'-(oxibis) benzoico adquirido en TCI América y 1,3-dicloro-4,6-dinitrobenceno de Panslavia Chemicals.

El pentóxido de fósforo y el ácido mentansulfónico se utilizaron para la preparación de reactivo de Eaton. En un matraz de dos bocas se colocan 14.1 g de pentóxido de fósforo y 141 g de ácido mentansulfónico, aproximadamente proporción 1:10 en masa, la mezcla se agita hasta la disolución completa del pentóxido. La preparación se realiza en un espacio cerrado con atmósfera de argón.

Los productos obtenidos se caracterizaron por las siguientes técnicas: FT-IR, ^1H , ^{13}C -RMN, TGA, DSC y SDT para los polímeros, los equipos utilizados fueron:

- Espectrofotómetro Thermo Scientific, Nicolet 6700 FT-IR.
- Bruker, Avance 300 MHz.
- Varian, Unity 300 MHz.
- TGA Q5000, TA Instruments.
- DSC Q100, TA Instruments.
- SDT Q600, TA Instruments.

La determinación de la viscosidad de las disoluciones de polímeros se realizó en un viscosímetro Ubbelohde modelo 150 L97.

A cada una de estos productos se les nombra de acuerdo a la posición correspondiente en que la anilina tiene el sustituyente.

9.1 Precusores de tetraminas

Para la síntesis de los precursores tetramínicos se partió de 1,3-dicloro-4,6-dinitrobenzocloruro para la sustitución de cloruros por anilinas. Se buscó las condiciones óptimas de tiempo, temperatura y régimen de calentamiento para obtener rendimientos altos. La reacción así como la estructura de las anilinas empleadas se muestra en la Figura 9.1:

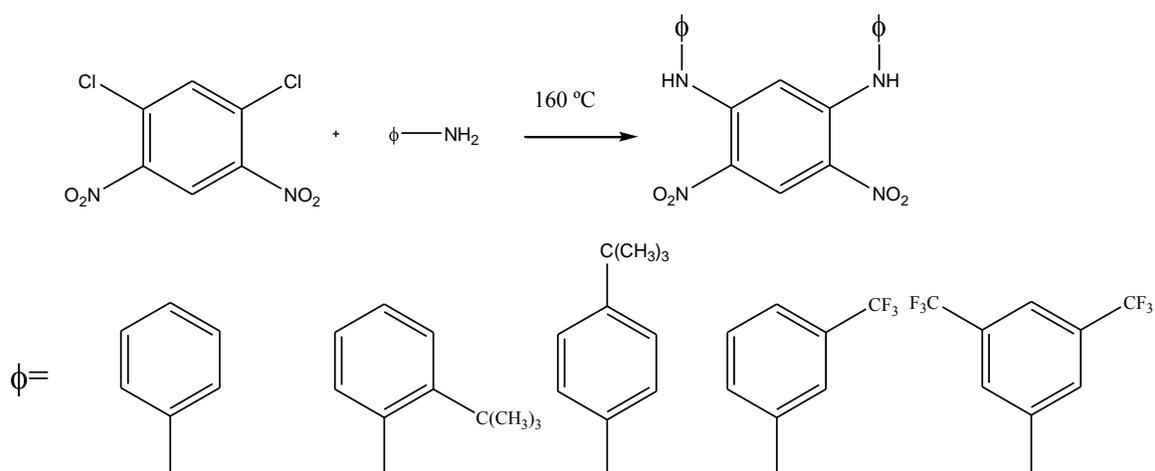


Figura 9.1 Reacción de S_NAr con estructura de anilinas empleadas.

La metodología detallada es la siguiente:

Se colocó 1.01 g (4.26 mmol) de 1,3-dicloro-2,4-dinitrobenzocloruro en un matraz con agitación y se agregó 1.62 mL de anilina (17.05 mmol), 1:4 equivalentes aproximadamente con respecto al 1,3-dicloro-2,4-dinitrobenzocloruro; finalmente el matraz se sumergió en un baño de aceite precalentado a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas. Al término de este tiempo se formó un precipitado en el matraz.

El matraz se sacó del baño de aceite y se agregó ~ 10 mL etanol para separar la anilina oxidada del precipitado, este se filtró y se lavó dos veces más con etanol. Al producto filtrado, se colocó en un matraz erlenmeyer, se le agregó la mínima cantidad N,N-dimetilformamida (DMF) para su disolución en caliente y se agregó metanol gota a gota para su precipitación, finalmente se volvió a filtrar.

Los productos purificados tuvieron colores desde el anaranjado al amarillo. Los

productos con anilinas que contienen trifluorometilos son amarillos mientras que los que contienen *ter*-butilos tienden a colores anaranjados. La anilina fue el primer sustituyente en usarse por su disponibilidad y bajo costo, siendo reactivo y disolvente.

Los rendimientos fueron determinados en productos separados, debido a que la anilina se colocó en exceso. En la Tabla 9.1.1 se muestran las condiciones y rendimientos correspondientes de la 4,6-di(N-fenilamino)-1,3-dinitrobenzoceno (DADNO₂):

Tabla 9.1.1: Rendimientos de 4,6-di(N-fenilamino)-1,3-dinitrobenzoceno

<i>Inciso</i>	<i>C. Inicial (g)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Producto (g)</i>	<i>Rendimiento %</i>
1)	0.109	180	1	0.0409	25.4
2)	0.082	170	2	0.0924	76.3
3)	1.010	180	3*	0.9943	72.6
4)	1.001	150	5	1.2569	84.4
5)	3.015	160	5.5	3.8364	86.4

*Régimen de calentamiento

Los condiciones óptimas con mejores rendimientos de la DADNO₂ corresponden a la reacción 5, con tiempo de 5.5 horas a 160 °C sin régimen de calentamiento gradual.

DADNO₂

FT-IR (cm⁻¹): 3304 (N-H estiramiento), ~3000 (C-H estiramiento), 1607, 1576 y 1488 (estiramiento -C-C-, aromático); 1565.0 y 1345.1 (-NO₂).

¹H-RMN (DMSO-d₆) δ: 9.74 (s, 2H), 9.03 (s, 1H), 7.35 (t, 4H), 7.27 (d, 4H), 7.16 (t, 2H), 6.36 (s, 1H).

¹³C-RMN (DMSO-d₆) δ: 146.46, 138.17, 129.82, 128.76, 126.45, 125.51, 125.29, 96.49.

La metodología que se siguió para la síntesis con anilinas sustituidas como la 3-(trifluorometil)anilina es la misma que con anilina no sustituida. En la Tabla 9.1.2 se presenta las condiciones y rendimientos de la obtención de la 4,6-di(N-3'-trifluorometil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno (mCF₃DADNO₂):

Tabla 9.1.2: Rendimientos de 4,6-di(N-3'-trifluorometil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno

<i>Inciso</i>	<i>C. Inicial (g)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Producto (g)</i>	<i>Rendimiento %</i>
1)	1) 0.1010	174	4	0.1188	57.3
2)	2) 1.0015	170	5	1.6082	69.7
3)	3) 1.0018	170	6.1	1.8435	89.6
4)	4) 1.5038	170	6	2.6813	91.0

Los mejores rendimientos obtenidos fueron a 6 h y 170 °C sin calentamiento gradual hasta esta temperatura. En este compuesto no fue necesaria la purificación, todas las posibles impurezas se eliminan en los estudios de RMN y TGA no presentan posibles impurezas.

mCF₃DADNO₂

FT-IR (cm⁻¹): 3326 (N-H estiramiento), ~3000 (C-H estiramiento); 1607, 1529 y 1488.2 (estiramiento -C-C-, aromático); 1576 y 1318 (-NO₂).

¹H-RMN (DMSO-d₆) δ: 9.89 (s, 2H), 9.05 (s, 1H), 7.70 – 7.49 (m, 8H), 6.30 (s, 1H).

¹³C-RMN (Acetona-d₆) δ: 146.58, 138.96, 131.45, 130.56, 128.89, 128.29, 125.91, 125.68, 122.90, 122.10, 96.41.

Con 2-(trifluorometil)anilina y 4-(trifluorometil)anilina también se realizaron experimentos para obtener los correspondientes precursores tetramínicos sin éxito alguno. Las reacción no se efectúan, el producto final sólo es una disolución viscosa que se vuelve polvo en hexano después de varias horas a reflujo y con el segundo no se obtienen productos.

La nucleoficidad de estas anilinas está afectada por la posición de los sustituyentes. Los trifluorometilos tienen un efecto electroatractor al anillo, esto se debe a la deficiencia electrónica que tiene el carbono enlazado a los fluoruros; el efecto inductivo que se presenta hace que la basicidad, y la nucleoficidad, del nitrógeno disminuya.

Anilinas con *ter*-butilos fueron escogidos porque contienen grupos voluminosos, con posiciones 2 y 4. Las reacciones que se realizaron para obtener la 4,6-di(N-2'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno (otDADNO₂) se encuentran en la Tabla 9.1.3:

Tabla 9.1.3: Rendimientos de 4,6-di(N-2'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno

<i>Inciso</i>	<i>C. Inicial (g)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Producto (g)</i>	<i>Rendimiento %</i>
1)	0.1055	170	5.5	0.0617	23.8
2)	0.1008	160	6.5	0.1003	64.9
3)	2.0008	160	6.5	2.5437	65.6
4)	1.0001	170	6	1.3800	70.8

5)	0.5002	170	6	0.4357	65.8
6)	2.0038	170	6	2.5437	64.8

Las condiciones óptimas de reacción que mostraron mejores rendimientos son a 170 °C, 6 horas y sin aumento gradual de temperatura.

otDADNO₂

FT-IR (cm⁻¹): 3350 (N-H estiramiento), ~3000 (C-H estiramiento); 2952 (C-H estiramiento), 1400 (C-H, estiramiento simétrico y asimétrico, rock), 1249 y 1217 (C-H, estiramiento simétrico y asimétrico); 1621 y 1565 cm⁻¹ (estiramiento -C-C-, aromático), 1524 y 1340 (-NO₂).

¹H-RMN (DMSO-d₆) δ: 9.60 (s, 2H), 9.07 (s, 1H), 7.36 – 7.32 (d, 2H), 7.18 – 7.11 (t, 4H), 7.05 – 7.00 (d, 2H), 5.31 (s, 1H), 1.23 (s, 18H).

¹³C-RMN (Acetona-d₆) δ: 148.09, 146.49, 136.03, 129.74, 128.38, 127.68, 127.42, 127.19, 125.18, 96.94, 34.67, 30.02.

Usando 4-(*t*-butil)anilina, para la formación de 4,6-di(N-4'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno (ptDADNO₂) se muestran los resultados obtenidos en la tabla Tabla 9.1.4:

Tabla 9.1.4: Rendimientos de 4,6-di (N-4'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno

<i>Inciso</i>	<i>C. Inicial (g)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Producto (g)</i>	<i>Rendimiento %</i>
1)	0.1000	185*	5	0.1112	56.8
2)	0.3000	180*	5.5	0.4224	71.8

3)	0.5026	180*	6	0.2982	30.4
4)	0.3005	160	6.5	0.3005	51.3
6)	1.0018	160*	6.5	1.7933	91.0

*Régimen de calentamiento

Las mejores condiciones para obtener altos rendimientos es con un aumento gradual de temperatura a 160 °C y mantenerlo por 6.5 horas.

ptDADNO₂

FT-IR (cm⁻¹): 3326 (N-H estiramiento), ~3000 (C-H estiramiento); 2953, 2889 (C-H, estiramiento, metilos), 1412, 1230 y 1196 (C-H, estiramiento simétrico y asimétrico; rock); 1583 y 1511 (estiramiento -C-C-, aromático), 1511 y 1346 (-NO₂).

¹H-RMN (DMSO-d₆) δ: 9.73 (s, 2H), 9.06 (s, 1H), 7.41 (d, 4H), 7.27 (d, 4H), 6.49 (s, 1H), 1.26 (s, 18H).

¹³C-RMN (DMSO-d₆) δ: 148.86, 146.42, 135.55, 128.97, 126.51, 125.43, 124.66, 95.88, 34.69, 31.55.

La metodología llevada a cabo con 3,5-bis(trifluorometil)anilina es la siguiente: en un matraz se colocó 0.5037 g (2.13 mmol) de 1,3-dicloro-2,4-dinitrobenceno, se agregó 15 mL de DMF y se adicionó 1.3 mL (8.52 mmol) de anilina, 1:4 aproximadamente. La mezcla se colocó a 150 °C a reflujo con agitación por 24 horas. Se agregó etanol para precipitar el producto y se purificó con la misma técnica empleada de otros dinitrocompuestos. Los resultados obtenidos de la formación de 4,6-di(N-3',5'-ditrifluorometil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno (35CF₃DADNO₂) están en la Tabla 9.1.5:

Tabla 9.1.5: Rendimientos de 4,6-di(N-3',5'-ditrifluorometil-fenilamino)-1,3-dinitrobenceno

<i>Inciso</i>	<i>C. Inicial (g)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Producto (g)</i>	<i>Rendimiento %</i>
1)	0.5037	150	24.30	0.9601	72.4
2)	0.2004	150	24	0.4723	86.9
3)	1.0001	150	24	1.8629	70.8
4)	2.0003	150	24	2.4848	47.1

El método propuesto ya estaba reportado para esta reacción por lo que no fue necesario buscar condiciones de reacción.

35CF₃DADNO₂

FT-IR (cm⁻¹): 3352 (N-H estiramiento), ~3000 (C-H estiramiento); 1609, 1588 1467 (estiramiento -C-C-, aromático); 1542 y 1302 (NO₂)

¹H-RMN (Acetona-d₆) δ: 10.06 (s, 2H), 9.22 (s, 1H), 8.24 (s, 2H), 8.00 (s, 4H), 6.76 (s, 1H).

¹³C-RMN (Acetona-d₆) δ: 146.39 (s), 140.33 (s), 132.69 (t), 128.10 (s), 126.44 (s), 124.21 (s), 121.22 (s), 119.69 (s), 99.92 (s).

Uno de los principales inconvenientes de este tipo de sustituyentes es el aumento de la solubilidad teniendo como consecuencia la mayor pérdida de producto en la purificación.

Los resultados de TGA no muestran impureza relevantes de los compuestos, ya que no existen más de dos pérdidas de peso en la medición. En la siguiente tabla se dan las temperaturas de degradación incipiente obtenidas por TGA; mientras

que con DSC se reportan las temperaturas de puntos de fusión de diaminodinitro compuestos:

Tabla 9.1.6: Resultados análisis térmicos

Compuesto	TGA(°C)	DSC (°C)
DADNO ₂	199	188.21
mCF ₃ DADNO ₂	215	222.55
3,5mCF ₃ DADNO ₂	150	183.68
ptDADNO ₂	213	235.86
otDADNO ₂	191	170.74

9.2 Síntesis de tetraminas N-sustituidas

Para obtener monómeros tetramínicos se realizó mediante la reducción de los dinitrocompuestos a las diaminas correspondientes usando etanol como disolvente, polimetilhidrosiloxano (PMHS) como agente reductor y Pd/C al 10% como catalizador:

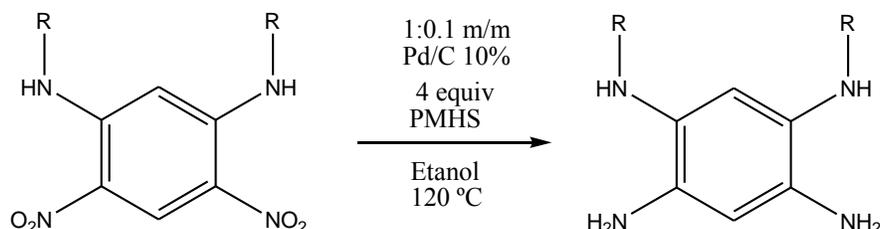


Figura 9.2.1 Reactivos de reducción propuestos

Para encontrar las condiciones óptimas se realizaron una serie de experimentos en los que se consideraron la temperatura como una de las variables para las reducciones.

El compuesto DADNO₂ fue el primero en reducirse debido a su fácil síntesis y mayor cantidad obtenida en reacciones previas. Las temperaturas en las que se realizaron las reacciones fueron 60, 80 y 100 °C sin resultados satisfactorios, por último se aumentó la temperatura a 120 °C obteniéndose un precipitado blanco junto con el catalizador y una disolución incolora con tiempos aproximados de una hora.

Para la conversión de dinitrocompuestos a diaminas la metodología es la siguiente:

En un matraz de tres bocas (una de ellas cerrada, otra con refrigerante y una boca con llave para el flujo de nitrógeno) se colocaron 0.2021 g (0.58 mmol) de DADNO₂, se agregó catalizador de Pd/C al 10% en una proporción 1:0.1 m/m y se adicionó 10 mL de etanol. El sistema se llenó con nitrógeno y se colocó en un baño de aceite precalentado a 120 °C con agitación, por último se agregó 0.1 mL de PMHS, 1:4 equivalentes aproximadamente con respecto al compuesto a

reducirse.

La mezcla de reacción resultante de la reducción que consistía en etanol, catalizador y un producto blanco que se filtró en un sistema cerrado de dos bocas. A la disolución separada se le agregó n-hexano sin cambio aparente. Al filtrado, de catalizador y aparente producto, se le agregó acetato de etilo haciendo soluble el compuesto blanco; cuando se le agregó n-hexano a la disolución de acetato de etilo el compuesto volvió a precipitar.

La reducción procede de manera instantánea, los dinitrocompuestos pasan a la mezcla de reacción tornándola de un color rojo siendo un intermedio; una vez completada la reducción la disolución se vuelve incolora. Las reacciones tardan de 30 minutos hasta a dos horas siendo los compuestos con *ter*-butilos los que requieren tiempos más largos de reacción con respecto a los que contienen trifluorometilos.

Las cantidades obtenidas de 4,6-di(N-fenilamino)-1,3-diaminobenceno (DADNH₂) más representativas así como los rendimientos se reportan en la Tabla 9.2.1:

Tabla 9.2.1: Rendimientos de 4,6-di(N-fenilamino)-1,3-diaminobenceno

<i>Inciso</i>	<i>C. Inicial (g)</i>	<i>C. Reducida (g)</i>	<i>Rendimiento %</i>
1)	0.2021	0.1355	80.9
2)	0.2024	0.1262	75.3
3)	0.5000	0.2971	71.7
4)	1.0002	0.6327	76.3

DADNH₂

FT-IR (cm⁻¹): 3464 y 3282 (N-H₂ estiramiento simétrico y asimétrico), 3369 (N-H estiramiento), ~ 3000 (C-H estiramiento), 1597 y 1491 (estiramiento -C-C-,

aromático).

¹H-RMN (DMSO-d₆) δ: 7.04 (t, 4H), 6.81 (s, 2H), 6.56 (m, 7H), 6.18 (s, 1H), 4.43 (s, 4H).

¹³C-RMN¹ (CDCl₃) δ: 153.61, 148.89, 133.96, 131.91, 123.05, 122.21, 118.76, 106.66.

Otros precursores tetramínicos no precipitan cuando son reducidos y se mantienen disueltos en etanol. Estos se separan del catalizador en un medio cerrado, a las disoluciones resultantes se les evapora el etanol a presión reducida y se agrega n-hexano para precipitar la tetramina para posteriormente filtrarla. La disolución característica que contienen trifluorometilos ya no resulta incolora como en la anterior, estas muestran ser verdes traslucidas de mayor estabilidad al contacto con el aire.

Para 4,6-di(N-3'-trifluorometil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno (mCF₃DADNH₂), se muestran los rendimientos más representativos en la Tabla 9.2.2:

Tabla 9.2.2: Rendimientos de 4,6-di(N-3'-trifluorometil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno

<i>Inciso</i>	<i>C. Inicial (g)</i>	<i>C. Reducida (g)</i>	<i>Rendimiento %</i>
1)	0.1000	0.0580	66.1
2)	0.1006	0.0634	72.4
3)	0.2000	0.1222	69.7
4)	0.1500	0.1084	82.4

mCF₃DADNH₂

¹ Varian Unity, 300 MHz

FT-IR (cm^{-1}): 3432 y 3294 (N-H_2 estiramiento simétrico y asimétrico) con traslape de la señal del enlace N-H (estiramiento); 1590 y 1510 (estiramiento $-\text{C-C}-$, aromático).

$^1\text{H-RMN}$ (Acetona- d_6) δ : 7.26 (t, 2H), 6.88 (t, 6H), 6.78 (s, 1H), 6.69 (s, 2H), 6.37 (s, 1H), 4.44 (s, 4H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ : 147.50, 143.83, 131.65, 129.71-128.04, 126.04, 122.44, 117.73, 116.72, 114.93, 110.18, 102.24.

La 4,6-di(N-3',5' -ditrifluorometil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno ($35\text{CF}_3\text{DADNH}_2$) precipitaba como un polvo blanco a gris; la inclusión de otro trifluorometilo provee de una mayor solubilidad a la molécula lo que dificulta su separación, ya que sólo se puede precipitar en n-hexano y su purificación no es posible vía mezcla de disolventes, dando así los resultados en Tabla 9.2.3:

Tabla 9.2.3: Rendimientos de 4,6-di(N-3',5' -ditrifluorometil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno

<i>Inciso</i>	<i>C. Inicial (g)</i>	<i>C. Reducida (g)</i>	<i>Rendimiento %</i>
1)	0.0500	0.0164	36.3
2)	0.1000	0.0390	43.1
3)	0.2003	0.0724	66.6
4)	0.1000	0.0329	36.4
5)	0.1000	0.0381	42.1

$35\text{CF}_3\text{DADNH}_2$

FT-IR (cm^{-1}): ~3500 y 3272 (N-H₂ estiramiento simétrico y asimétrico), 3377 (N-H estiramiento); 15403, 1516, 1470 (estiramiento -C-C-, aromático).

¹H-RMN (DMSO-d₆) δ : 7.90 (s, 2H), 7.09 (s, 2H), 6.97 (s, 4H), 6.64 (s, 1H), 6.26 (s, 1H), 4.84 (s, 4H).

Los compuestos con *ter*-butilos son más propensos a la oxidación de la amina sobre todo en disolución. A pesar de ser casi la misma estructura, a excepción de las posiciones del sustituyente, anilinas con *ter*-butilos en *para* son más estables que los *orto*; los hechos experimentales se ven reflejados en un menor rendimiento. Para la 4,6-di(N-2'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno (ptDADNH₂), Tabla 9.2.4:

Tabla 9.2.4: Rendimientos de 4,6-di(N-4'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno

<i>Inciso</i>	<i>C. Inicial (g)</i>	<i>C. Reducida (g)</i>	<i>Rendimiento %</i>
1)	0.0501	0.0356	81.8
2)	0.0500	0.0308	70.8
3)	0.1004	0.0634	72.5
4)	0.1000	0.589	67.7
5)	0.2000	0.1086	62.4

ptDADNH₂

FT-IR (cm^{-1}): 3460 y 3296 (N-H₂ estiramiento simétrico y asimétrico), 3371 (N-H estiramiento); 2955 (C-H estiramiento), 1360 (C-H, rock); 1612, 1516 (estiramiento -C-C-, aromático).

¹H-RMN (DMSO-d₆) δ : 7.08 (d, 4H), 6.65 (s, 2H), 6.58 (s, 1H), 6.52 (d, 8.4 Hz,

4H), 4.43 (s, 4H), 1.21 (s, 18H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ : 144.54, 142.58, 141.25, 126.53, 126.07, 119.67, 113.75, 102.44, 33.94, 31.56.

El 4,6-di(N-2'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno (otDADNH_2) es un monómero que se degrada con mayor facilidad; las cantidades que se lograron obtener se muestran en la Tabla 9.2.5:

Tabla 9.2.5: Rendimientos de 4,6-di(N-2'-*t*-butil-fenilamino)-1,3-diaminobenceno

<i>Inciso</i>	<i>C. Inicial (g)</i>	<i>C. Reducida (g)</i>	<i>Rendimiento %</i>
1)	0.0401	0.0162	46.4
2)	0.0504	0.0246	50.9
3)	0.1002	0.0373	42.9

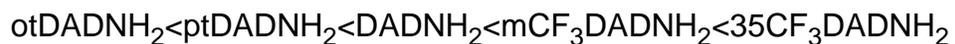
otDADNH₂

FT-IR (cm^{-1}): 34461(N-H₂ estiramiento simétrico y asimétrico), 3350.4 cm^{-1} (N-H estiramiento); 3052.0 (C-H estiramiento); 2958.8 (C-H estiramiento), 1439.7, 1396 (C-H, estiramiento simétrico y asimétrico); 1595.9, 1515.9, 1493 y (estiramiento - C-C-, aromático).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ : 7.20 (t, 2H), 6.96 (t, 2H), 6.77 – 6.58 (m, 3H), 6.49 (d, 2H), 6.23 (s, 1H), 5.12 (s, 2H), 3.67 (s, 4H), 1.42 (s, 18H).

Este tipo de compuestos reducidos suelen ser polvos blancos cuya estabilidad en disolución está determinada por los sustituyentes que contiene, siendo los compuestos fluorados más estables que aquellos que contienen *ter*-butilos. La tetramina sin sustituyentes en el anillo aromático no es fácilmente oxidable, por lo

que cualitativamente se puede dar una escala de orden creciente:



En la siguiente tabla se muestran los valores térmicos de TGA y DSC para las tetraminas, estos valores que se reportan también tienen los mismos parámetros que se consideran en los precursores:

Tabla 9.2.6: Resultados análisis térmicos

Compuesto	TGA (°C)	DSC (°C)
DADNH ₂	180	206.5
mCF ₃ DADNH ₂	200	154.38
3,5mCF ₃ DADNH ₂	128	75.15
ptDADNH ₂	158	85.94
otDADNH ₂	88-190	82.88

10 Síntesis de Polímeros

La síntesis de los polímeros se realiza por policondensación en disolución usando reactivo de Eaton como catalizador y medio de reacción. Se buscan las condiciones ideales de reacción para obtener polímeros de alto peso molecular, pero que sea soluble en disolventes orgánicos polares apróticos, en el particular NMP y que sean procesables.

La estrategia para la síntesis de PBIs se realizó en dos etapas, similar a poliamidas; cuando en la primera etapa se obtiene un prepolímero soluble y en la segunda se cierra el ciclo en estado sólido. A diferencia de poliamidas la estructura del polímero no se encuentra bien definida (ver capítulo 3, mecanismo de formación de PBI), es por esta razón que es importante detener la reacción cuando la viscosidad aumenta y antes de la formación de un gel.

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un matraz Schlenk, para el uso de flujo de nitrógeno, al cual se agregaron 0.0250 g (0.086 mmol) de 1,3-dianilino-4,6-diaminobenceno y 0.0222 g (0.086 mmol) de ácido 4,4'-(oxibis) benzoico, los dos monómeros se mezclaron. Finalmente se agregó el reactivo de Eaton. Con la siguiente ecuación se calculó la cantidad, en masa, que se agregó de reactivo de Eaton (preparación en materiales y equipos):

El matraz Schlenk se sumergió en un baño de aceite a temperatura constante, la reacción se monitoreó obteniendo muestras de la mezcla de reacción y sumergiendo en agua. Cuando una muestra no se volvía polvo fácilmente se agregaba agua para detener la reacción, otro parámetro visible era el aumento en la viscosidad de la mezcla de reacción.

Al producto resultante se le añadió NaHCO_3 para neutralizar la acidez del medio, se agitó, se filtró y lavó con 3 porciones más de agua para eliminar sales de la

neutralización. Una vez eliminada el agua al filtrado se le agregó etanol para evitar el excedente de humedad y eliminar oligómeros.

Los polímeros obtenidos se colocaron en viales con aproximadamente 3 mL de NMP, y se agitaron a 30 °C hasta disolución completa. Las condiciones de tiempo y temperatura se registraron para aquellos que presentaban buena solubilidad.

Algunas disoluciones fueron extendidas y secadas a vacío a 80 °C, en charolas de aluminio, para la posible formación de películas poliméricas.

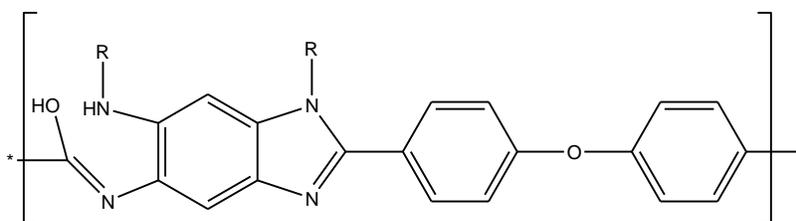


Figura 10.1 Reacción de polimerización

La temperatura es la variable más importante en el proceso de polimerización ya que esta influye en la rapidez, dado que a mayor temperatura la rapidez de reacción aumenta y detenerla es complicado. Esto origina que existan polímeros de alto peso molecular, completamente ciclados y no solubles, lo que no es conveniente debido a su baja procesabilidad.

Las temperaturas típicas de polimerización varían según el monómero y se encuentran entre 130 °C y los 200 °C. Temperaturas más altas no son recomendables debido a la degradación del reactivo de Eaton.

En el caso del monómero DADNH₂ se realizaron experimentos a temperaturas desde los 130 °C hasta los 180 °C, obteniendo mejores resultados a 135 °C con intervalos de tiempo de 1-2 minutos. El producto sintetizado, sólido de color rojo, mostró buena solubilidad en NMP a temperaturas de 50 °C y sin cambio a temperatura ambiente. En las primeras reacciones a altas temperaturas los

procesos fueron rápidos, con tiempos insuficientes para detener las reacciones, entre 10-30 segundos, y originaban productos insolubles en NMP. Se lograron obtener polímeros que forman películas poco quebradizas, cuando las disoluciones en NMP son extendidas y secadas.

La importancia de la pureza de los reactivos es importante, la presencia de tetraminas en estado de oxidación determinan la eficiencia del reactivo de Eaton; ya que promueven su descomposición y evitan la polimerización.

Se enumeran algunas de las reacciones en la Tabla 10.1.1 que se realizaron a la temperatura de 135 °C y tiempo de 1.5 minutos en promedio:

Tabla 10.1.1: Polímero de DADNH₂

<i>Inciso</i>	<i>C. I. DADNH₂ (g)</i>	<i>C.I. -o- (g)</i>	<i>Polímero (g)</i>	<i>Conversión %</i>
1)	0.0250	0.0222	0.0380	92.8
2)	0.03040	0.0264	0.038	92.5
3)	0.0819	0.0728	0.047	95.1

Un aumento gradual de la temperatura a una determinada afecta en la polimerización, los productos obtenidos son de bajos pesos moleculares y solubles en etanol, por lo que las reacciones se tienen que realizar a una temperatura fija.

La polimerización para todas los tetraminas es igual a excepción de la temperatura y los tiempos; para la mCF₃DADNH₂ se probaron temperaturas entre los 140 y 200 °C con resultados similares.

Los polímeros resultantes fueron solubles en NMP a 50 °C y temperatura ambiente, la diferencia notable entre cada uno de estos productos es el cambio en la coloración en la disolución, pasando de amarillos traslucido a colores cafés. A

temperaturas de 200 °C se obtienen altos porcentajes de conversión con bajos tiempos de reacción, con estas condiciones se forman películas quebradizas. Las condiciones de reacción, la cantidad de polímero y conversión obtenidos se lista en la Tabla 10.1.2:

Tabla 10.1.2: Polímero de mCF_3DADNH_2

<i>Inciso</i>	<i>C. l. DADH₂</i> <i>(g)</i>	<i>C.l. -o- (g)</i>	<i>Temperatura</i> <i>(°C)</i>	<i>Tiempo (m)</i>	<i>Polímero</i> <i>(g)</i>	<i>Conversión</i> <i>%</i>
1)	0.0150	0.0091	140	10	0.0130	54
2)	0.0170	0.0104	150	90	0.0125	49.2
3)	0.0150	0.0092	160	15	0.0113	52.2
4)	0.0150	0.0092	170	120	0.0109	50.3
5)	0.0150	0.0091	190	120	0.0120	55.6
6)	0.0485	0.0324	200	10	0.0552	76.2

En todas las reacciones no se muestra mejoría en la viscosidad de la mezcla de disolución.

El compuesto $3,5CF_3DADH_2$ se hizo reaccionar a diferentes temperaturas sin resultados favorables, como en el caso del análogo monosustituido. Este polímero demostró tener una nula solubilidad en NMP, además de obtenerse una mínima cantidad de producto, la posible razón de este comportamiento es el cierre del ciclo benzimidazol, visto en los espectros de infrarrojo, y de la descomposición del monómero tetramínico.

No se realizaron más pruebas a este polímero a excepción de su caracterización térmica y RMN; no obstante en la Tabla 10.1.3 se reportan las condiciones de tiempo y temperatura con las que se hizo la reacción:

Tabla 10.1.3: Polímero de 35CF₃ DADNH₂

<i>Inciso</i>	<i>C. l. DANH₂(g)</i>	<i>C.l. -o- (g)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (m)</i>	<i>Polímero (g)</i>	<i>Conversión %</i>
1)	0.0260	0.0119	200	30	0.0130	37.7
2)	0.0250	0.0114	200	60	0.0122	36.8
3)	0.0200	0.0092	150	30	0.0110	41.4

La estabilidad del monómero ptDADNH₂ hizo posible su fácil polimerización, no requirió demasiadas pruebas para determinar la temperatura ideal y obtener un producto procesable. Las temperaturas con las que se realizó el proceso fueron a 200, 185 y 175 °C, siendo esta última la que permitió detener la reacción satisfactoriamente con intervalos de tiempo de 3 a 3.5 minutos. En las primeras reacciones a temperaturas mayores de 175°C se obtenían productos insolubles. Los reactivos y conversiones se muestran en la Tabla 10.1.4:

Tabla 10.1.4: Polímero de ptDADNH₂

<i>Inciso</i>	<i>C. l. DADH₂(g)</i>	<i>C.l. -o- (g)</i>	<i>Polímero (g)</i>	<i>Conversión %</i>
1)	0.0250	0.016	0.033	90.3
2)	0.0170	0.011	0.019	76.2
3)	0.0300	0.0192	0.0342	78.0
4)	0.0500	0.0320	0.0603	82.5

Este polímero forma películas bastante resistentes pero no lo suficiente, se rompen con mayor facilidad que las obtenidas con el monómero que no contiene sustituyentes en la anilina.

Debido al fácil deterioro del monómero otDADNH₂ fue el último en ser llevado al proceso de polimerización. Las condiciones propuestas para esta tetramina se realizaron a 160 °C y con tiempos máximos de 15 minutos; la razón de estas condiciones son la oxidación de las aminas y su alta reactividad con respecto a la ptDADNH₂, lo que hizo pensar que la reacción se realizaría a una temperatura menor. Los resultados fueron satisfactorios, el polímero mostró buena solubilidad en NMP. Los resultados de la polimerización se encuentran en la Tabla 10.1.5.

Tabla 10.1.5: Polímero de otDADNH₂

<i>Inciso</i>	<i>C. I. DADH₂(g)</i>	<i>C.I. -o- (g)</i>	<i>Temperatura(°C)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Polímero (g)</i>	<i>Conversión %</i>
1)	0.0170	0.0109	165	15	0.0186	74.8
2)	0.0300	0.01923	160	10	0.0318	72.5

La temperatura y el tiempo no demostraron variar el aspecto de la mezcla de reacción ni su viscosidad. Al secar el producto con etanol no demostró ser muy soluble, lo que se considera un indicio de polimerización efectiva aunque con posible bajo peso molecular. Al disminuir la temperatura, así como tiempo de reacción, se buscaba reducir la posible descomposición del monómero tetramínico pero se obtuvieron productos similares. Como ya se mencionó, el aislamiento del monómero dificulta la repetibilidad por lo que no se realizaron muchas reacciones de polimerización, aunque sí la cantidad suficiente para su caracterización. Este polímero no formó películas fuertes, quebradizas por completo.

Parte III. Análisis de resultados

11 Precursores tetramínicos y tetraminas

En la serie de espectros FT-IR de dinitrocompuestos se exhiben señales cercanas 3350 cm^{-1} , correspondientes al grupo -NH- de la sustitución nucleofílica de las anilinas empleadas. Existen traslapes de señales características del grupo nitróxido y de los anillos aromáticos en la región de los $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$; la intensidad del -NO_2 hace posible la distinción.

Los sobretonos, entre $2000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, característicos de anillos aromáticos no se pueden asignar con facilidad por tener 3 anillos con diferentes sustituyentes. Las señales cercanas a 1620 cm^{-1} en compuestos reducidos pueden explicarse por la presencia de la amina primaria que tiene un comportamiento similar al de un metilo. Las señales principales del enlace C-F no se pueden determinar con exactitud debido al amplio intervalo en el que aparece esta vibración. Señales a menos de 3000 cm^{-1} se asignan a precursores con metilos, las confirmaciones del grupo se encuentran cercano 1400 y 1240 cm^{-1} .

Los grupos nitro se redujeron a las aminas correspondientes. Para confirmar la reacción empleando FT-IR se encontró, en todos los espectros, la aparición de una señal en la región de 3500 cm^{-1} y otra en 3300 cm^{-1} de las aminas, -NH_2 ; y la desaparición de señales de nitro de sus precursores.

El espectro de compuesto otDADNH₂ difiere de otros en la zona de las aminas. Se observan señales en intervalos en los que se esperaría aparecieran las vibraciones de las aminas primarias y secundarias. Una posible explicación a este fenómeno es la incipiente oxidación del compuesto que sensible al aire incluso en estado sólido.

En resonancia magnética nuclear, los espectros de hidrógeno de precursores tetramínicos tienen en común dos señales: una cercana a 10 ppm y a 9 ppm. La

primera se debe a un equilibrio entre el grupo amino sustituido y el grupo nitro; éste es posible cuando los dos grupos se encuentran en posiciones 1-2, *meta*, con respecto a uno de los dos. La segunda señal es por el hidrógeno entre los mismos sustituyentes de nitróxido.

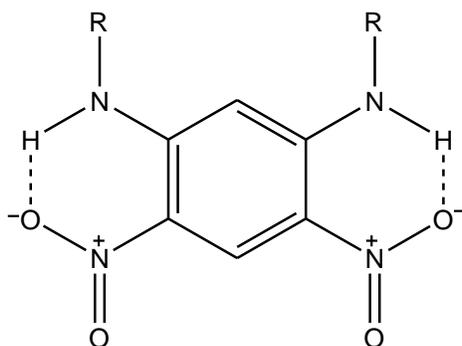


Figura 11.1 Equilibrio del grupo nitróxido

Todas las resonancias muestran las señales esperadas a excepción de la $3,5\text{CF}_3\text{DADNO}_2$; este precursor presenta 3 señales adicionales de una posible impureza proveniente de la anilina oxidada, y se puede despreciar. Estudios de TGA no muestran cantidades altas y logra ser eliminada al realizarse la reducción.

Cuando se reducen los grupos nitróxido, en ^1H -RMN, las señales de 10 y 9 ppm desaparecen. Por otro lado aparecen de señales cercanas a 4 ppm características de las aminas con una integración a 2 H.

En ^{13}C -RMN las señales cercanas a 95 ppm son características del C entre los sustituyentes de anilinas en diaminodinitrocompuestos. Cuando se logra obtener la amina esta señal desaparece y se integra a la zona de los compuestos aromáticos.

Señales por encima de 150 ppm corresponden a los enlaces de -C-N- de fenilos. Particularmente los compuestos con trifluorometilos presentan cuatro señales acopladas por encima de 120 ppm y los que contienen *ter*-butilos presentan dos señales en el intervalo de 30-35 ppm.

Tanto los monómeros como sus predecesores fueron analizados mediante técnicas térmicas, en este caso TGA para determinar la pureza de estos y observar su estabilidad térmica; el uso de DSC muestra puntos de fusión.

La temperatura de los estudios de TGA, que se reportan en tablas anteriores, son los valores en los cuales los compuestos comienzan a degradarse a no menos del 3% en peso. En ninguna de ellas se encontraron impurezas relevantes al mostrar solo una pérdida de masa. Para el caso del monómero de otDADNH₂ se muestran dos temperaturas diferentes, en la primera de ellas existe una pérdida del 1.84% a 88 °C debido a posible humedad o de un disolvente.

En el caso de las gráficas de DSC precursores presentan resultados satisfactorios con mínimos delimitados por intervalos cortos de temperatura, casi picos, en contraste con los monómeros que suelen presentar curvas amplias que, a pesar de ello, se puede determinar un mínimo asociado a sus puntos de fusión.

12 Polímeros

La reacción de polimerización mediante el uso del reactivo de Eaton se siguió por espectroscopía infrarroja presentando una señales características cercanas a 1600 cm^{-1} representativa de la formación de la imina -C=N- y del anillo benzimidazol, este enlace es uno de los más favorecido en lugar de la formación de la amida; en el que se observaría una señal fuerte del carbonilo en el intervalo de 1700 cm^{-1} . A pesar del posible traslape de estas señales con las de los fenilos, una diferencia remarcable es la curva que se presenta por encima de los 3000 cm^{-1} representativa de este tipo de polímero y ampliamente reportada.

El monómero de ácido dicarboxílico también presenta señales características en 1150 cm^{-1} del enlace éter $\text{-}\phi\text{-O-}\phi\text{-}$ con lo que se confirma que la reacción se efectúa.

Para el caso de DADNH_2 se observa que la señal en 1587.3 cm^{-1} del enlace -C=N- y del enlace éter en 1157.9 cm^{-1} . En la zona de aminas ya no existen señales definidas con en el caso de tetraminas iniciales.

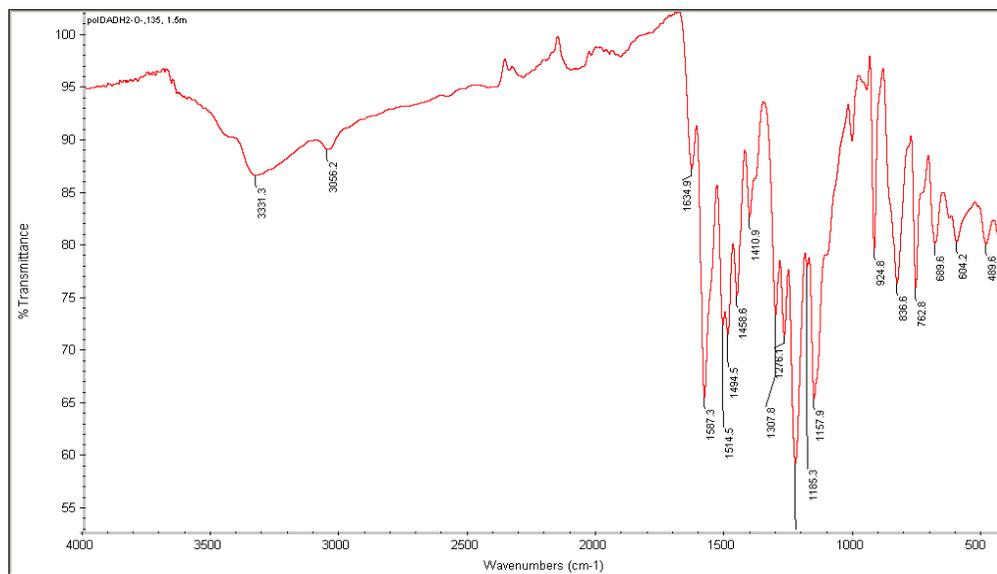


Figura 12.1 Polímero DADNH_2 , $135\text{ }^\circ\text{C}$ -1.5 m, FT-IR

Uno de los principales problemas para determinar la estructura por medio de RMN es la poca solubilidad de los polímeros en disolventes deuterados convencionales, se recurre al el uso de DMSO-d₆ para caracterizarse por este medio. La cantidad que pasa a disolución es muy baja en este disolvente por lo que las señales se tienen que aumentar.

El análisis de resonancia magnética nuclear de hidrógeno se realizó comparando los reactivos tetramínicos con los polímeros. Algunas de las señales (en ppm) relacionadas del monómero con el polímero de DADNH₂: a) 7.06-7.01 monómero/7.06 polímero, b) 6.81 monómero /6.81 polímero, c) 6.59-6.51 monómero /6.61-6.64 polímero, d) 6.18 monómero /6.15 polímero.

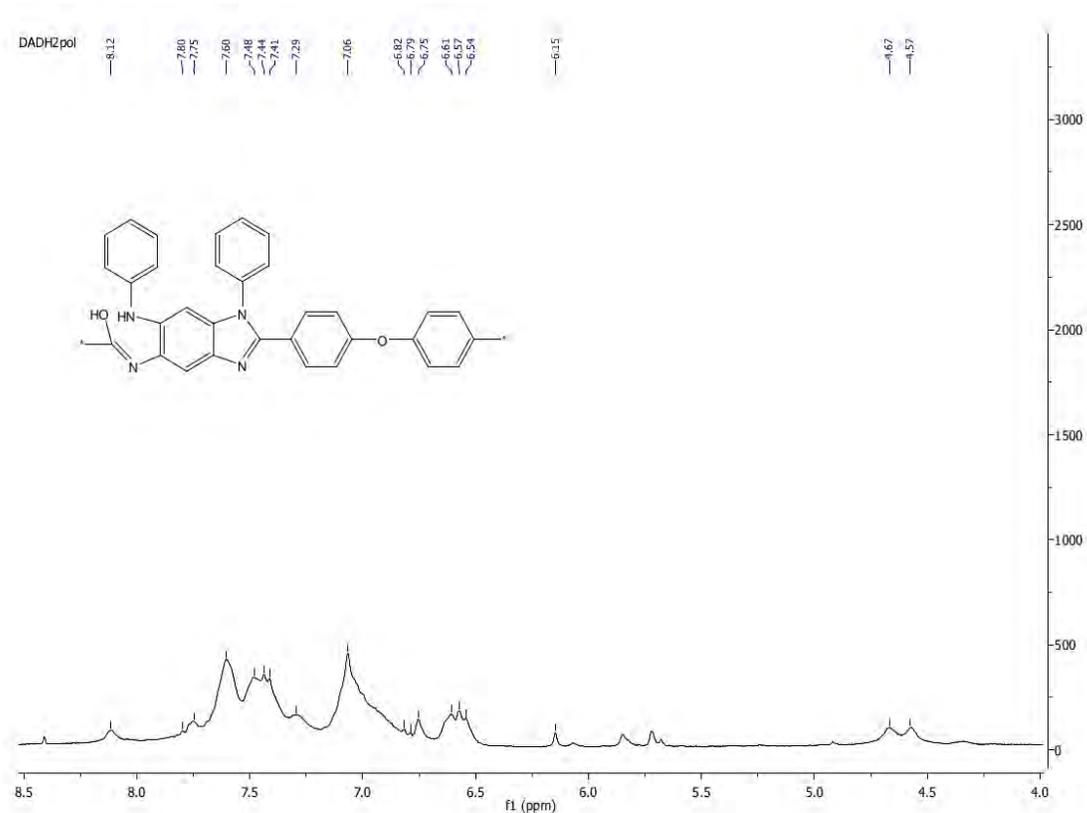


Figura 12.2 Polímero DADNH₂, 135 °C-1.5 m, ¹H-RMN

Tomando en cuenta estas variables se puede demostrar que las reacciones proceden en las condiciones que se registran en la metodología de este documento.

Uno de los aspectos importantes de PBIs es su estabilidad térmica por lo que se le realizaron análisis correspondientes mediante la técnica SDT (Simultaneous TGA and DSC) a una temperatura máxima de 700 °C, debido a que muchos de los polímeros reportados en literatura ya tienen descomposiciones significativas a 400 °C y no más de 600 °C.

El siguiente termograma indica el comportamiento del polímero que contiene anilina sin sustituyentes. Existe una pérdida de masa a los 100 °C que quizá se deba a agua y después su lenta degradación, a 500 °C se conserva cerca del 50% del polímero, quedando una hasta casi un 30% de masa del polímero a la temperatura final; lamentablemente no se puede obtener información concisa de la gráfica de DSC.

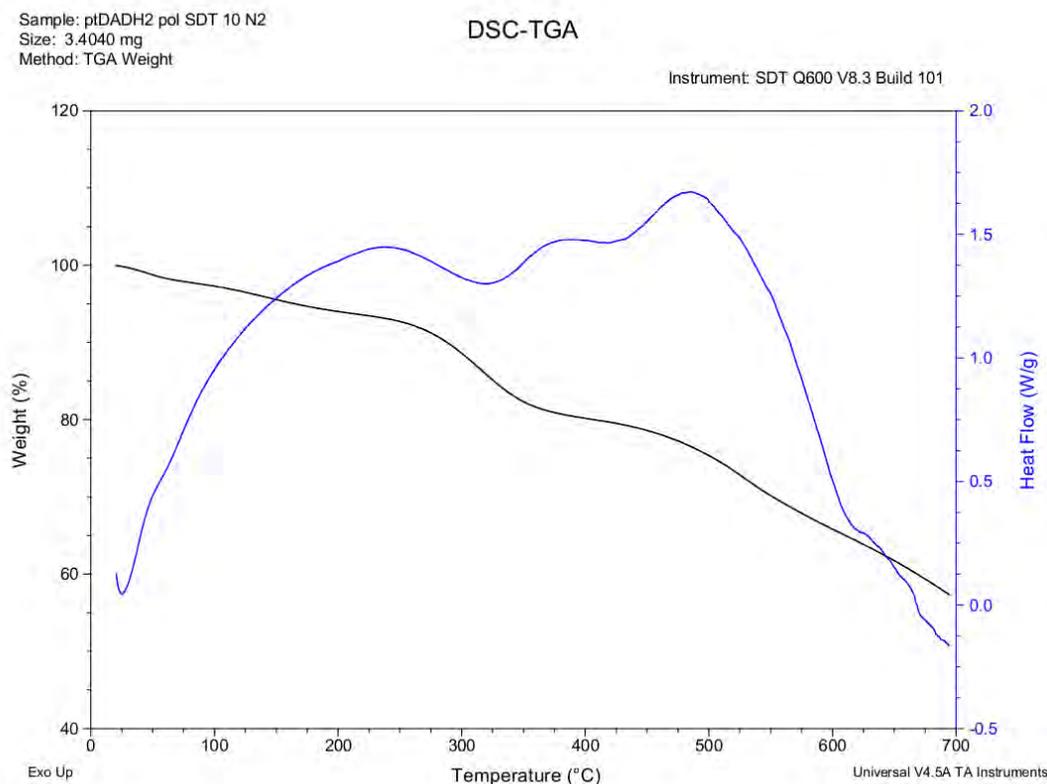


Figura 12.3 SDT DADNH₂ polímero

Los polímeros que contenían $-CF_3$ en la posición *meta* muestran vibraciones a 1596 cm^{-1} de $-C=N-$, y 1173 cm^{-1} del grupo éter. A pesar de hacerse experimentos a todas las temperaturas descritas con anterioridad este espectro es uno de los representativos por ser el de más alta conversión:

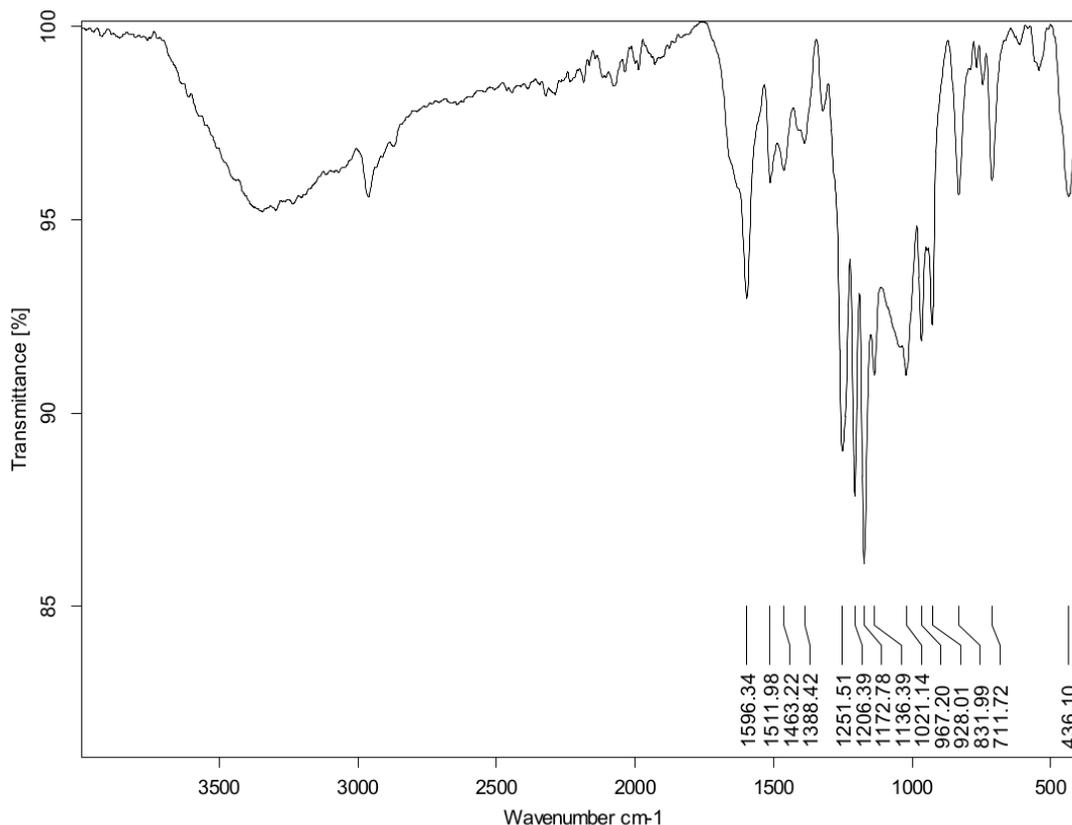


Figura 12.4 Polímero mCF_3DADNH_2 , $200\text{ }^\circ\text{C}$ -10 m, FT-IR

La estructura polimérica que contiene un trifluorometilo en la posición 3, de la anilina sustituida, presenta las señales en RMN a menos de 7 ppm al igual que su monómero. Las multiplicidades son difíciles de notar por la solubilidad de los polímeros en $DMSO-d_6$. Una comparativa entre monómeros y polímero muestra las siguientes señales: a) 7.30 monómero /7.33,7.30 polímero, b) 6.90-6.86 monómero /6.91 polímero, c) 6.69 monómero /6.73 polímero.

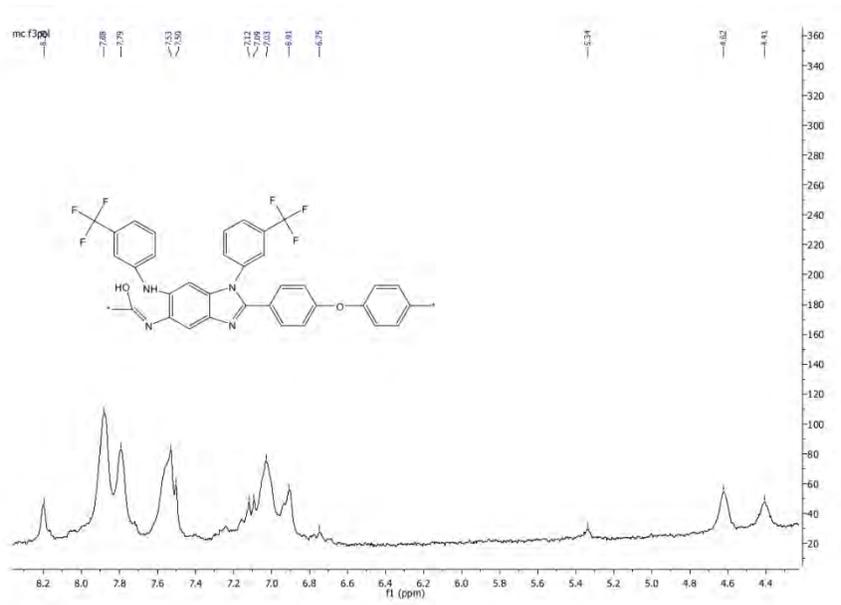


Figura 12.5 Polímero mCF₃DADNH₂, 150°C-1.5 h, ¹H-RMN

Los análisis térmicos obtenidos por la misma técnica, SDT, a polímeros que contienen un grupo trifluorometilo y a las anilinas usadas, muestran una clara mejoría con respecto al polímero anterior en estabilidad, ya que antes de los 500 °C hay cerca del 85% de polímero y a 700°C aún existe 60% del mismo.

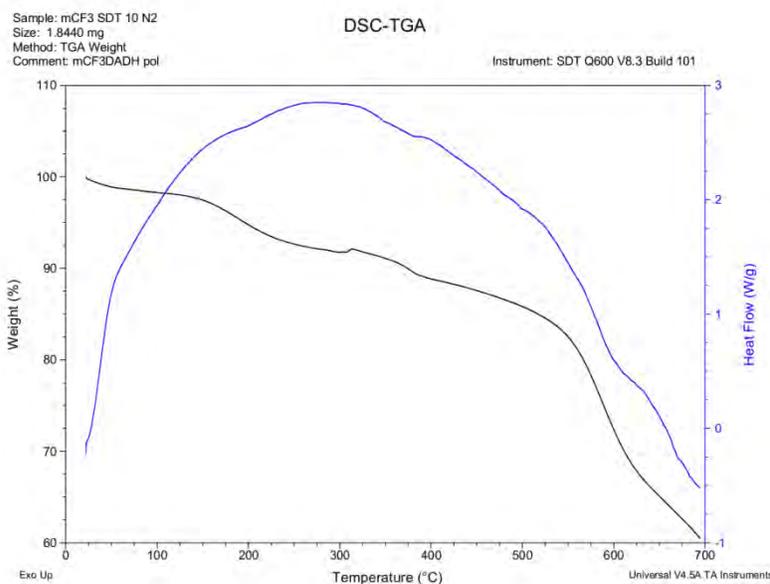


Figura 12.6 SDT mCF₃DADNH₂polímero

En los monómeros tetramínicos que contienen dos trifluorometilos no se encontró la temperatura ideal para obtener polímeros procesables, solo resultaron polvos insolubles en NMP. Los espectros infrarrojos muestran las señales en 1599 cm^{-1} así como la aparición a 1170 cm^{-1} del éter del monómero dicarboxílico. Para ambos casos, tanto mono como disustituidos, presentan una banda en $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$ que puede ser asociada al enlace del trifluorometilo.

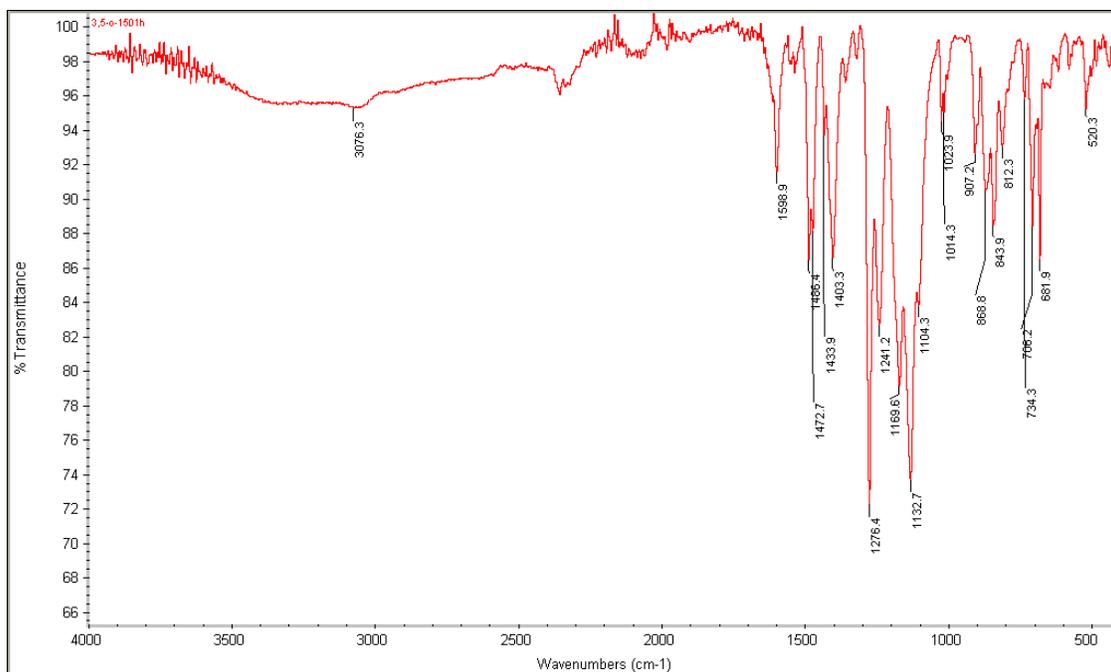


Figura 12.7 Polímero $35\text{CF}_3\text{DADNH}_2$, 150°C -1 h, FT-IR

De una de las fracciones solubles obtenidas de este polímero fue posible determinar su estructura para confirmar la formación del polímero, entre las señales más características que aparecen tanto en el monómero como de su derivado se encuentran: a) 7.96 monómero /7.90 polímero, b) 6.97 monómero /6.97 polímero, c) 6.60 monómero /6.64 polímero; a excepción de las señales que se encuentran a 7.9 ppm las demás son de monómero dicarboxílico.

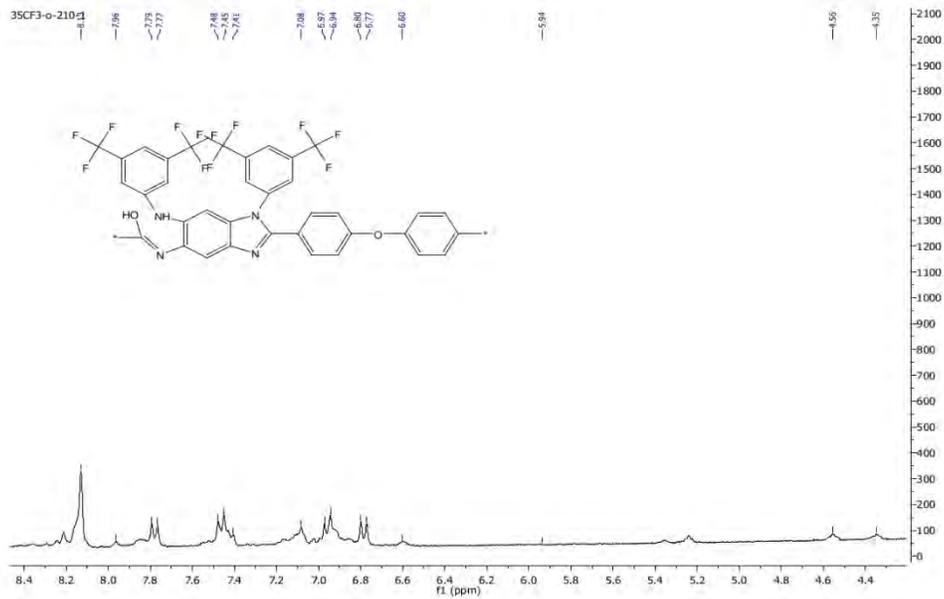


Figura 12.8 Polímero 35CF₃DADNH₂, 150°C-1.5 h, ¹H-RMN

Los productos obtenidos tienen un comportamiento térmico similar a los que contienen un solo trifluorometilo, la descomposición a 500 °C es cercana al 80% y a 700 °C quedan poco mas de 50%. DSC no aporta información clara:

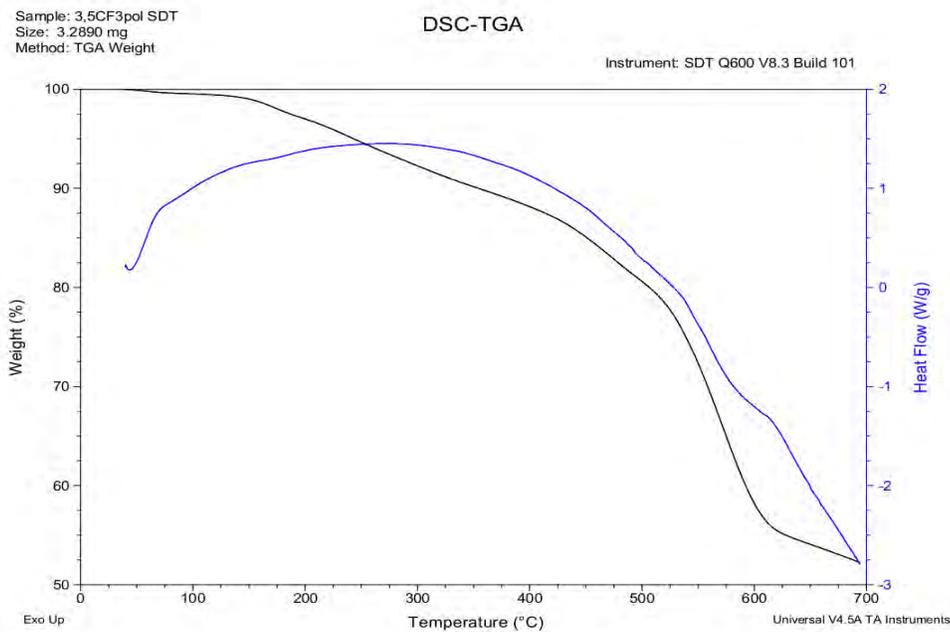


Figura 12.9 SDT 3,5CF₃ DADNH₂polímero

Polímeros con *ter*-butilos presentan las señales correspondientes a metilos a 2960.2 cm^{-1} y de la misma forma 1594.5 cm^{-1} del $-\text{C}=\text{N}-$, 1166.3 cm^{-1} asociadas al grupo éter.

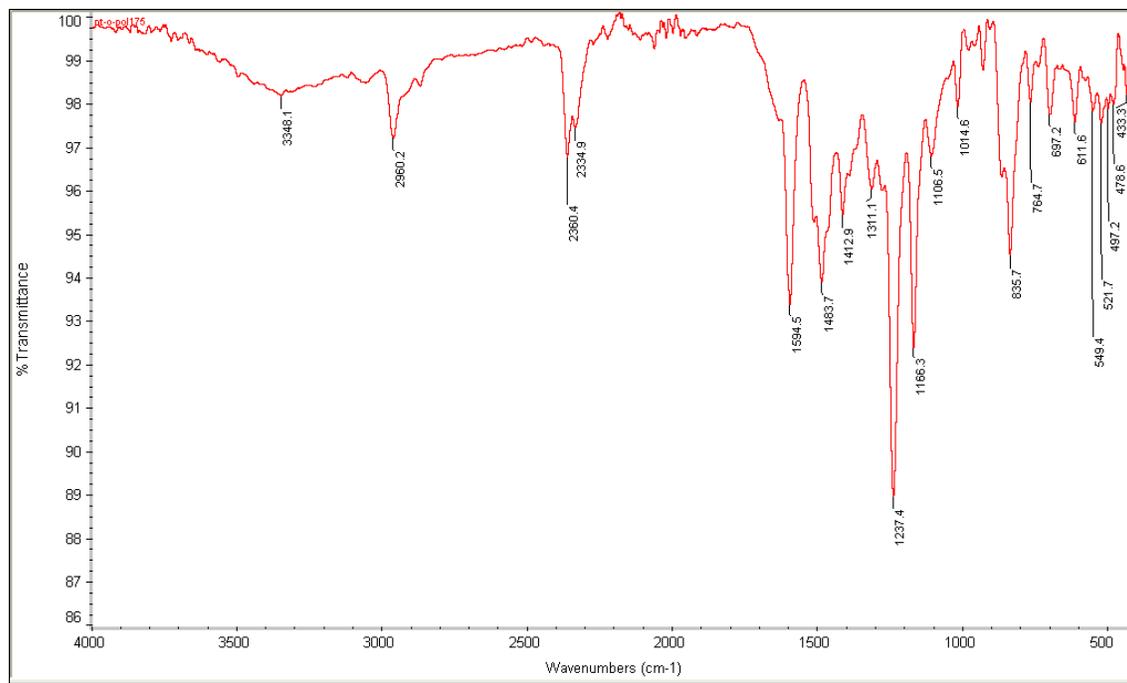


Figura 12.10 Polímero ptDADNH₂ , 175°C-3.5 m, FT-IR

La estructura no se logró determinar, por medio de RMN, como en los resultados anteriores sólo se identificó una señal (en ppm) importante de anilina que es a 7.09-7.07 monómero /7.1 polímero, y la aparición de la señales de los alifáticos a 1.29m/1.21p ppm; y la señal de corresponde al doblete de ácido dicarboxílico.

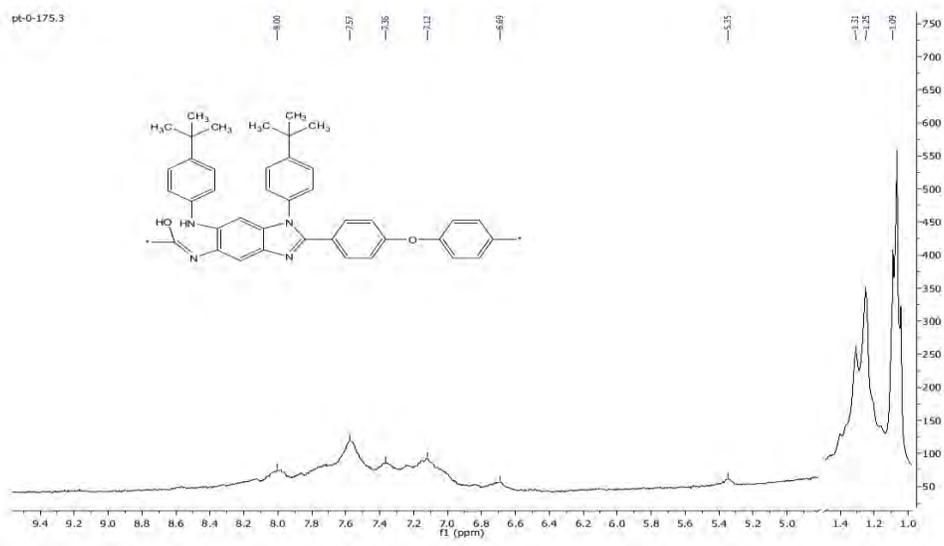


Figura 12.11 Polímero ptDADNH₂, 175°C-3.5 m, ¹H-RMN

La inclusión *ter*-butilos en la anilina de los monómeros mejora la estabilidad térmica de los polímeros, teniendo regiones mejor definidas. Estos polímeros presentan descomposiciones a 500 °C de cerca del 70%, la notable diferencia entre los dos anteriores es que a 700 °C se tiene alrededor de 60% de masa, poco más que los polímeros fluorados.

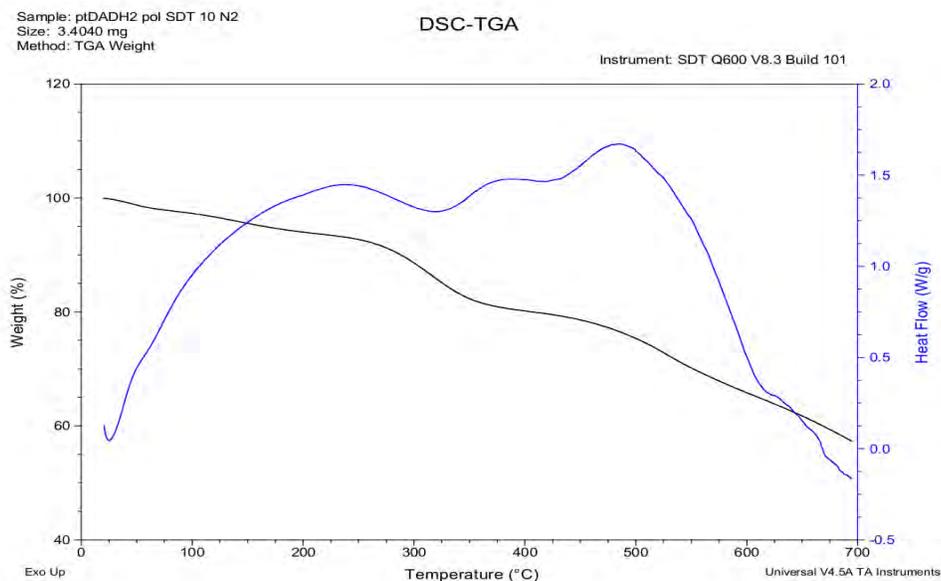


Figura 12.12 SDT ptDADNH₂ polímero

En el caso de la sustitución en posición 2 no es muy diferente a la que se encuentra en posición 4, aún se conserva la señal referente a los metilos de los *ter*-butilos a 2962.02 cm^{-1} , 1594.74 cm^{-1} -C=N-, y la señal del enlace éter a 1165.75 cm^{-1} .

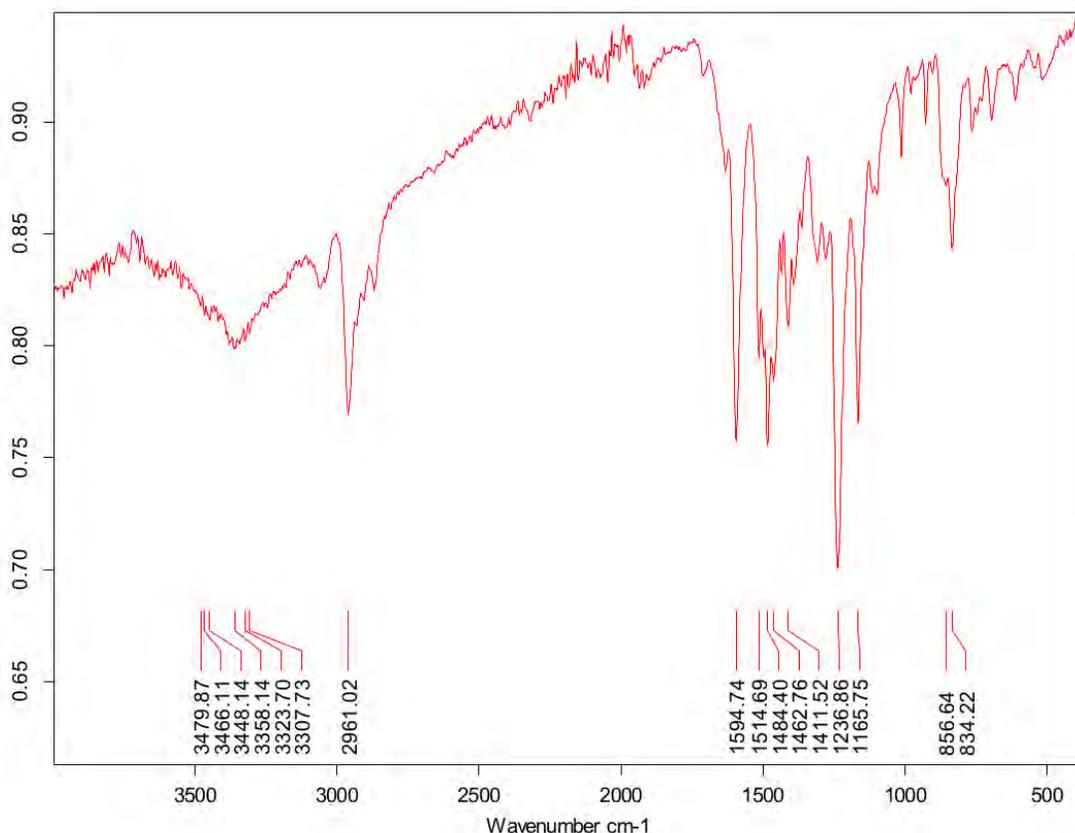


Figura 12.13 Polímero otDADNH₂, 160°C-15 m, FT-IR

El espectro de RMN muestra mejoría lo que ayuda a identificar mejor ciertas señales, de la misma manera se realiza una comparación del monómero con el polímero obtenido (en ppm): a) 7.21-7.18 monómero/7.21 polímero, b) 6.97-6.47 monómero/7.00-6.37 polímero.

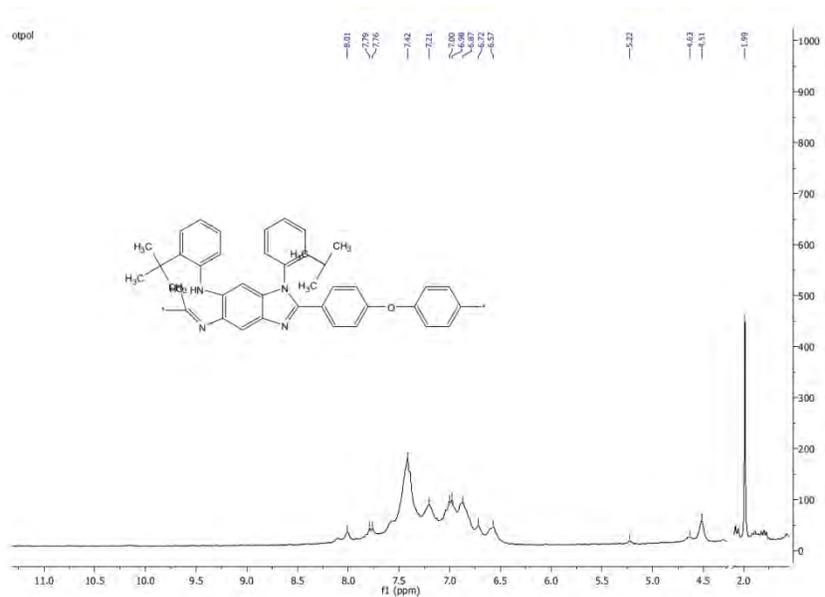


Figura 12.14 Polímero otDADNH₂, 160°C-10 m, ¹H-RMN

Este polímero tiene un comportamiento similar al que contiene un *ter*-butilo en la posición 4, teniendo una estabilidad superior al 60% a la temperatura máxima. Este termograma se diferencia de los tres anteriores, teniendo dos mínimos sobresalientes a 300 °C y 400 °C para los polímeros de los ptDADNH₂ y otDADNH₂ respectivamente, que bien pueden ser asociados a T_g.

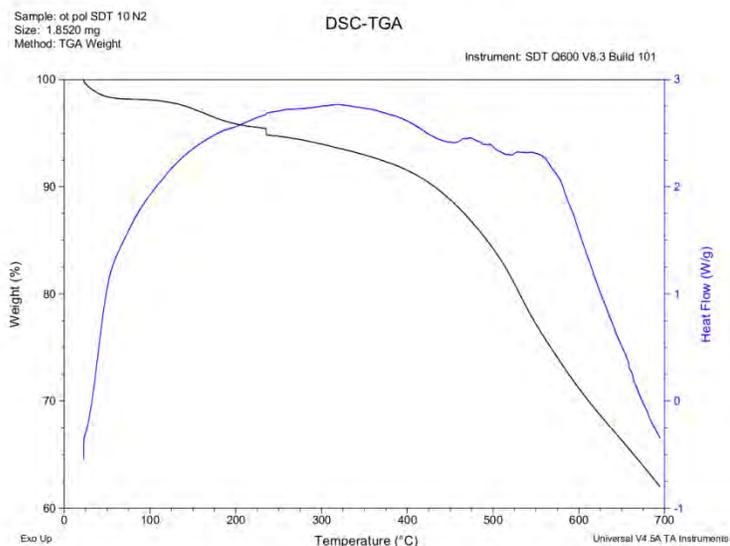


Figura 12.15 SDT otDADNH₂ polímero

Una de las situaciones recurrentes en cada uno de los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno es que la señales de monómeros sintetizados se mantienen cerca o por debajo de 7 ppm, mientras que las multiplicidades correspondientes al ácido dicarboxílico empleado suelen aparecer por encima de este valor.

Aparece una señal repetida alrededor de 5.32 ppm la cual se puede ser asociada al hidrógeno que se encuentra en el anillo aromático entre las dos imidas. Los valores comparativos son muy aproximados debido a que es difícil asignarlos por la configuración de las cadenas poliméricas.

Dado a que los PBI son intratables cuando el anillo de benzimidazol se ha cerrado, los prepolímeros son diluidos en NMP para poder obtener de ellos su viscosidad relativa e inherente. La viscosidad inherente es un parámetro cualitativo que sirve para determinar la posible formación de membranas poliméricas.

A pesar de haberse sintetizado 5 monómeros solo se encontraron las condiciones favorables para la formación de 4 polímeros.

Para la determinación de la viscosidad relativa e inherente se prepararon disoluciones de 50 mg en 25 mL, concentración de 0.2 g/dL. Se midieron los tiempos en un viscosímetro Cannon-Ubbelohde semimicro tipo disolución, modelo L50-L97, a 30 °C en un baño a temperatura constante. Se registran los tiempos, Tabla 12.1, de los ensayos correspondientes con el promedio de las mismas:

Tabla 12.1: Tiempos de flujo de disoluciones poliméricas				
<i>NMP</i>	<i>DADNH₂ pol</i>	<i>mCF₃ DADNH₂ pol</i>	<i>ptDADNH₂ pol</i>	<i>otDADNH₂ pol</i>
50.03	73.88	53.13	60.02	59.42
50.45	74.66	53.24	61.19	54.55
50.28	79.34	54.14	62.87	55.13
50.16	75.00	52.09	63.85	54.57

	50.74	75.70	53.65	60.78	58.70
	50.81	76.06	53.89	62.12	54.26
Promedio	50.41	75.77	53.36	61.81	56.11

De los promedios de los tiempos anteriores se calcularon las viscosidades relativas e inherentes con los polímeros que se obtuvieron:

Tabla 12.2: Viscosidades de polímeros

	<i>DADNH₂ pol</i>	<i>mCF₃ DADNH₂ pol</i>	<i>ptDADNH₂ pol</i>	<i>otDADNH₂ pol</i>
η_r	1.50	1.06	1.23	1.11
η_{inh}	2.04	0.28	1.02	0.54

Las viscosidades de los polímeros varían bastante entre las aminas; el polímero de anilina tiene un valor alto comparado con los que contiene sustituyentes. Polímeros que contienen viscosidades altas tienden a presentar altos pesos moleculares lo que mejora las posibilidades de obtener membranas poliméricas.

Parte IV. Conclusiones

- Es posible realizar las sustituciones nucleofílicas con éxito y con rendimientos mayores al 50%, donde la purificación del producto es uno de los pasos más importantes para evitar su pérdida. Los mejores rendimientos, en muchas de las reacciones, se obtuvieron a temperaturas no mayores a 160 °C, sin calentamiento gradual y a tiempos de más de 5 horas.
- La síntesis de tetraminas usando PMHS como agente reductor es favorable por ser de eliminación fácil, con tiempos de reacción no demasiado largos y altos rendimientos.
- Es posible obtener diamino compuestos con sustituyentes de dos trifluorometilos, así como con *ter*-butilo en posición 2, pero es difícil de aislarlos y purificarlos debido a su alta solubilidad en disolventes orgánicos.
- Compuestos tetramínicos con trifluorometilos son más estables a la oxidación que aquellos con *ter*-butilos, en estado sólido y en disolución.
- La policondensación en disolución de este tipo de monómeros es posible con el uso de reactivo de Eaton con tiempos de reacción cortos, sin descomposición.
- Polímeros con monómeros que contienen sustituyentes trifluorometilos tienen conversiones menores que los que contienen *ter*-butilos.
- El polímero de anilina sin sustituyentes tuvo altas conversiones y buena viscosidad inherente, siendo un posible candidato para la formación de películas poliméricas. También el polímero del monómero tetramínico que contiene anilina con grupos *ter*-butilos en la posición 4.
- Polímeros con *ter*-butilos tienen un mejor comportamiento térmico que los que contienen trifluorometilos, contrariamente en monómero.
- La incorporación de sustituyentes a bencenos disminuye el peso molecular. Esto se deduce de la viscosidad relativa e inherente, un menor valor de estas viscosidades indica un menor peso molecular

- Las viscosidades inherentes y relativas más bajas son para los que contienen trifluorometilos que para compuestos *con ter*-butilos, de lo que se puede deducir que existen otro tipo de efectos además de estéricos que influyan en la obtención bajos pesos moleculares.
- La adición de grupos, según los valores obtenidos, decrementan la viscosidad y su peso molecular. Estos grupos en posiciones *meta* y *orto* afectan más a los polímeros que los que se encuentran en *para*.

Bibliografía

- [1] Brinker, K.C.; Robinson, J. M. U.S. Patent 2,895,948, **1959**.
- [2] Vogel H, Marvel C.S.; *J. Polym. Sci.* **1961**, 50, 511–39.
- [3] Vogel H, Marvel C.S.; *J. Polym. Sci.* **1963**, 1, 1531-1541.
- [4] Liou,G-S and Yen, H-J.; *Polym. Sci.: A Comp. Ref.*, **2012**, 5, 517-520.
- [5] Wrasidlo, W.; Levine, H.; *J. Polym. Sci.* **1964**, 2(11), 4795-4808.
- [6] Iwakura, Y.; Uno, K.; Imai Y. *J. Polym. Sci.* **1964**, 2(6), 2605-2615.
- [7] Rusanov, A.; Komarova L.G. *Polym. Sci.: A Comp. Ref.* **2012**, 5, 537-596.
- [8] Eaton, P.E.; Carlson, GR. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 4071-4073.
- [9] Ueda, M.; Sato, M.; Mochizuki, A.; *Macromolecules.* **1985**, 18, 2723-2726.
- [10] Neuse, E. W.; *Advances in Polymer Science*, **1982**, 47, 1-42.
- [11] Li, N.H.; Frechet, J.M.; *Reactive Polymers.* **1987**, 6, 311-321.
- [12] Qingfeng, L.; Olun, J.J.; Savinello, R. F.; Bejurrum N.J.; *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34, 449–477.
- [13] Han, S.H.; Lee, J.E.; Lee, K.J.; Park, H.B.; Lee, Y.M. *J. Memb. Sci.* **2010**, 357, 143–151.
- [14] Choe, E. W.; Choe, D.D.; *Polymeric Materials Encyclopedia*, **1996**, 7, 5619-5638.
- [15] Junhua, W.; Nanwen L.; Feng, Z.; Suobo, Z.; Jia L.; *Polymer*, **2009**, 50, 810–816.
- [16] Li, Q.; He, R.; Jensen, J.O.; Bjerrum, N.J.; *Fuel Cells* **2004**, 4, 147-159.
- [17] Tuttle Musser, M.; *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2005**.
- [18] Morrison, T.R.; Boyle N.R. *Química Orgánica*, **1998**. 535-536
- [19] Richard, J.S.; *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2005**, 1-11

- [20] Kumbharkar, S.C.; Lin, K.; *J. Memb. Sci.* **2012**, 415–416, 793–800
- [21] Solomonovich, G.L.; Vilovich, Z.; Yurii K.; Anatol'evich, P.S.; et. al.; *European Patent Office*. EP 0 708 084 A1.1995.
- [22] Qian, G.; Benicewicz B.C.; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem*, **2009**, 47, 4064–4073.
- [23] Ohfuji, Y.; Tatsumoto, E.J.M. *U.S. Patent 3655632*, **1972**.
- [24] Rogers, M.E.; Long, T. *Synthetic Methods In Step-Growth Polymers*, **2003**.
- [25] March, J.; Smith, S.B. *March's Advanced Organic Chemistry Reactions: Mechanism and Structure* **2007**, 853-870.
- [26] Bruice, P.Y. *Organic Chemistry*, **2004**, 707-710.
- [27] Rappoport, Z. *The chemistry of Anilines: Part 1*, John Wiley & Sons. UK. **2007**. 557-560.
- [28] Ono, N.; *The Nitro Group in Organic Synthesis*, **2001**, John Wiley & Sons, Inc. USA, 302-310.
- [29] Burnett J.F.; Zahler R.E.; *Chem. Rev.*, **1951**, 49, 273.
- [30] Ahluwalia, V. K.; Goyal, M.; *A Textbook of Organic Chemistry*, **2000**, Alpha Science Int'l Ltd. 532-535.
- [31] Rylander. P.N. *Hydrogenation Methods*, **1985**, Academic Press Inc. US, 106-107.
- [32] Hepworth, J.D.; Waring D.R.; Waring, M.J. *Aromatic Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **2002**, 84-85.
- [33] Caddick, S.; Judd, D.B.; Lewis A.; Reicha M.T. and Williamsa M.R.V. *Tetrahedron*, **2003**, 59, 5417–5423
- [34] Lawrence, N. J.; Drew, N.D.; Bushell S.M.; *J. Chem. Soc.*, **1999**, 1, 3381-3390.
- [35] Lipowitz, J.; Bowman, S.A.; *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 162-165;

- [36] Rahaim, J.R.; Maleczka, R.E.; *Organic Letters*, **2005**, 7, 5087-5090.
- [37] Scariah, K.J.; Krishnamurthy, V.N.; Rao K.V.C.; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **1987**, 25, 2675-2687.
- [38] Kojima, T.; *J. Polym. Sci.: Poly. Phy. Ed.*, **1980**, 18, 1791-1800.
- [39] Cheremisinoff, N.P. *Polymer characterization: laboratory techniques and analysis*. Noyes Publications. USA. **1996**
- [40] Tsur, Y.; Freilich, Y.L. and Levy, M.; *J. Polym Sci.* **1974**, 12, 1531–1539.
- [41] Billmeyer, F.W.; *Ciencia de los polímeros*, Reimpresión, Editorial Reverte. España. **2004**.
- [42] Vincent Vela, Ma. C.; Álvarez Blanco, S.; Zaragoza Carbonell, J.L., *Ciencia y tecnología de polímeros, Ingeniería química y nuclear*, Ed. Univ. Politéc. Valencia. España. **2006**.

Apéndice

Espectros de FT-IR

Precursores tetramínicos

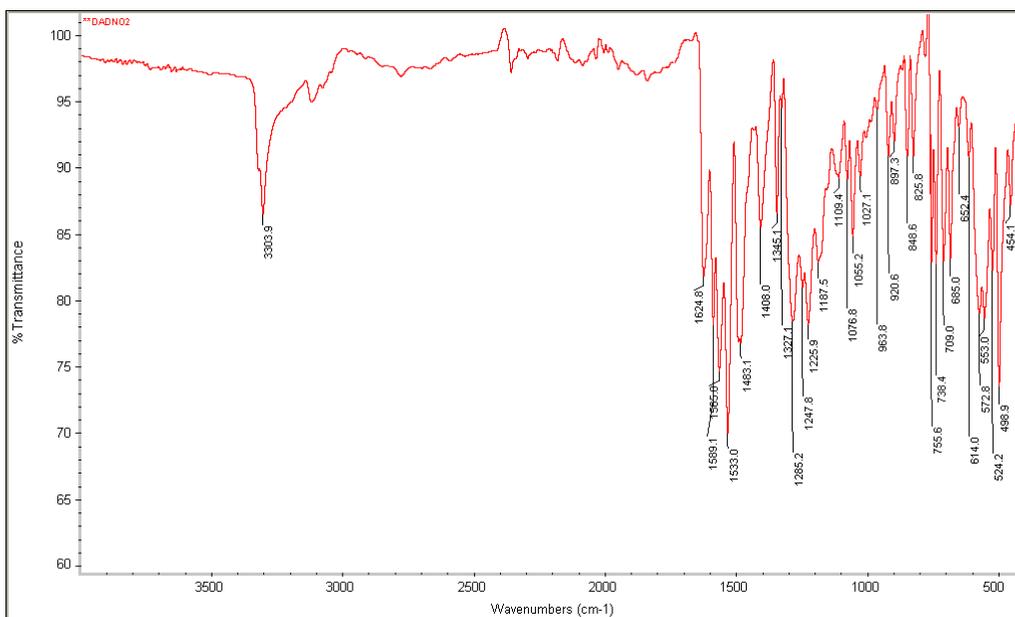


Figura 12.16 DADNO₂

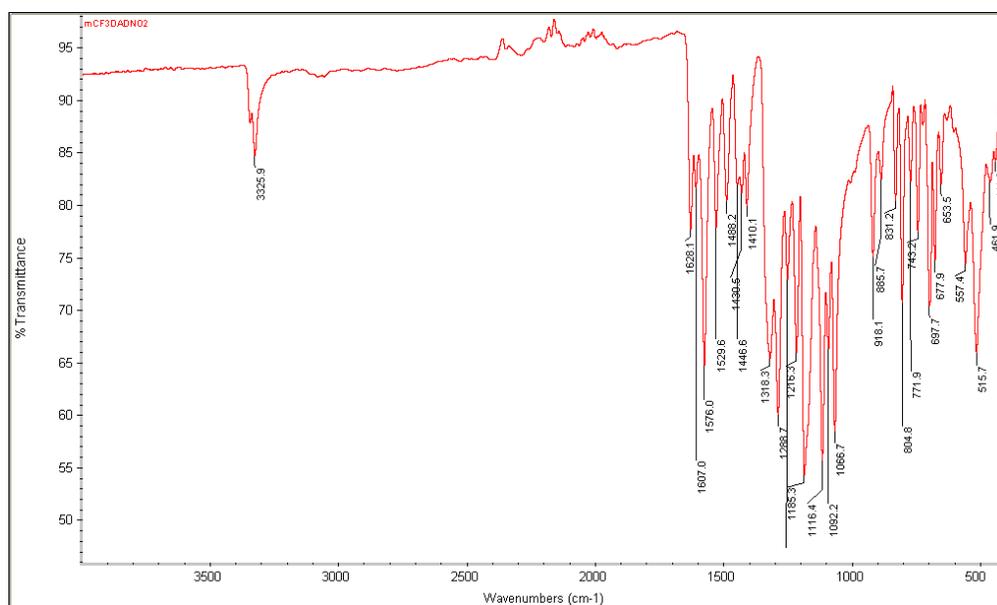


Figura 12.17 mCF₃DADNO₂

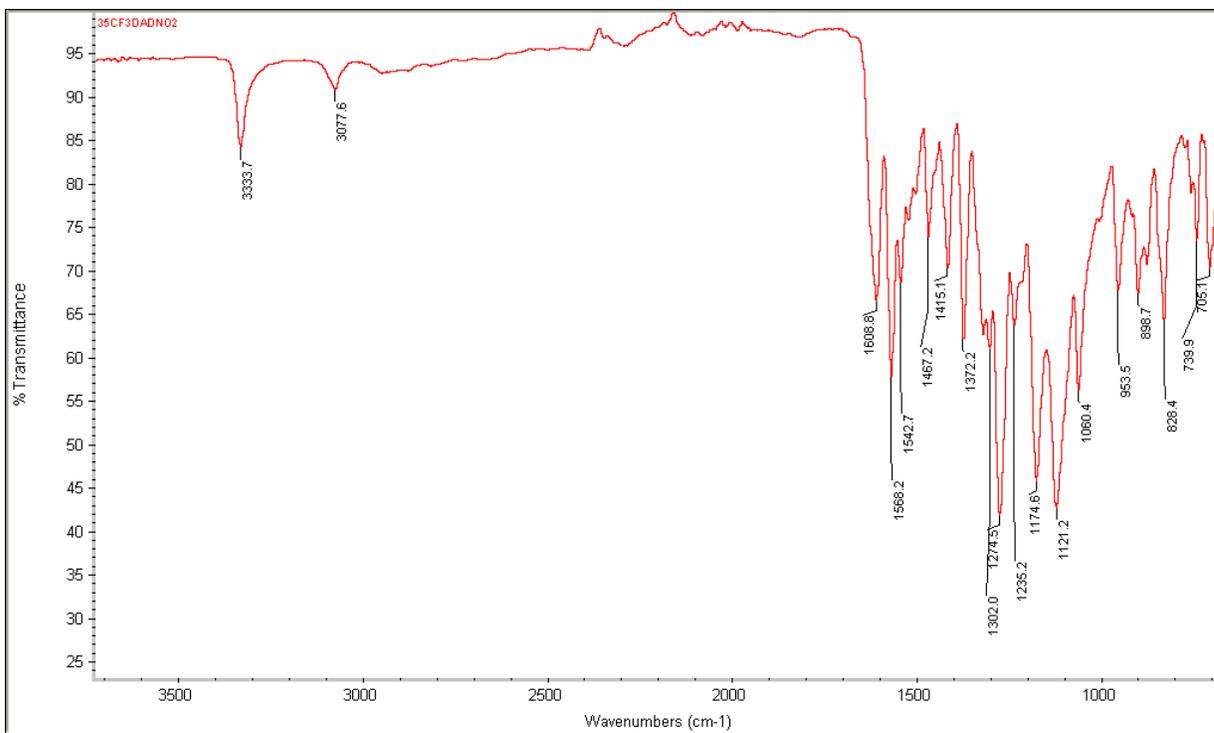


Figura 12.18 35CF₃DADNO₂

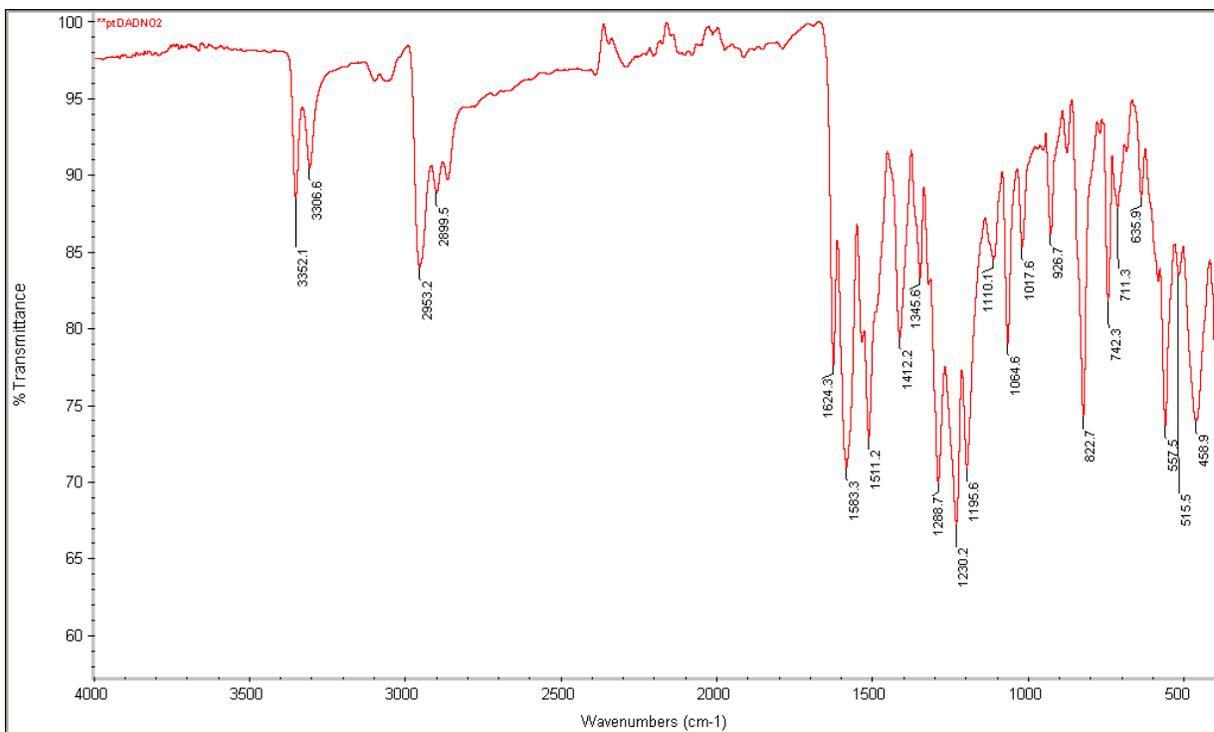


Figura 12.19 ptDADNO₂

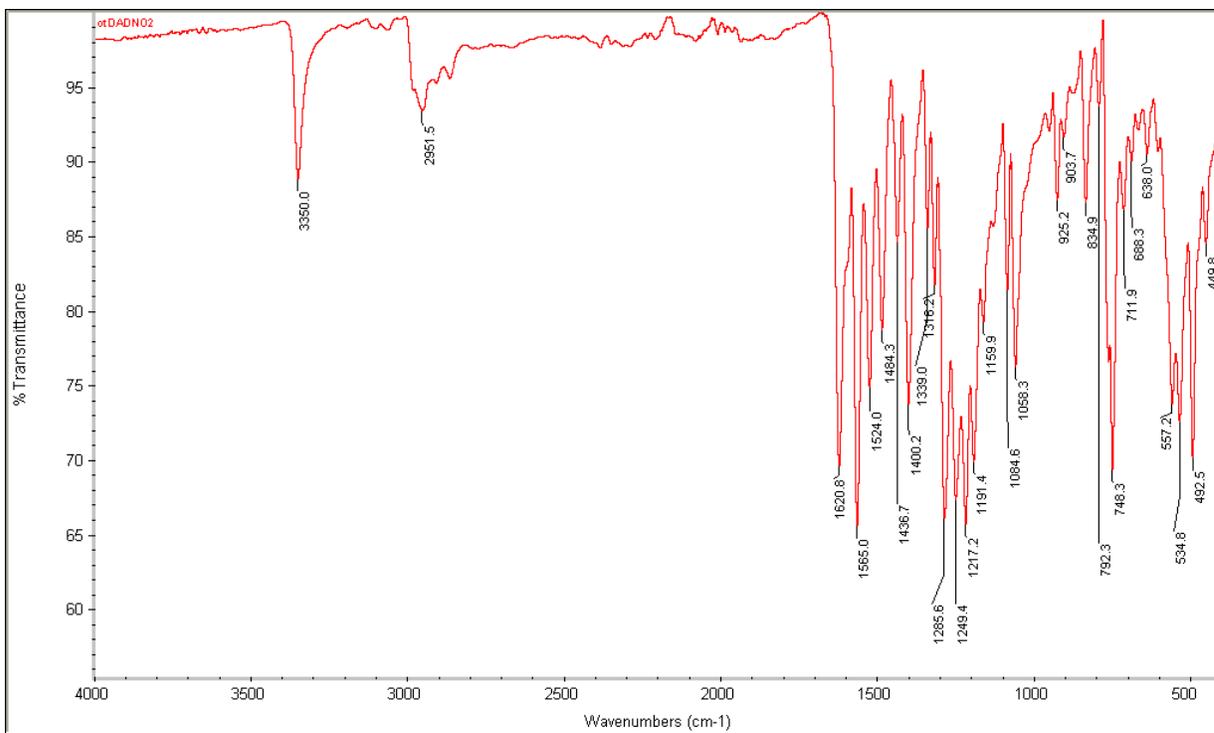


Figura 12.20 otDADNO₂

Monómeros tetramínicos

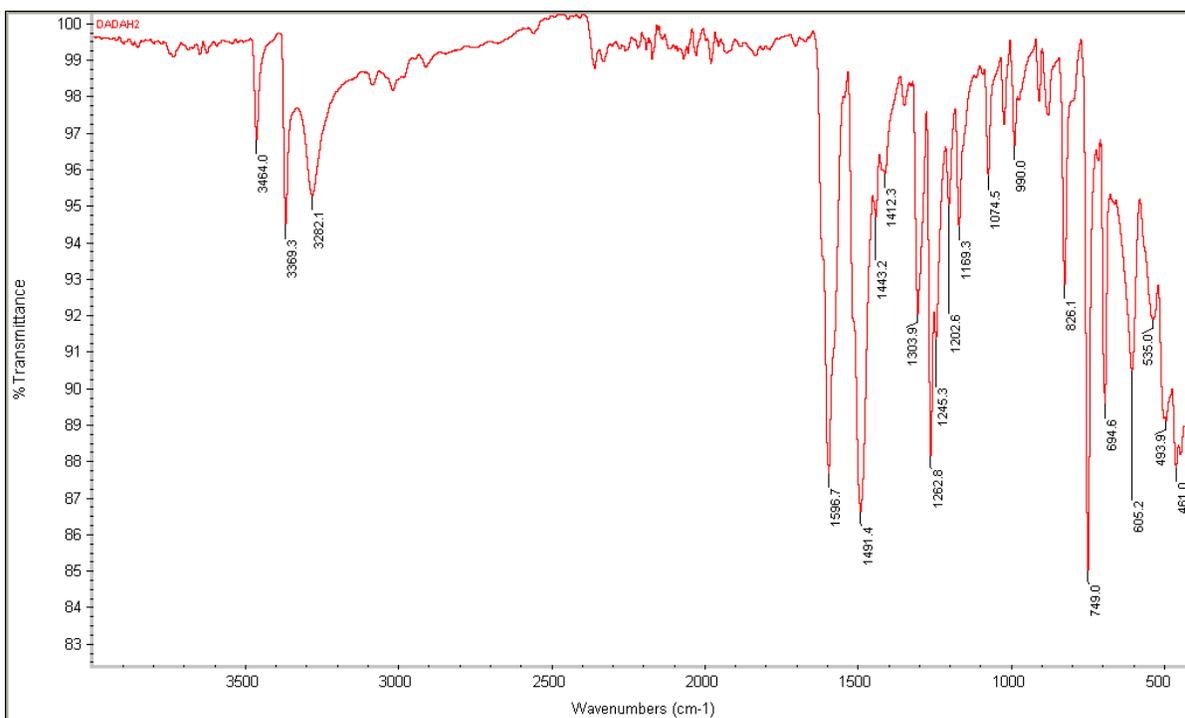


Figura 12.21 DADNH₂

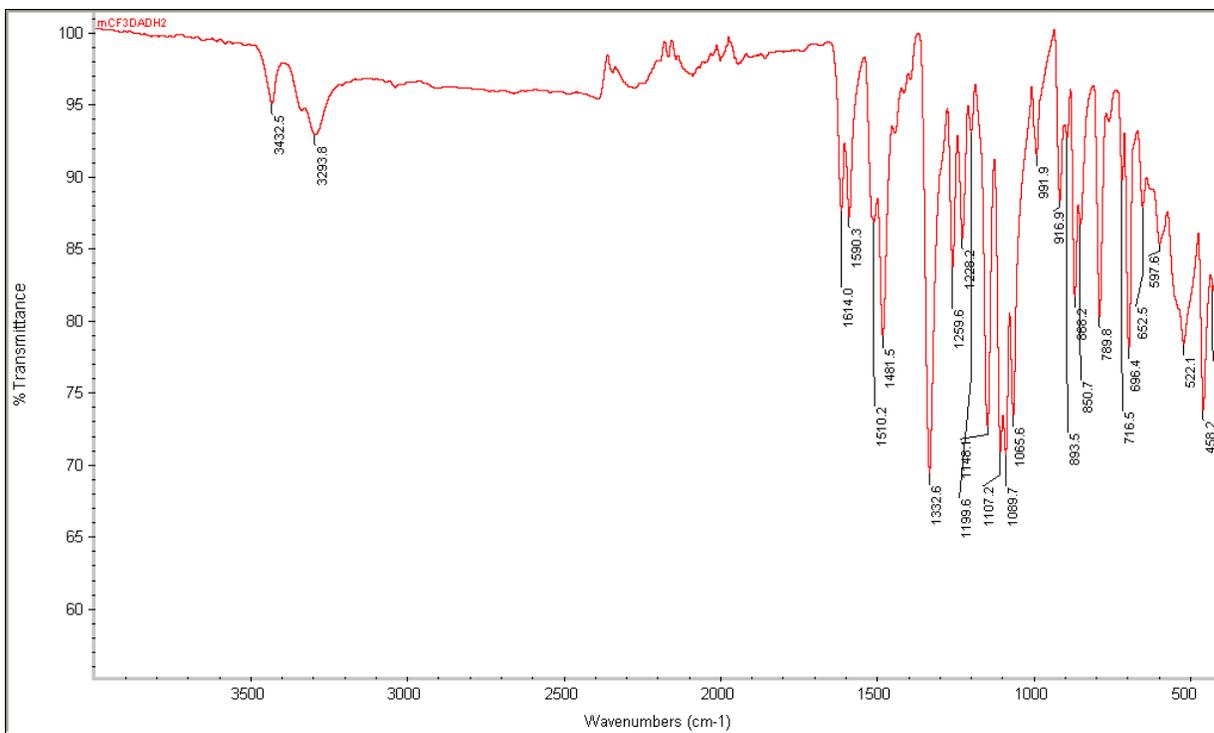


Figura 12.22 $m\text{CF}_3\text{DADNH}_2$

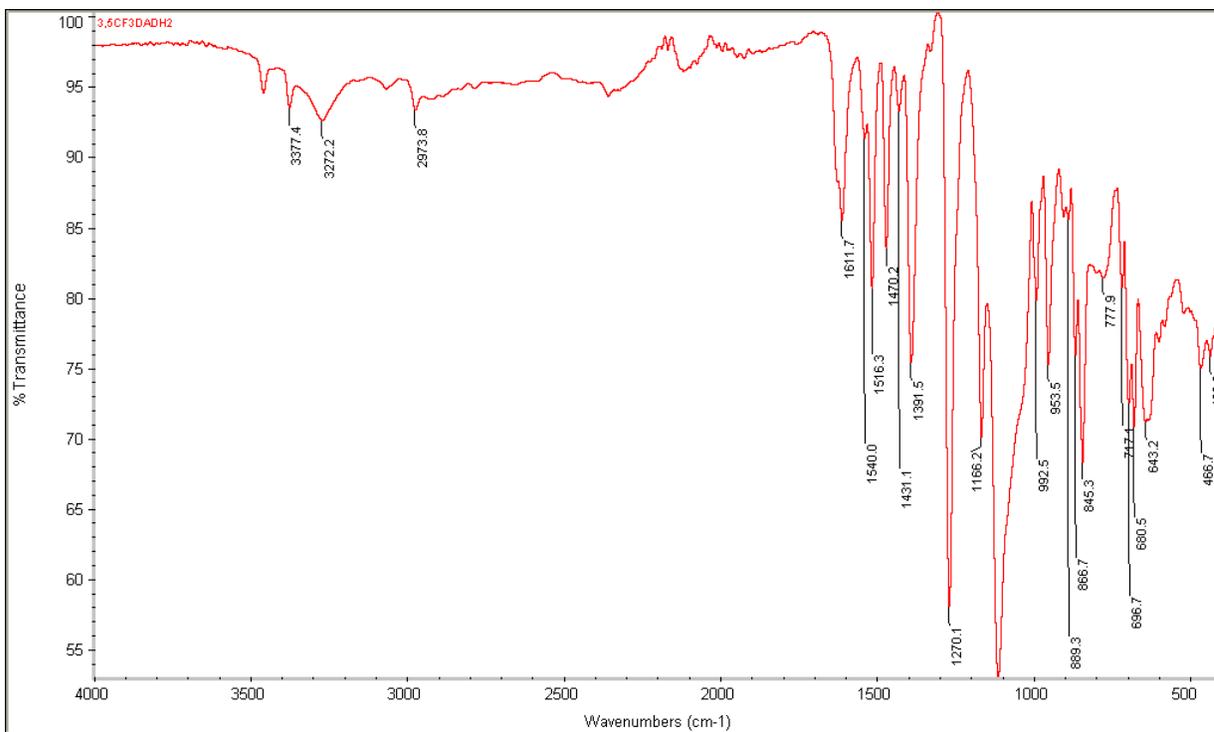


Figura 12.23 $3,5\text{CF}_3\text{DADNH}_2$

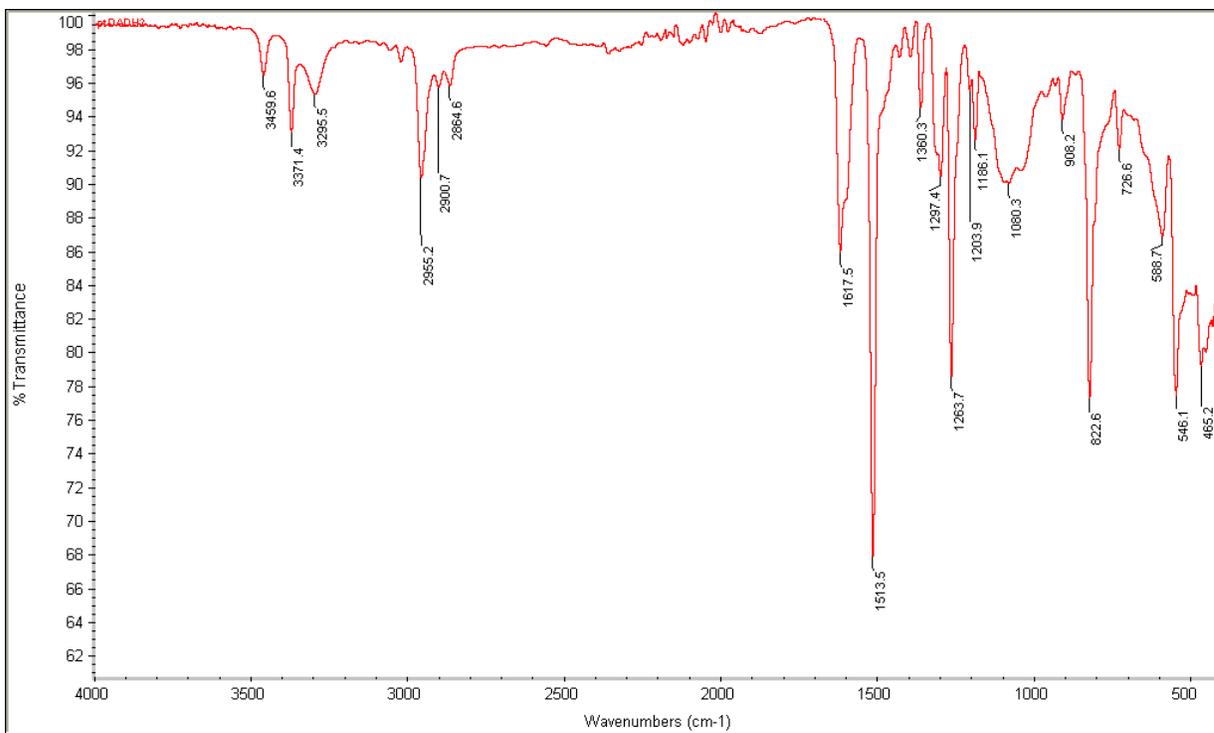


Figura 12.24 ptDADNH₂

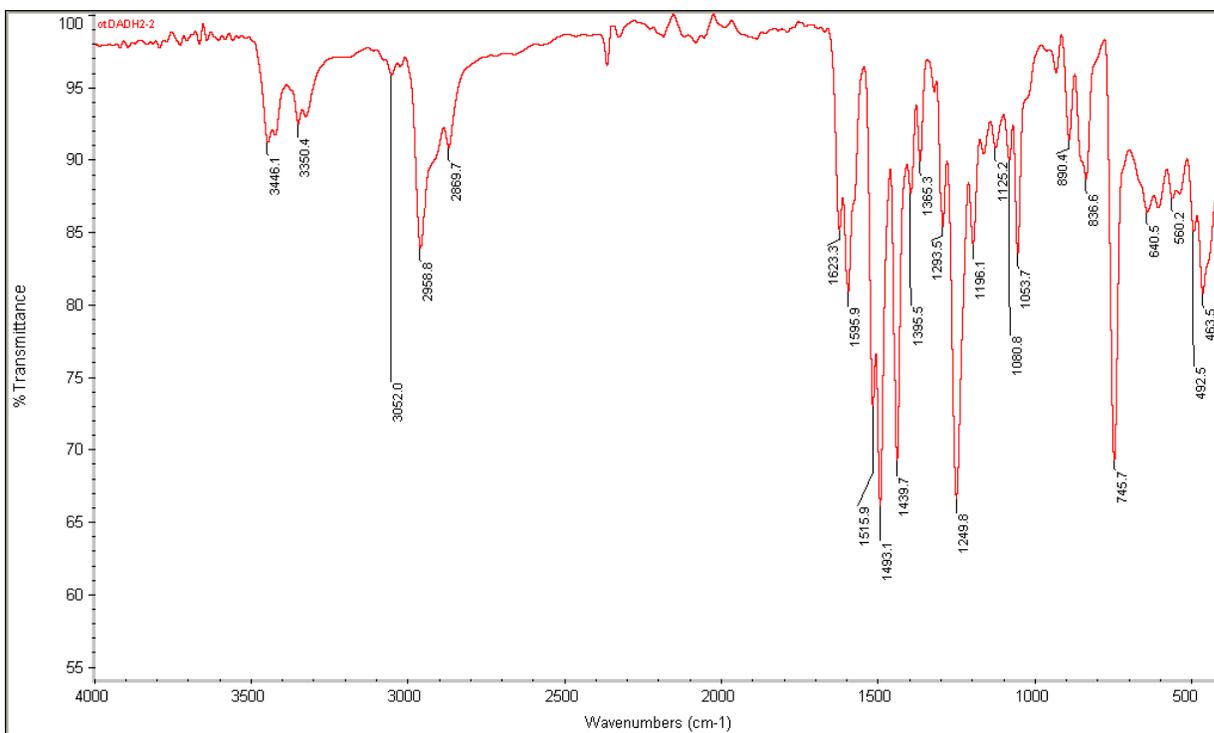


Figura 12.25 otDADNH₂

Espectros de RMN

^1H

Precursores

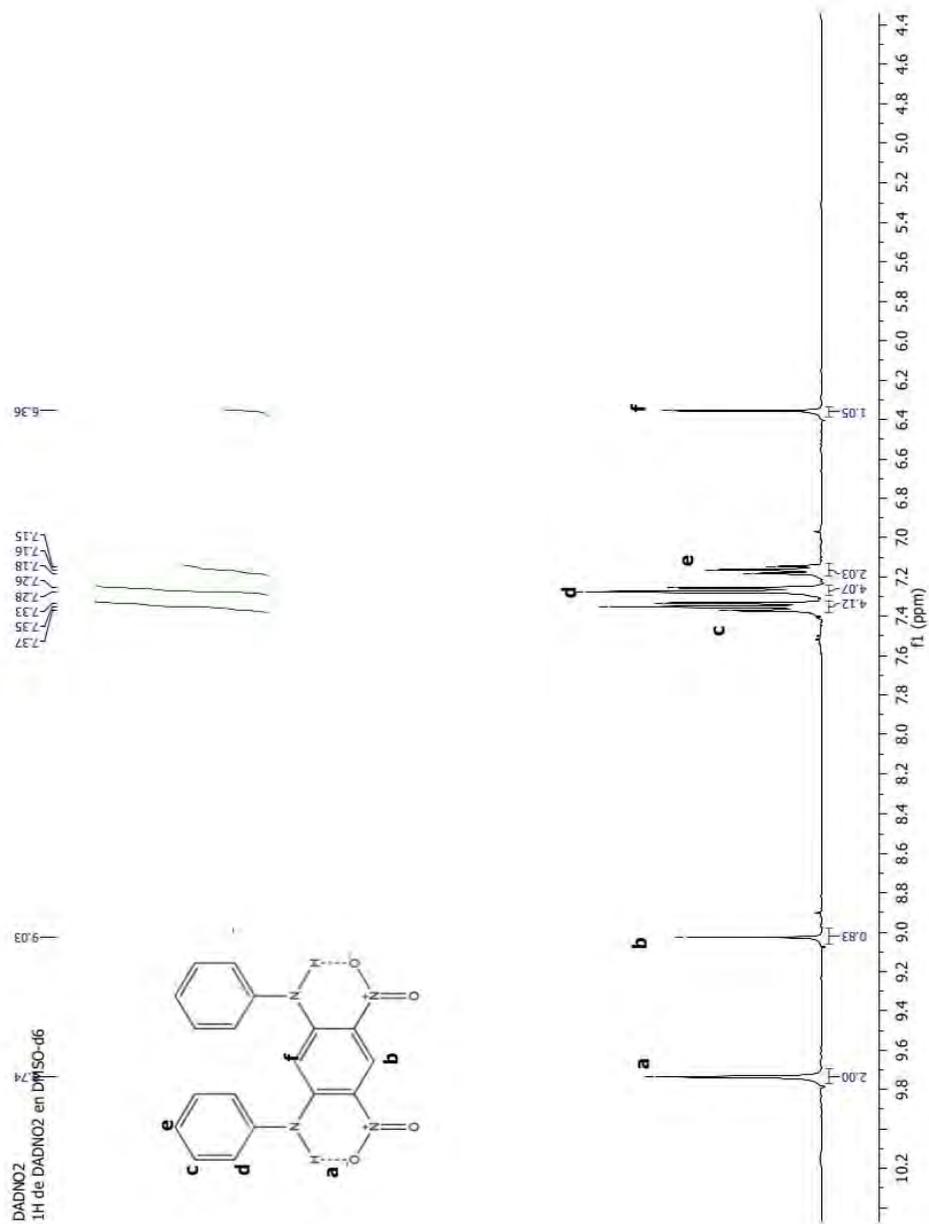


Figura 12.26 DADNO₂

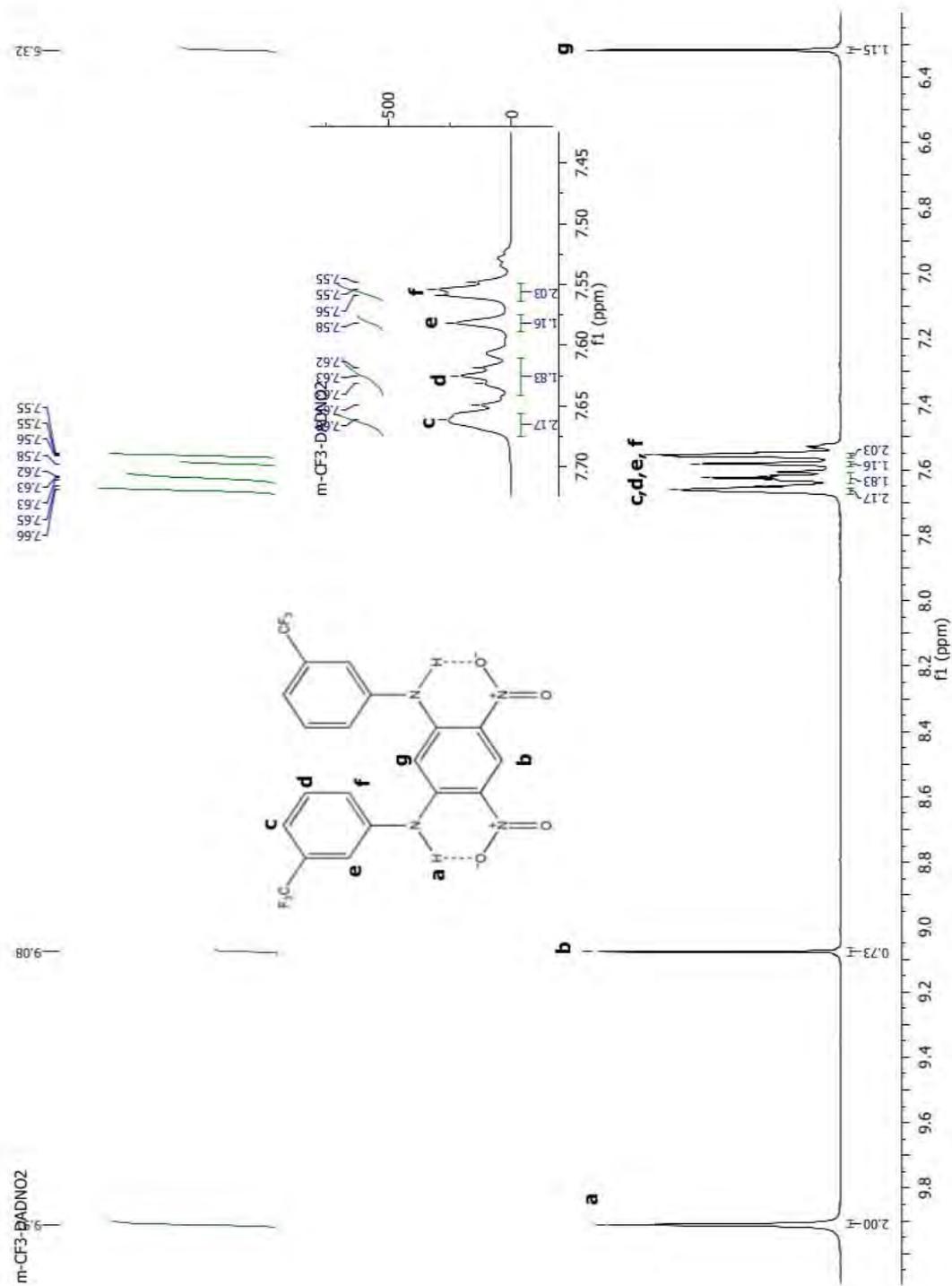


Figura 12.27 $m\text{CF}_3\text{DADNO}_2$

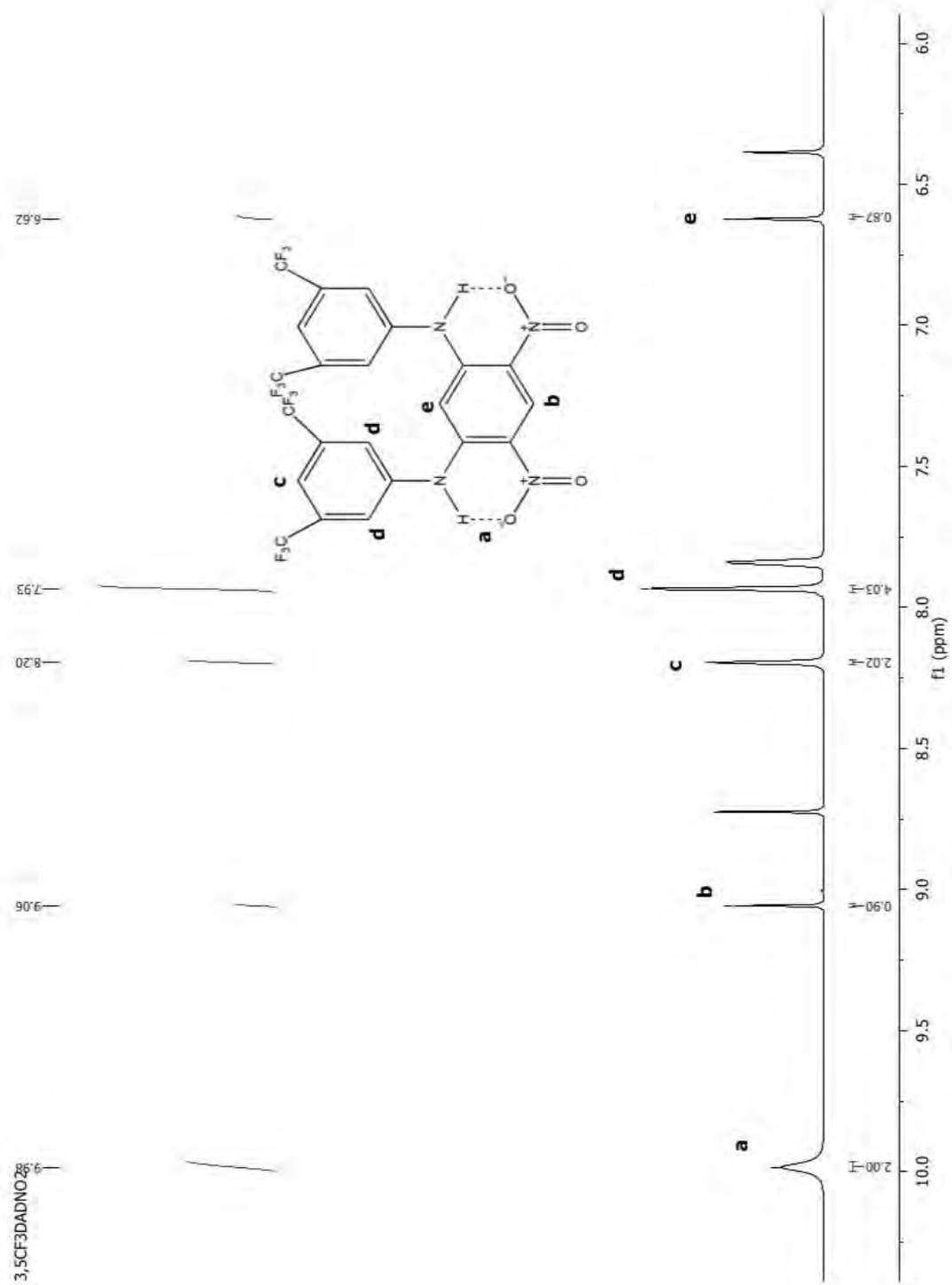


Figura 12.28 35CF₃DADNO₂

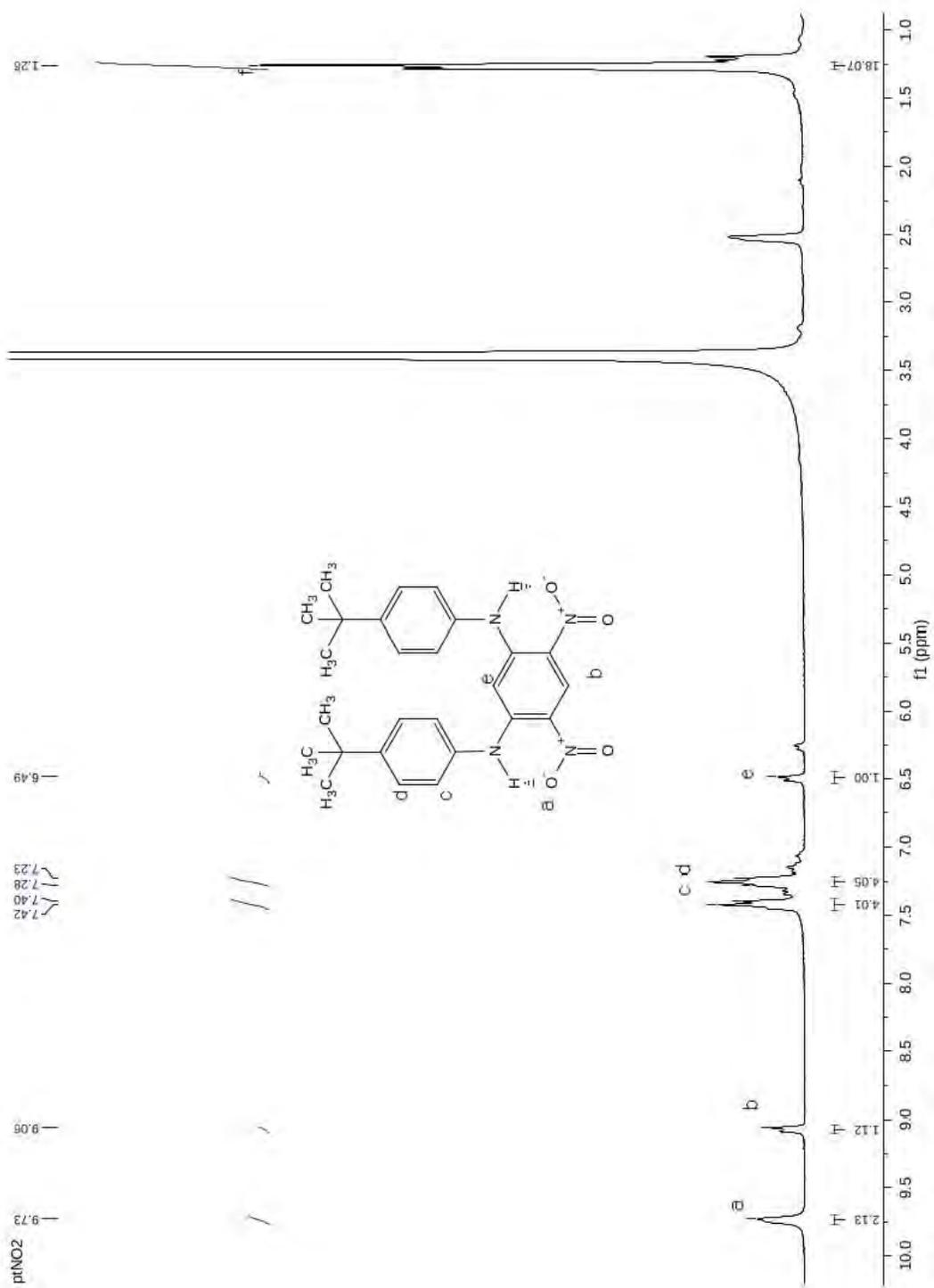


Figura 12.29 ptDADNO₂

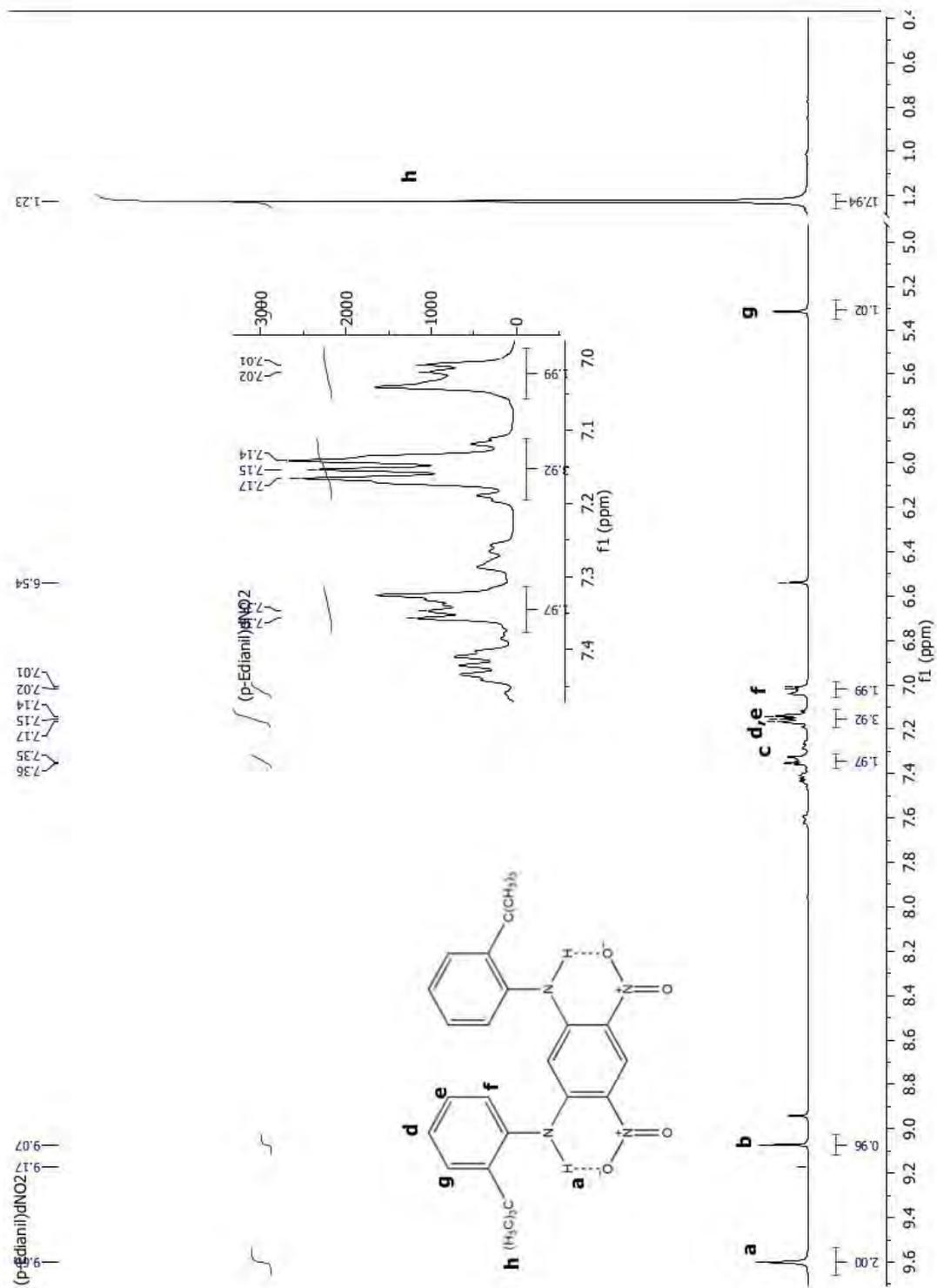


Figura 12.30 otDADNO₂

Monómeros

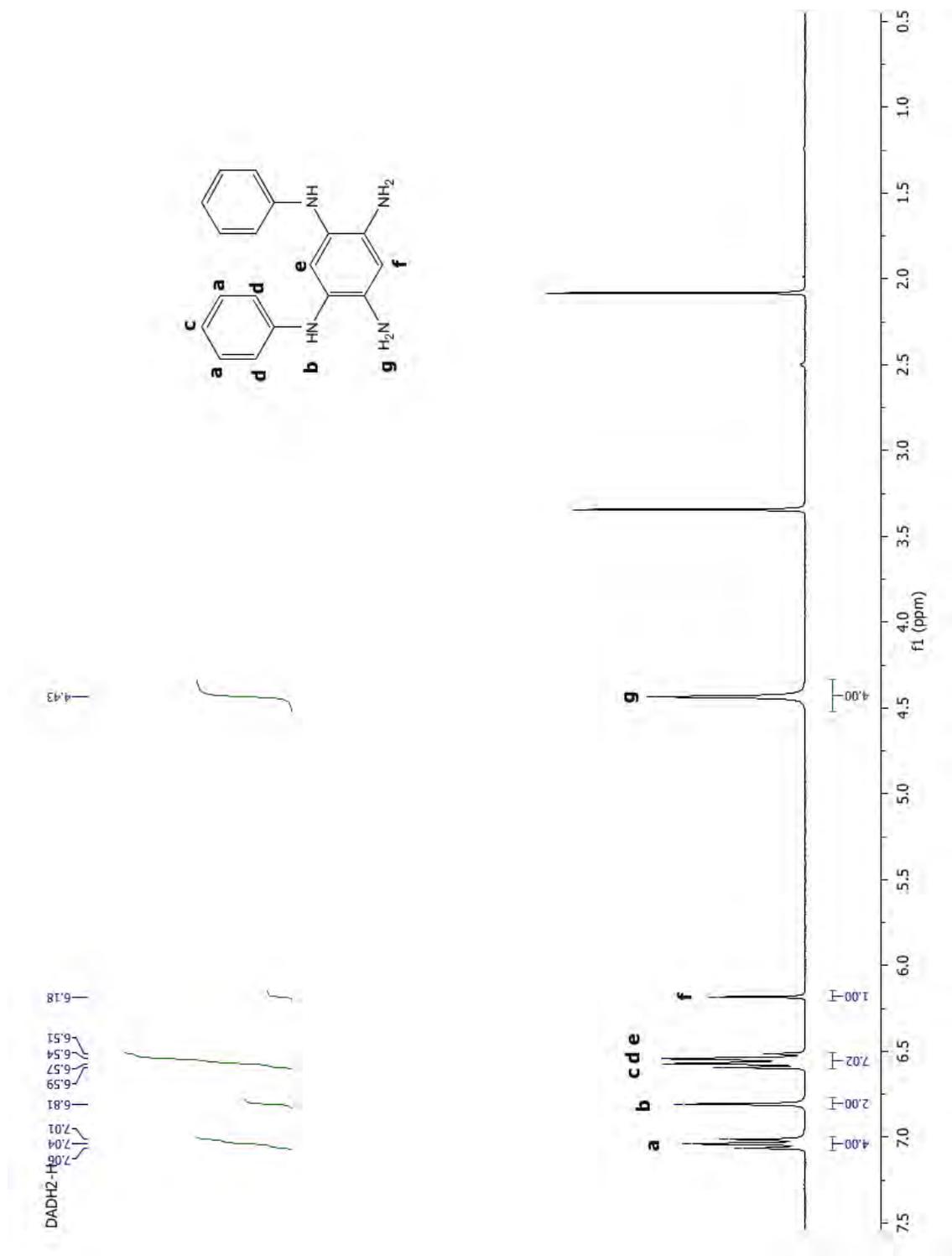


Figura 12.31 DADNH₂

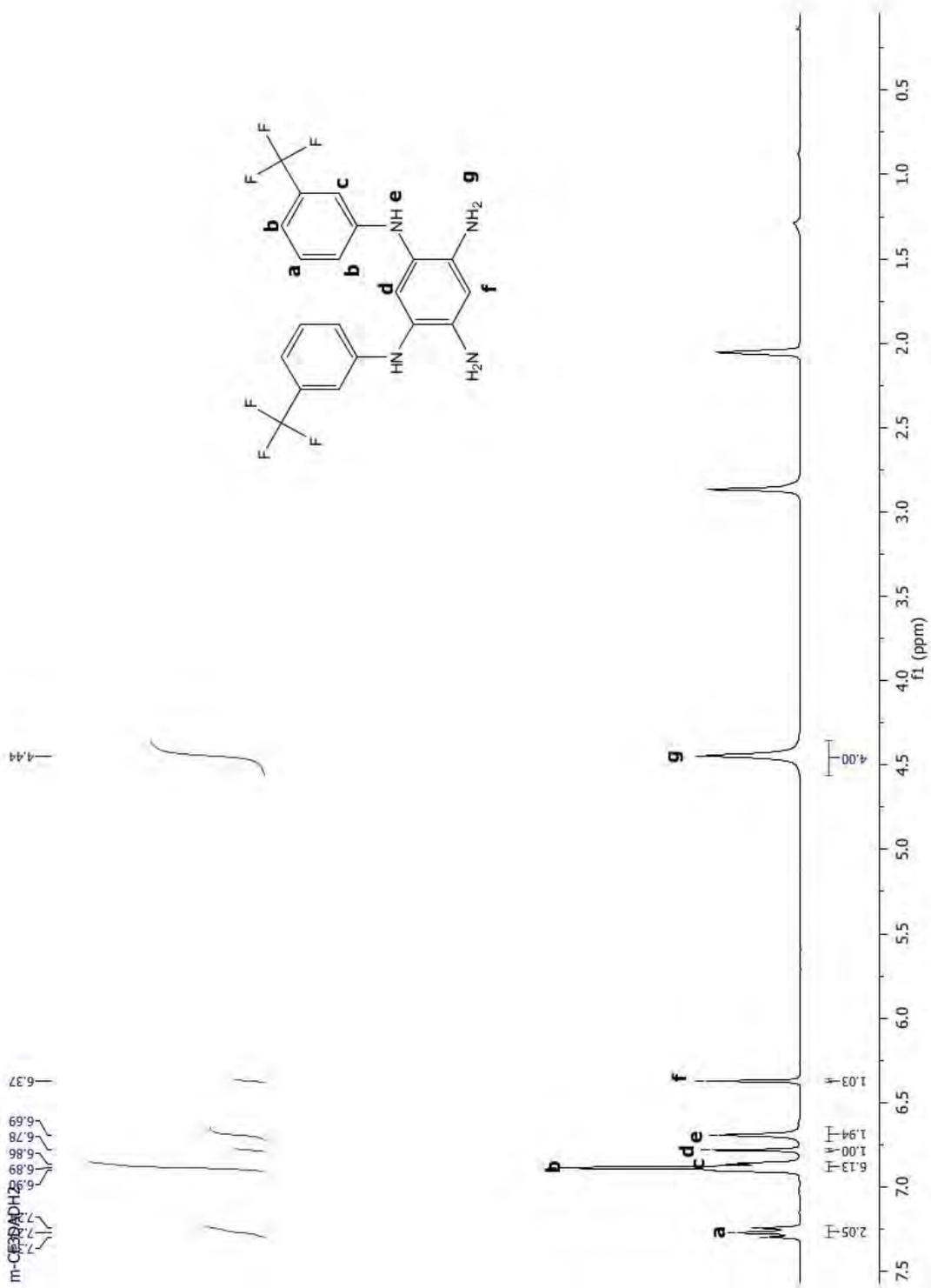


Figura 12.32 *m*-CF₃DADNH₂

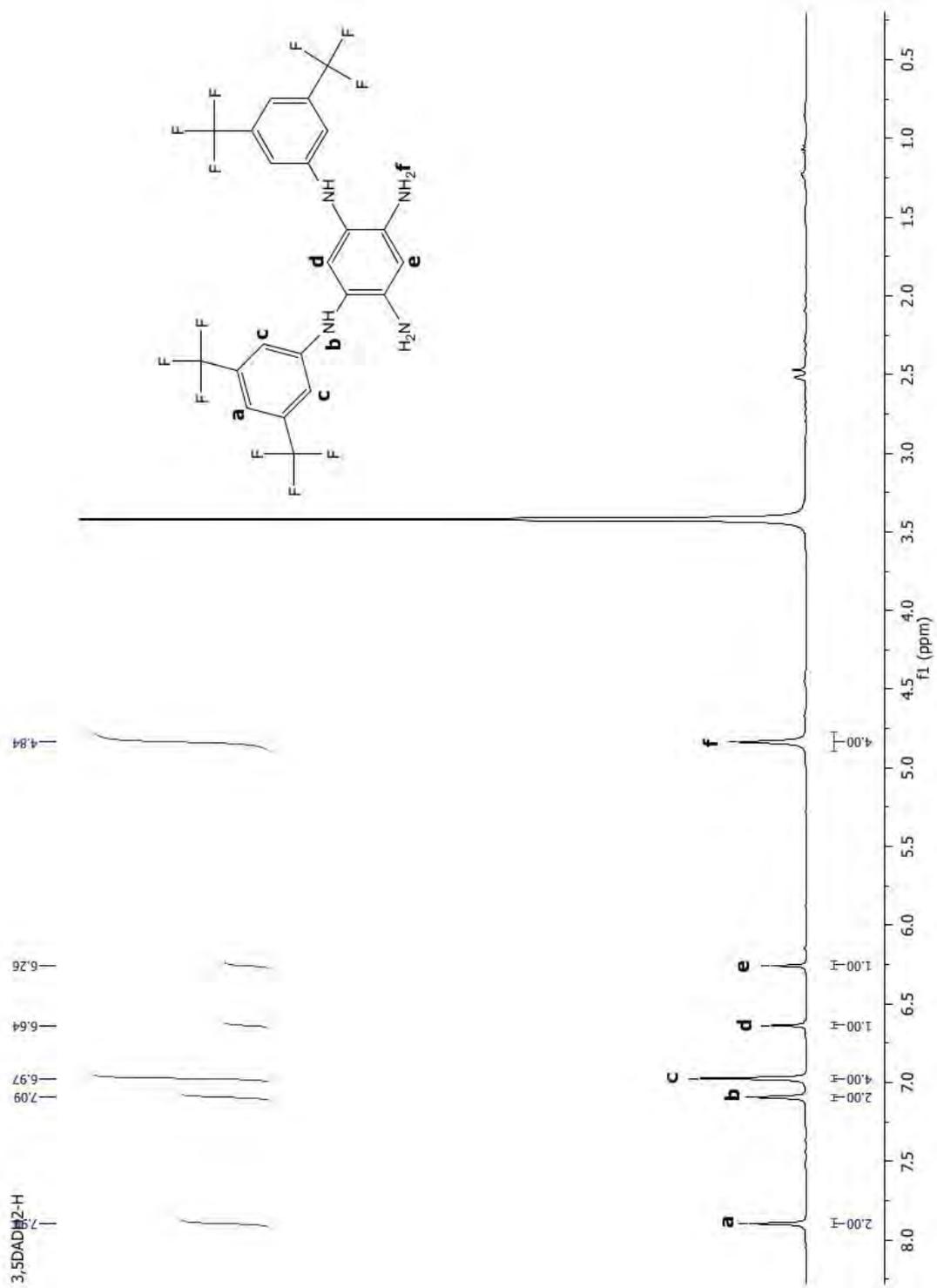


Figura 12.33 35CF₃DADNH₂

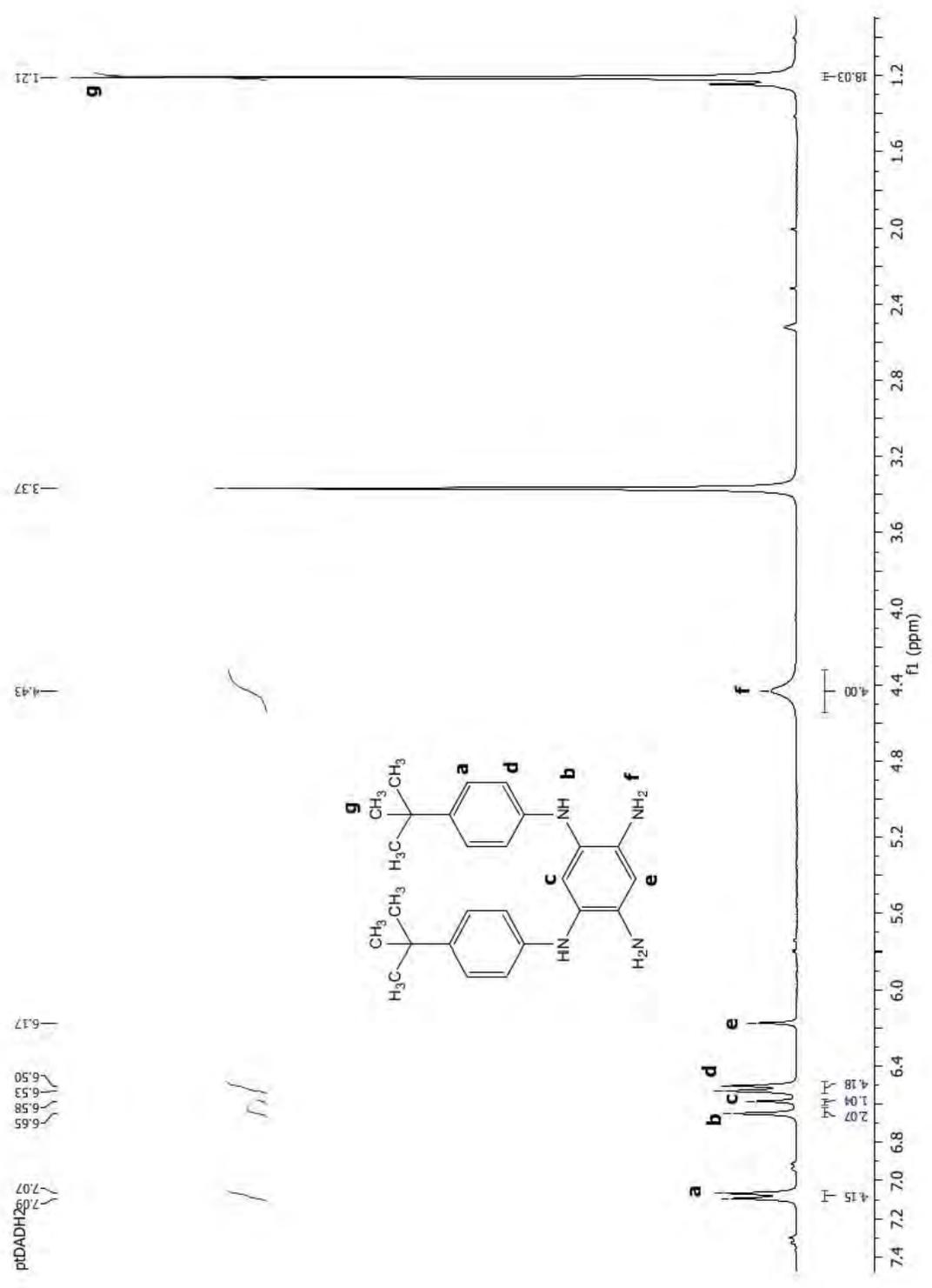


Figura 12.34 ptDADNH₂

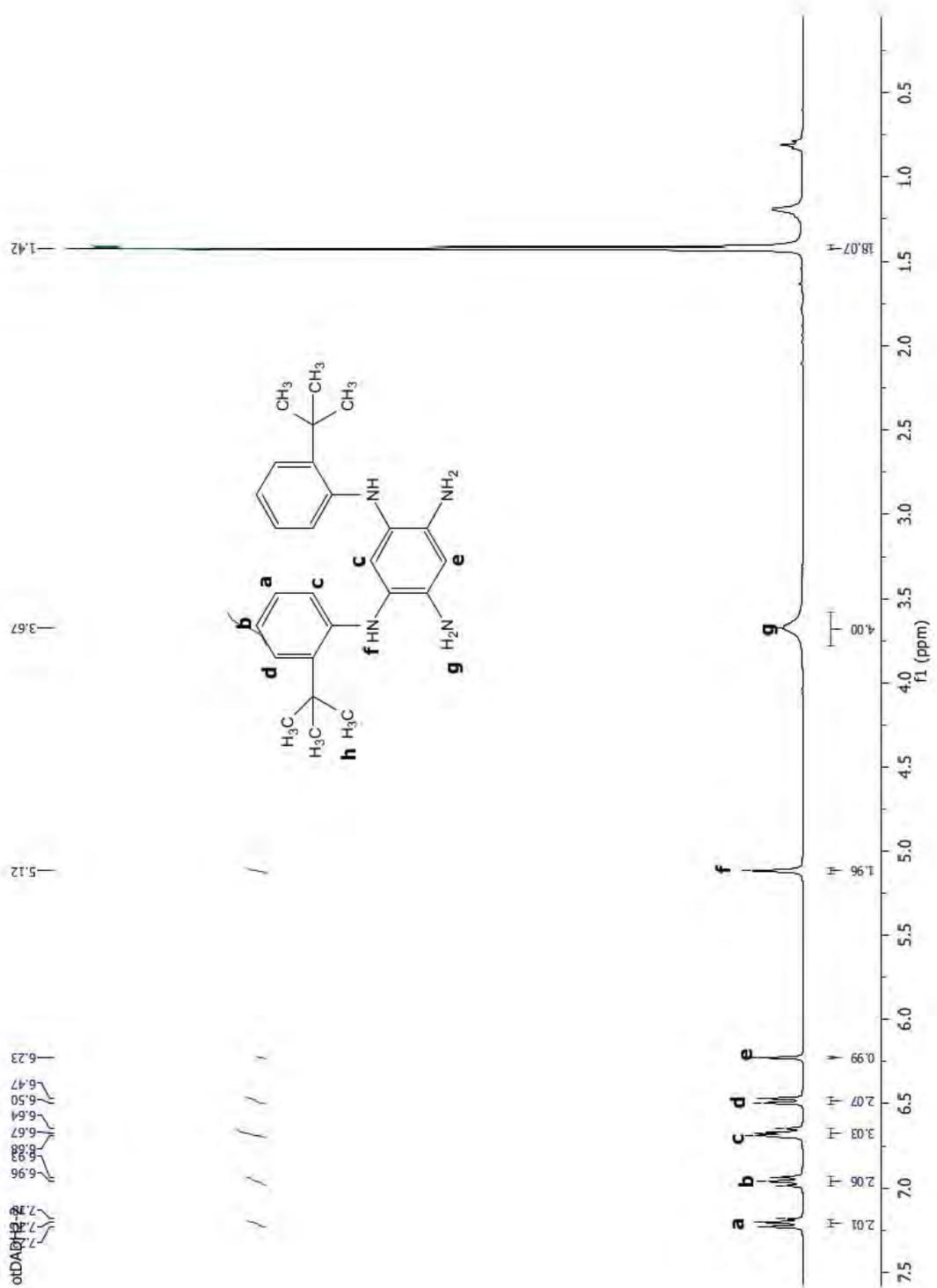


Figura 12.35 otDADNH₂

^{13}C

Precursores

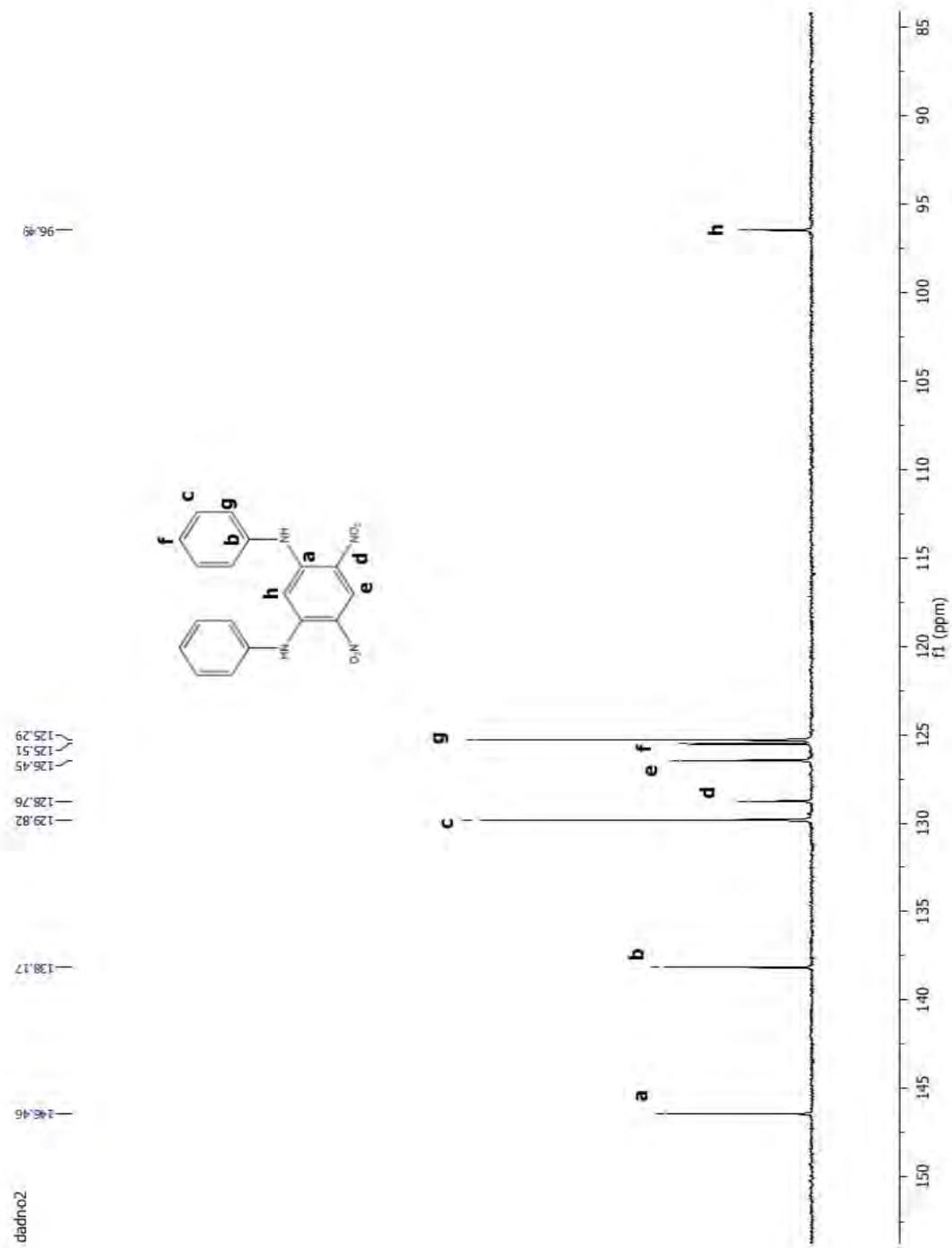


Figura 12.36 DADNO₂

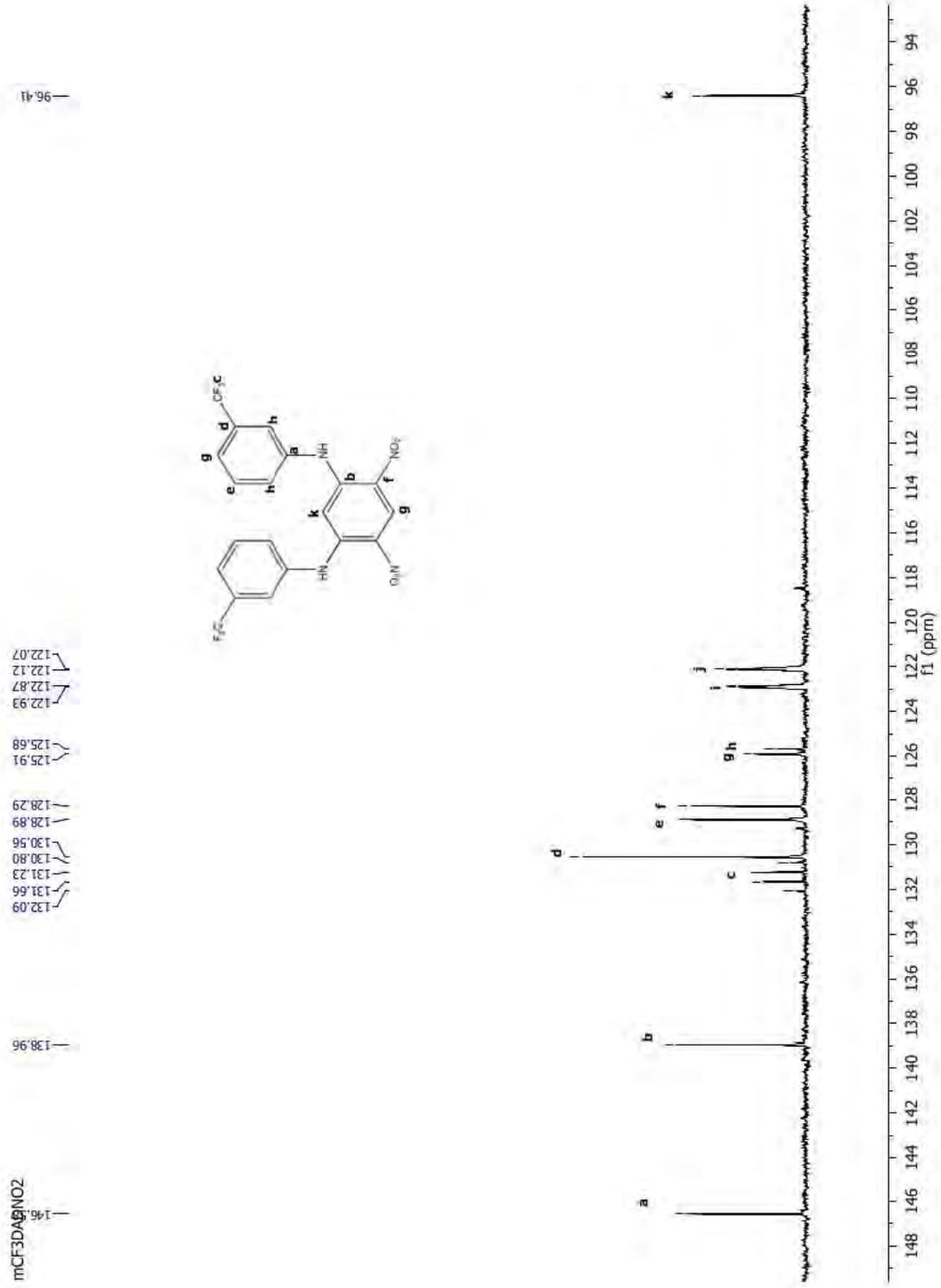


Figura 12.37 $m\text{CF}_3\text{DADNO}_2$

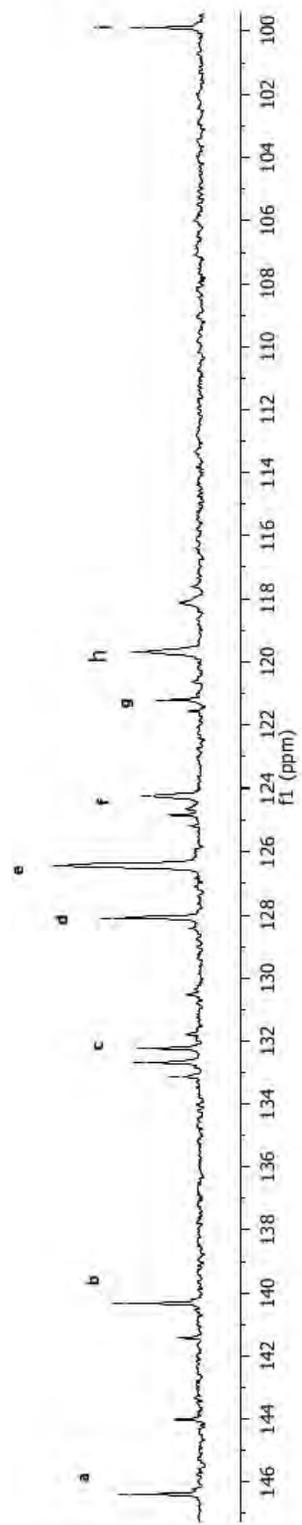
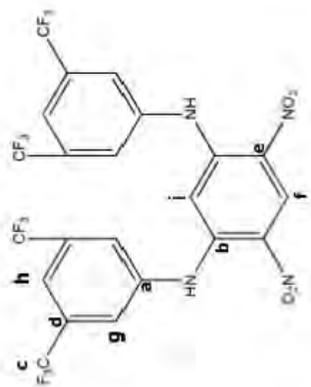
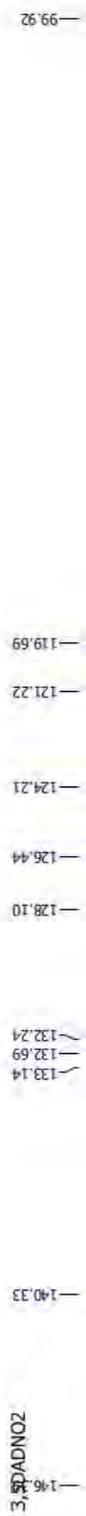


Figura 12.38 35CF₃DADNO₂

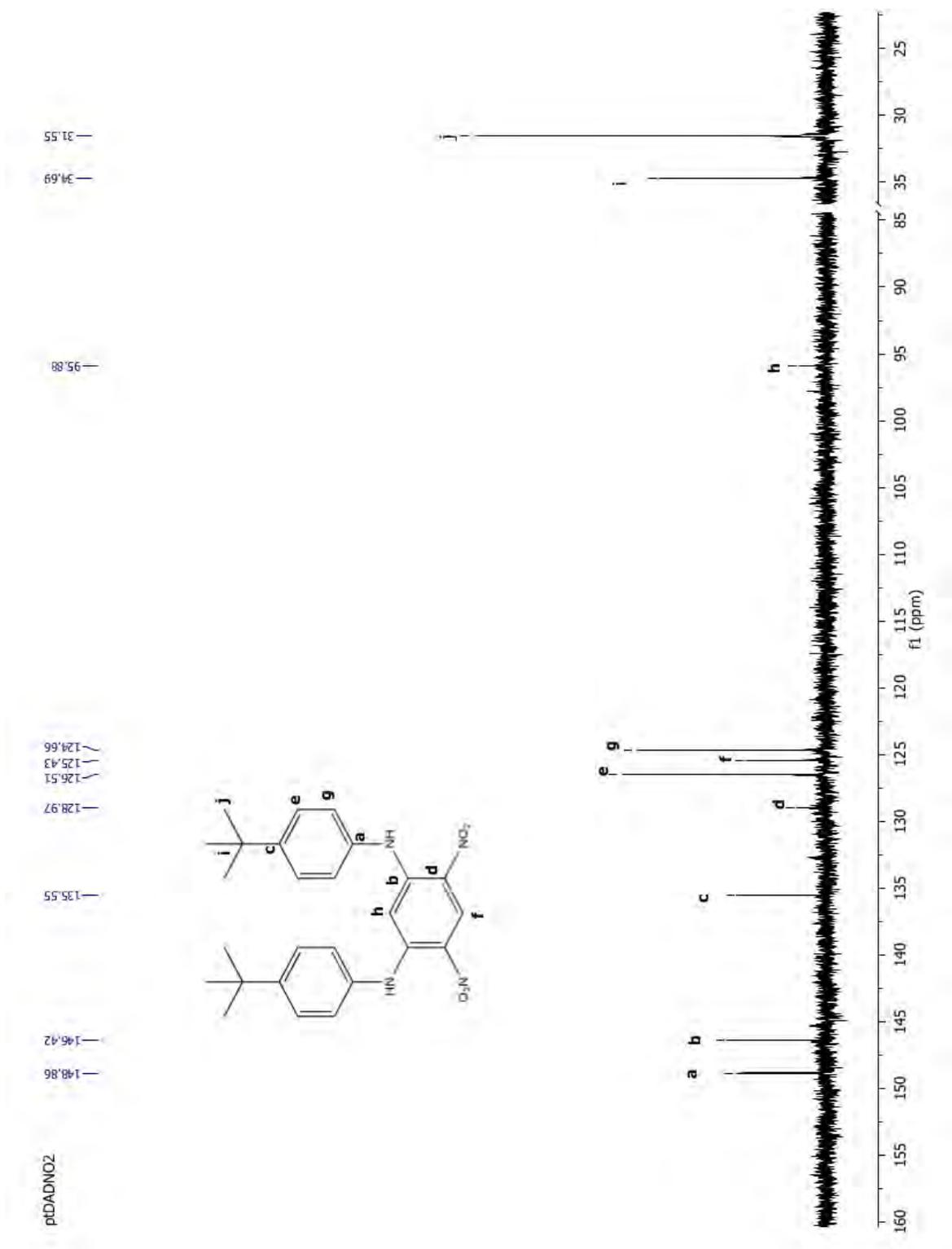


Figura 12.39 ptDADNO₂

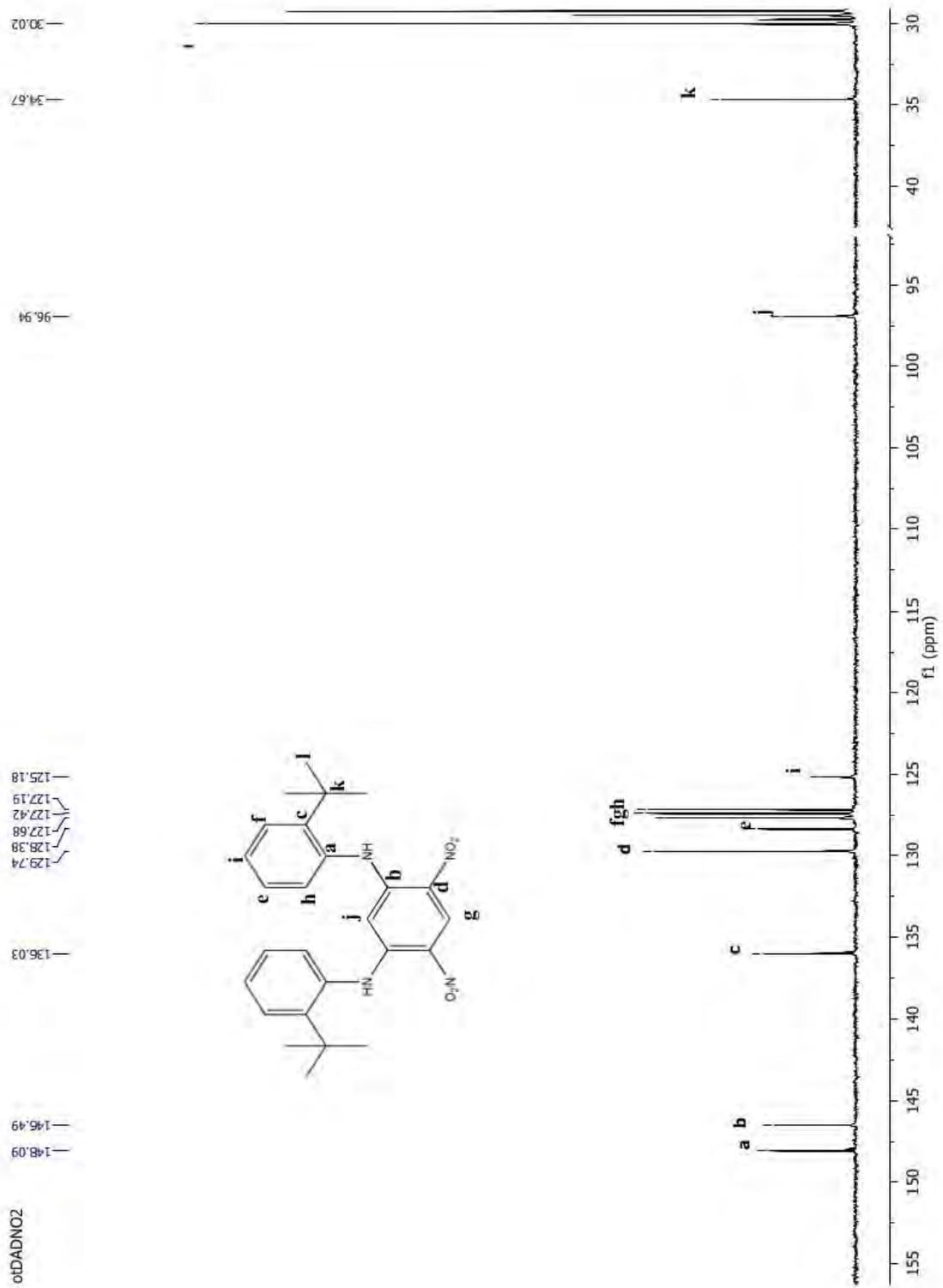


Figura 12.40 otDADNO₂

Monómeros

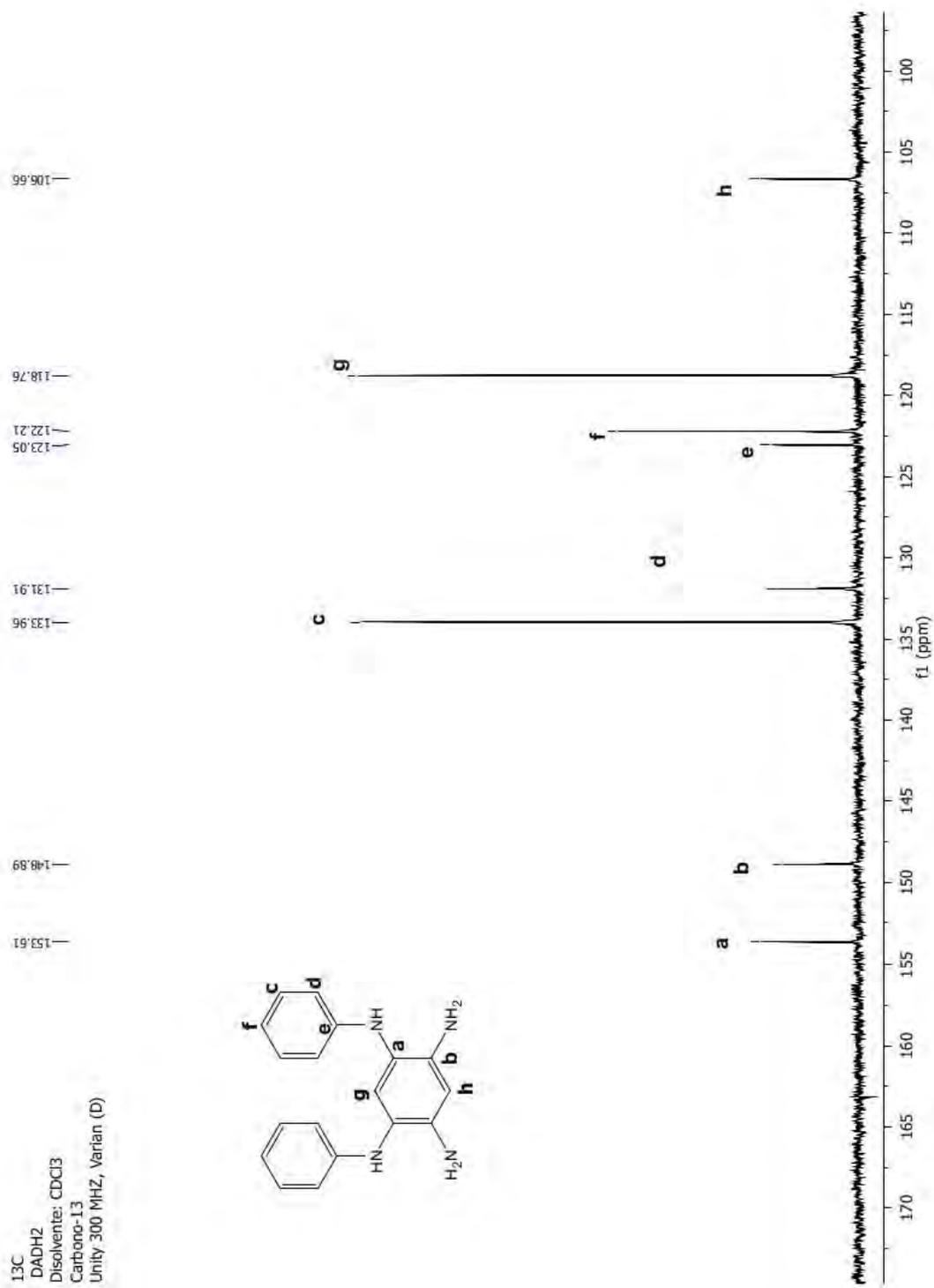


Figura 12.41 DADNH₂

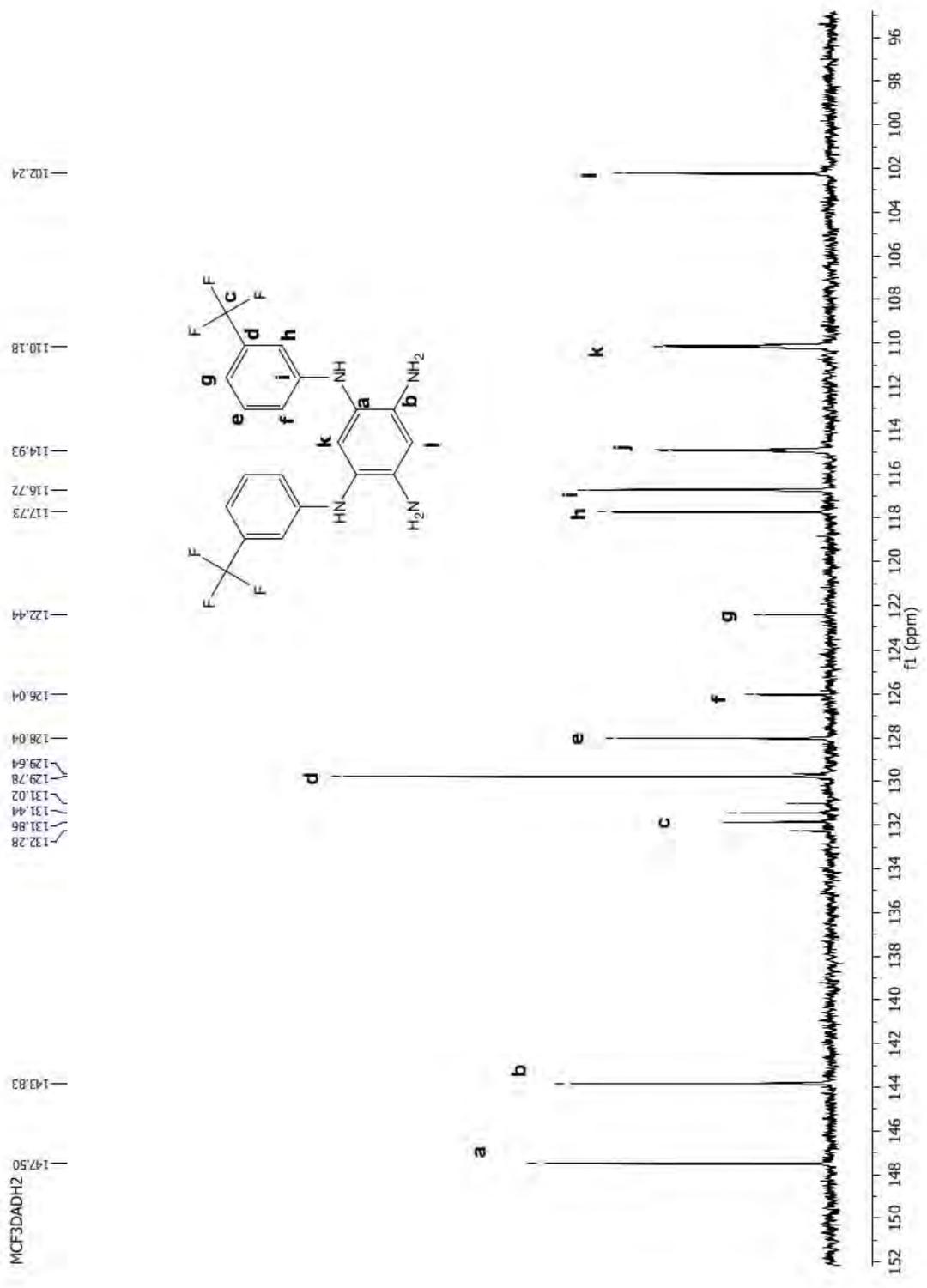


Figura 12.42 mCF₃DADNH₂

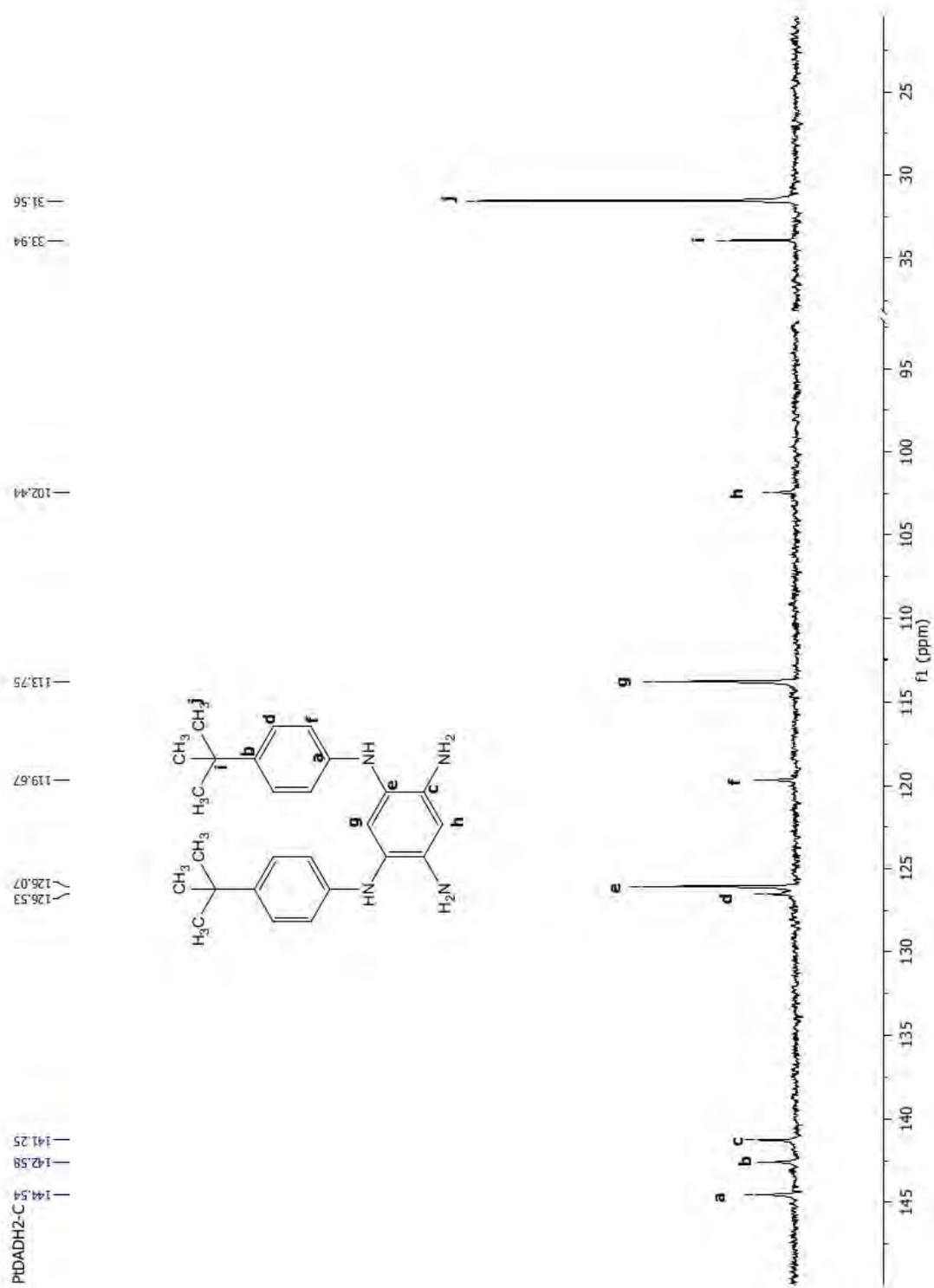


Figura 12.43 $ptDADNH_2$

TGA y DSC

Precursores

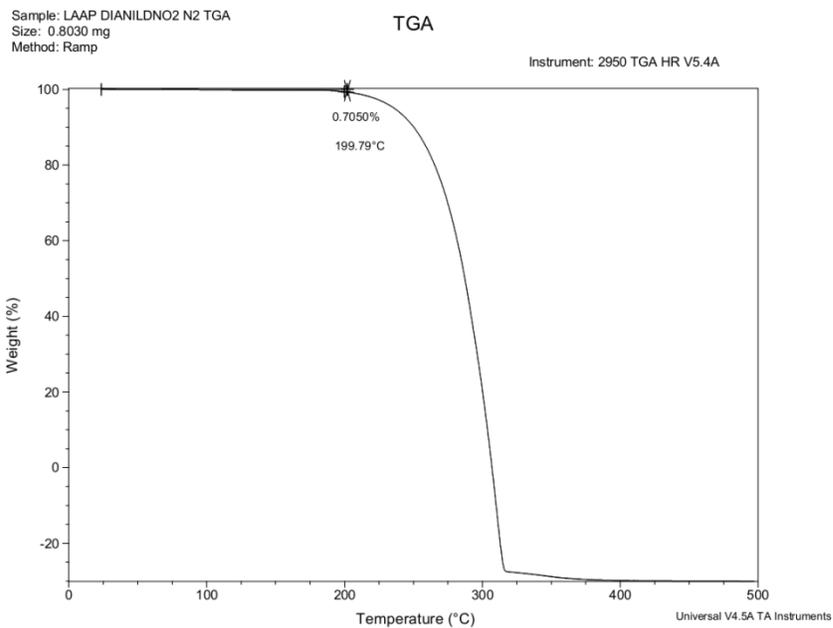


Figura 12.44 TGA DADNO₂

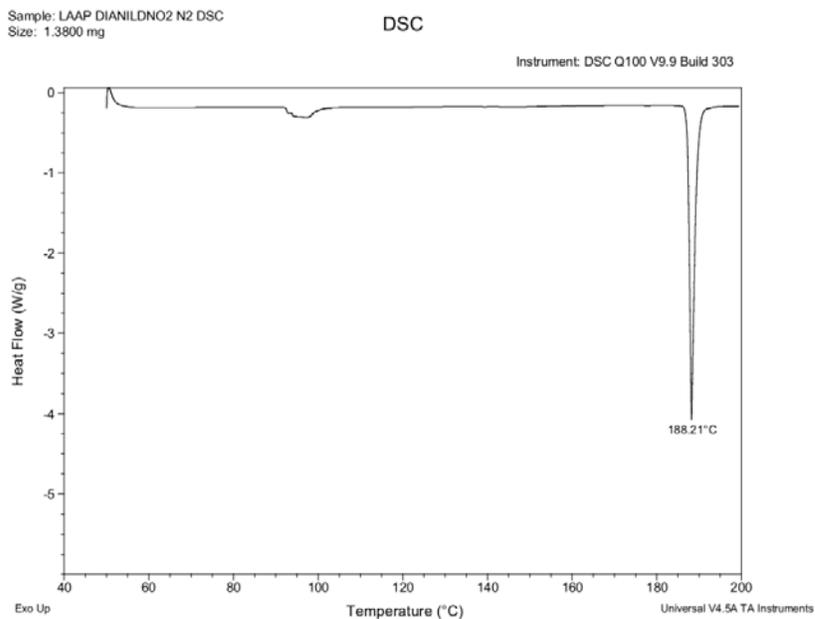


Figura 12.45 DSC DADNO₂

Sample: MUESTRA LAZ M-CF3DIANILDNO2
Size: 8.7440 mg

TGA

Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

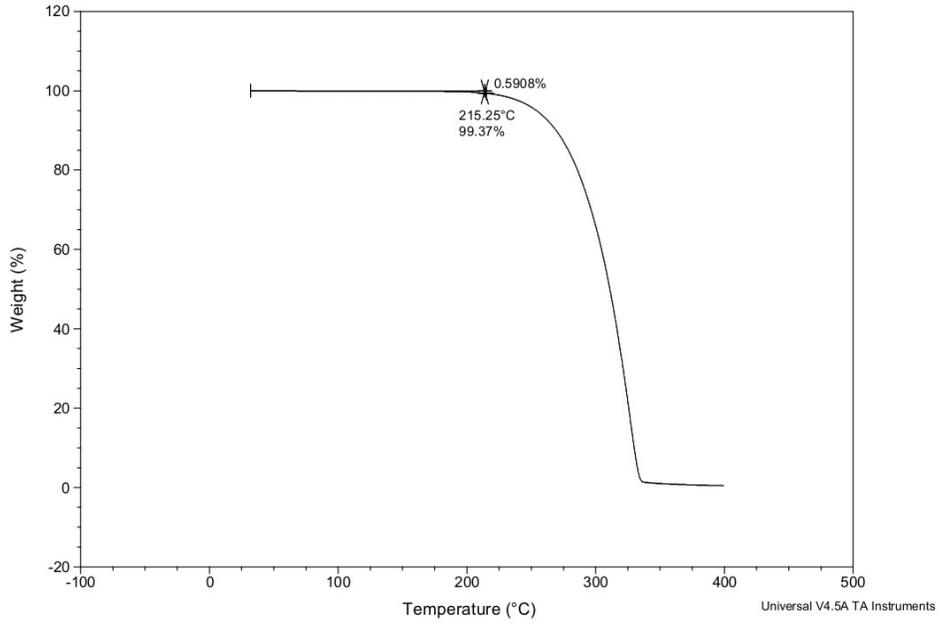


Figura 12.46 TGA mCF_3DADNO_2

Sample: MUESTRA LAZ M-CF3DIANILDNO2
Size: 8.7440 mg

TGA

Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

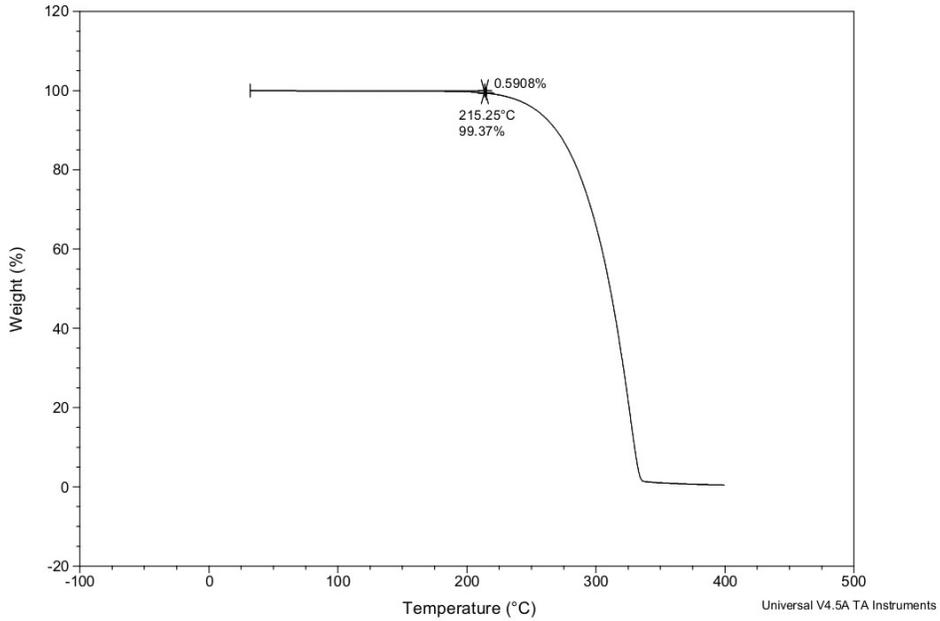


Figura 12.47 DSC mCF_3DADNO_2

Sample: MUESTRA LAZ 3,5-CF₃DANO₂
Size: 3.6160 mg

TGA

Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

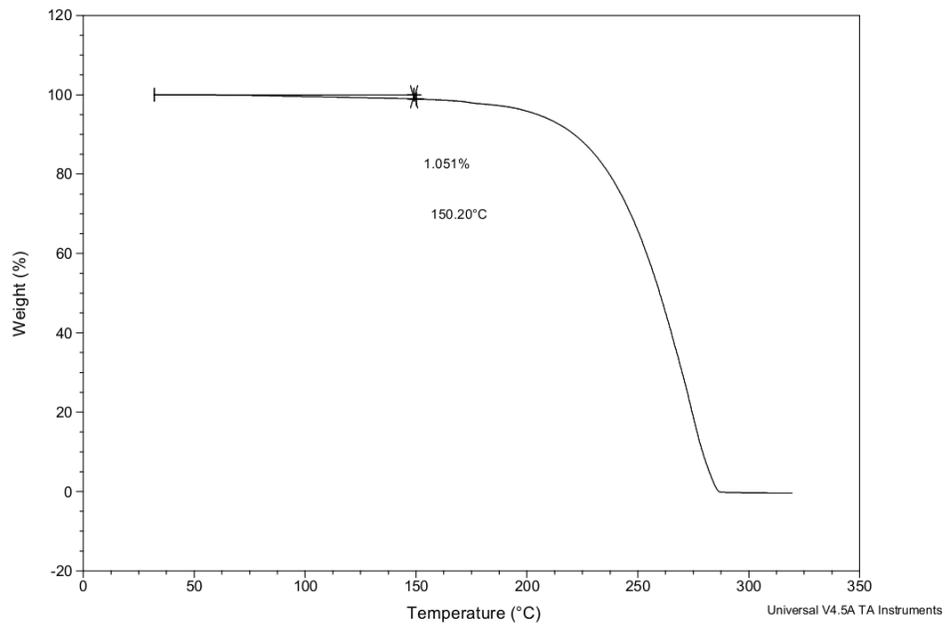


Figura 12.48 TGA 3,5CF₃DADNO₂

Sample: 3,5 CF₃DADNO₂ DSC 10
Size: 2.2000 mg

DSC

Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

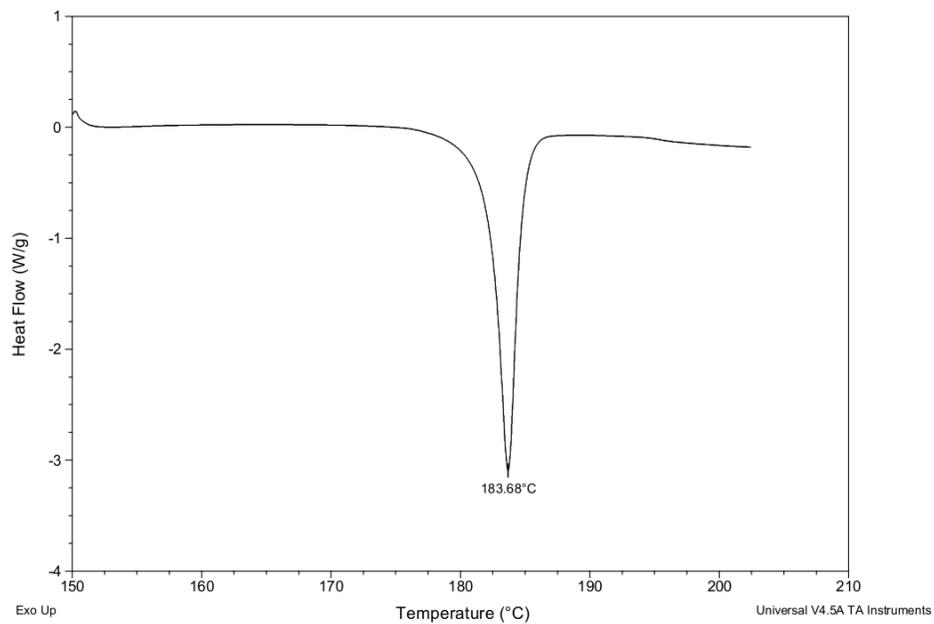


Figura 12.49 DSC 3,5CF₃DADNO₂

Sample: ptDADNO2 TGA 10 N2
Size: 2.5000 mg

TGA

Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263

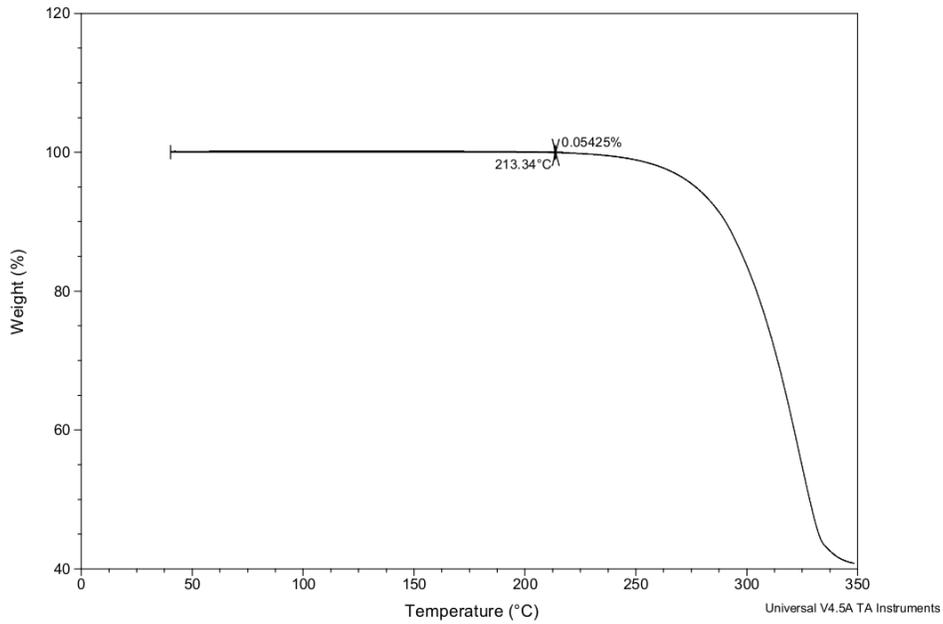


Figura 12.50 TGA ptDADNO₂

Sample: ptDADNO2 DSC 10 N2
Size: 1.5000 mg

DSC

Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

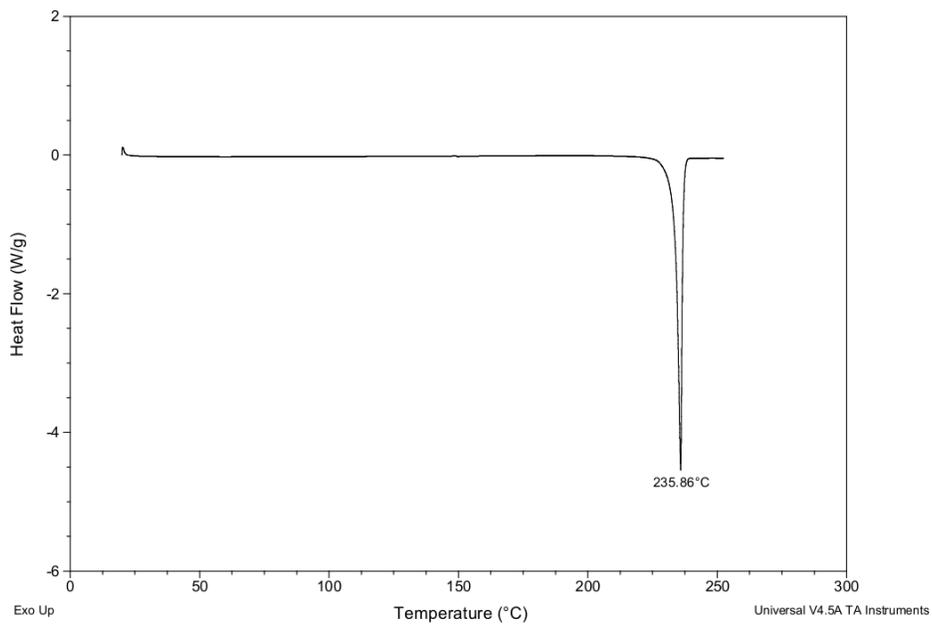


Figura 12.51 DSC ptDADNO₂

Sample: 2otDADNO2 TGA 10 N2
Size: 1.3150 mg

TGA

Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263

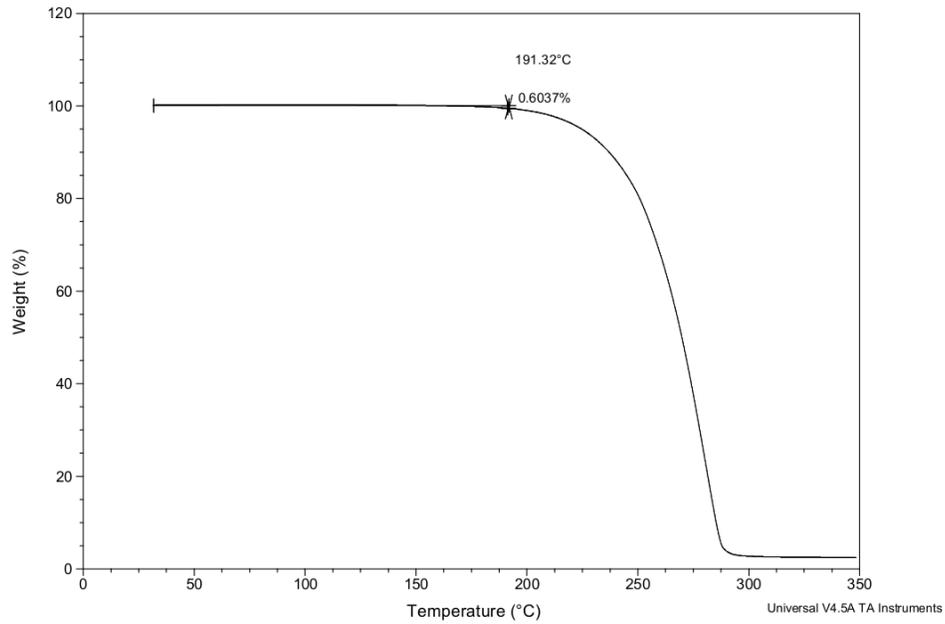


Figura 12.52 TGA otDADNO₂

Sample: 2otDADNO2 DSC 10 N2
Size: 1.0000 mg

DSC

Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

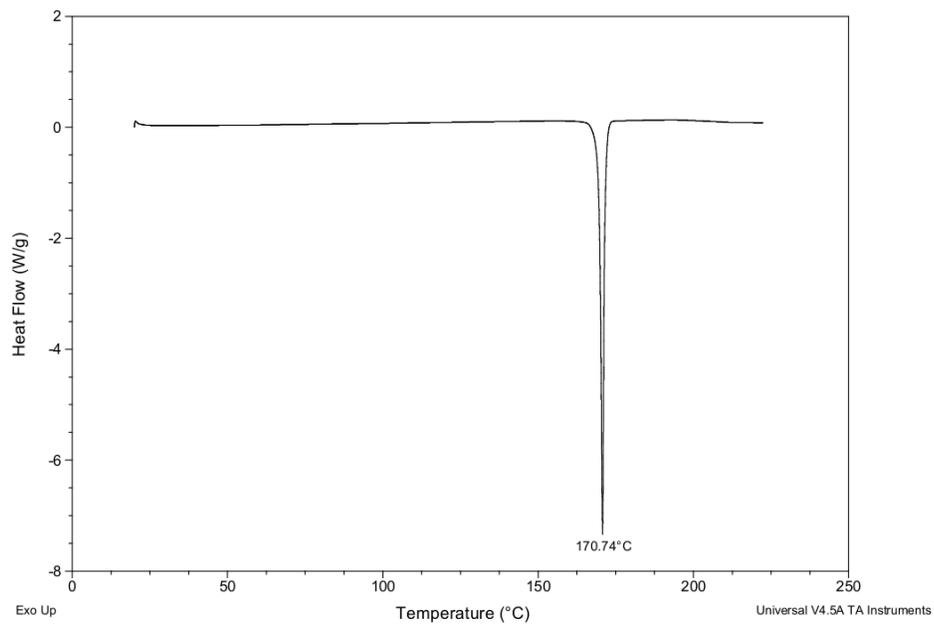


Figura 12.53 DSC otDADNO₂

Monómeros

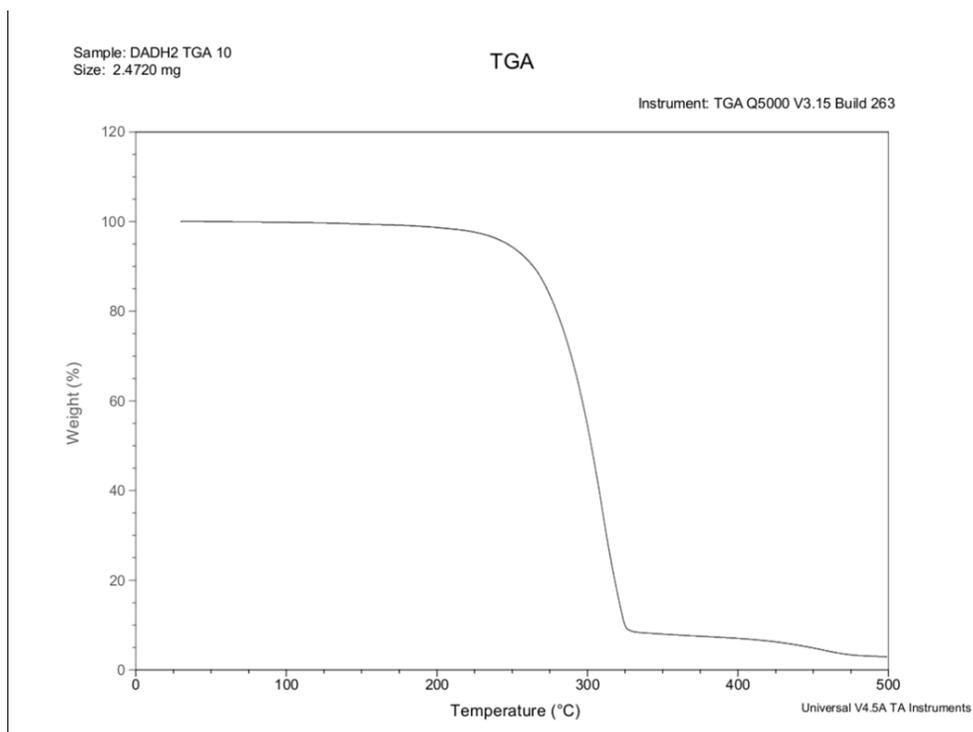


Figura 12.54 TGA DADNH₂

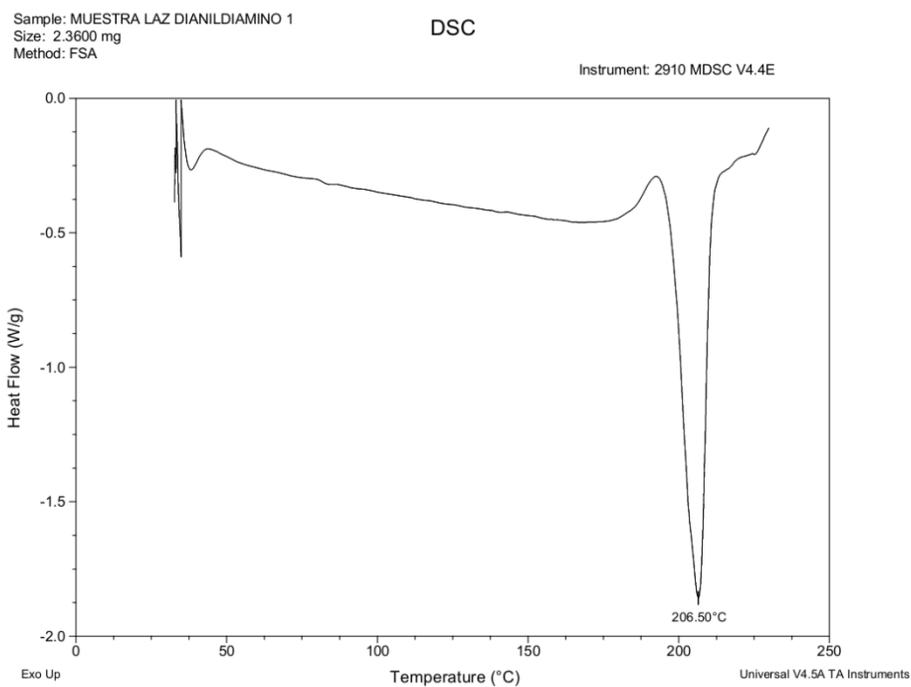


Figura 12.55 DSC DADNH₂

Sample: mCF3DADH2 TGA 10 N2
Size: 1.0060 mg

TGA

Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

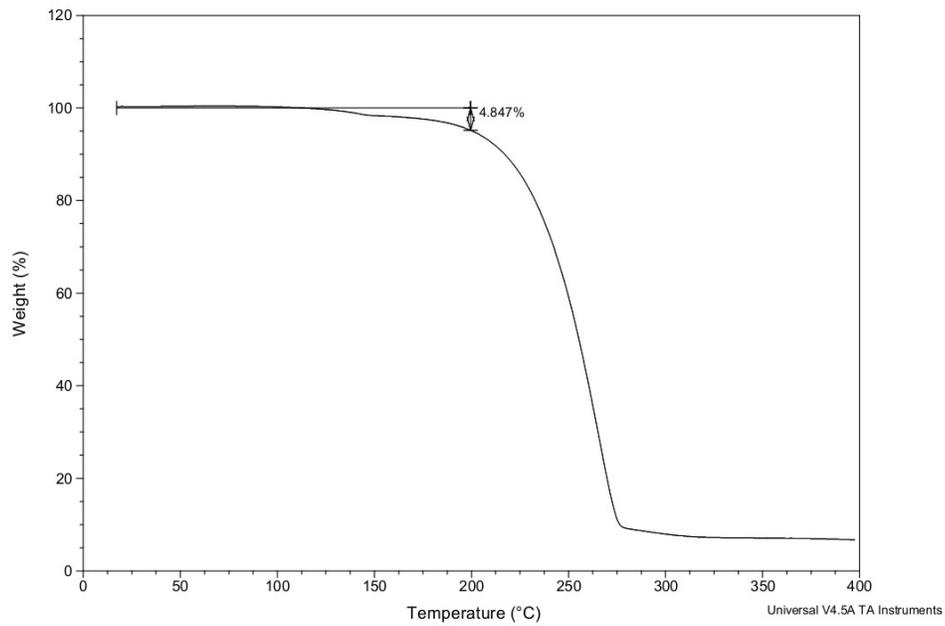


Figura 12.56 TGA mCF₃DADNH₂

Sample: mCF3DADH2 DSC 10 N2
Size: 1.6000 mg

DSC

Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

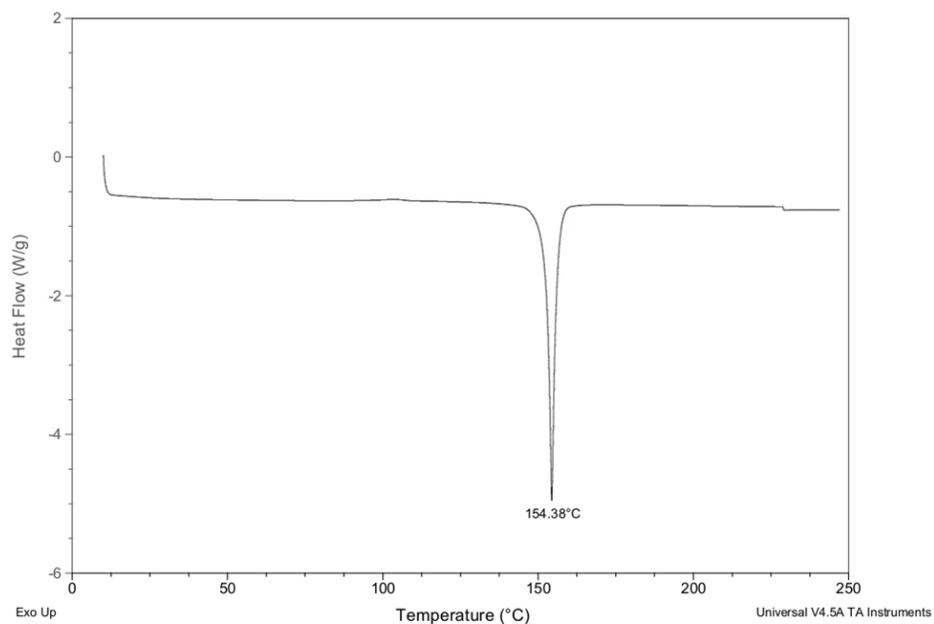


Figura 12.57 DSC mCF₃DADNH₂

Sample: 3,SDADH2 TGA 10 N2
Size: 1.5460 mg

TGA

Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263

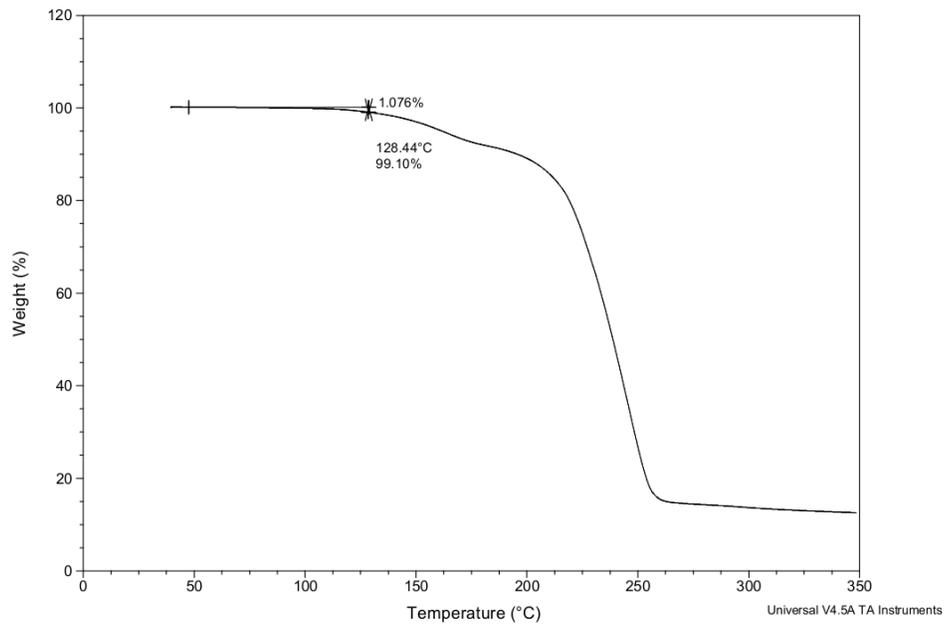


Figura 12.58 TGA 3,5CF₃DADNH₂

Sample: 3,5 DADH2 DSC 10 N2
Size: 2.1000 mg

DSC

Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

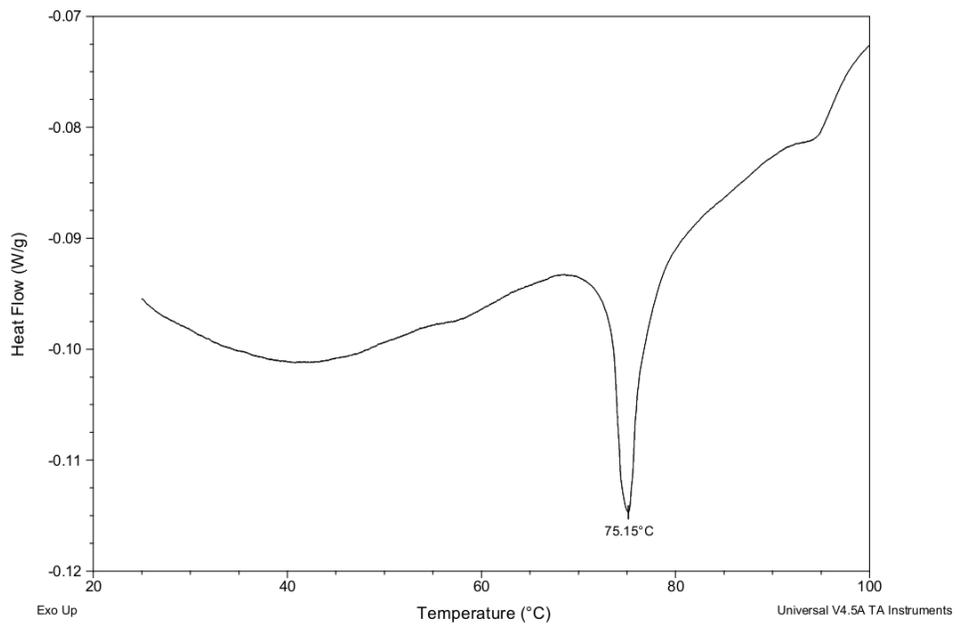


Figura 12.59 DSC 3,5CF₃DADNH₂

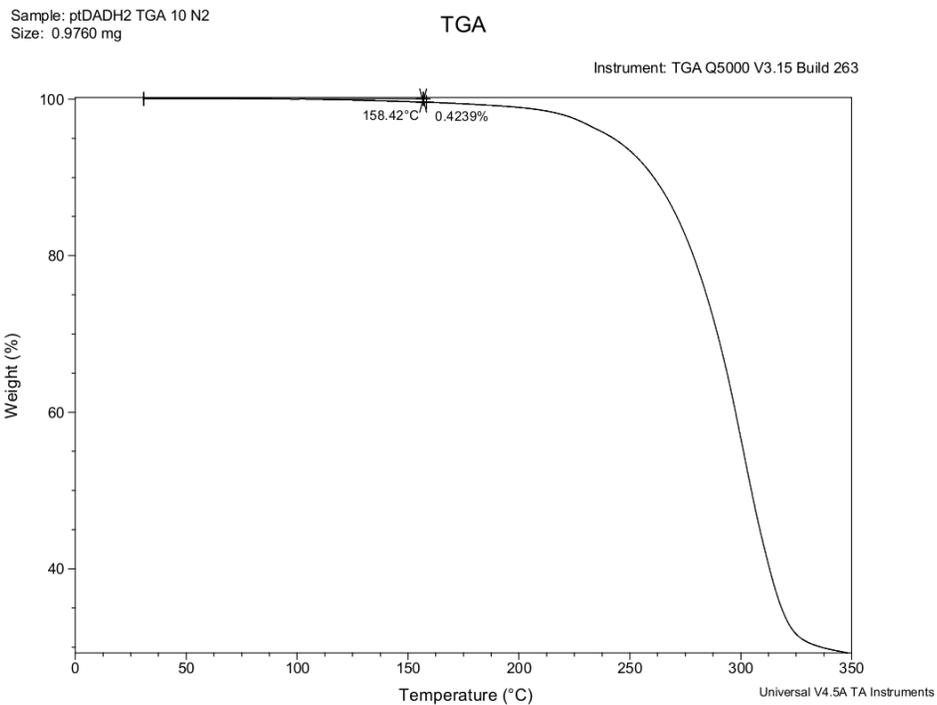


Figura 12.60 TGA ptDADNH₂

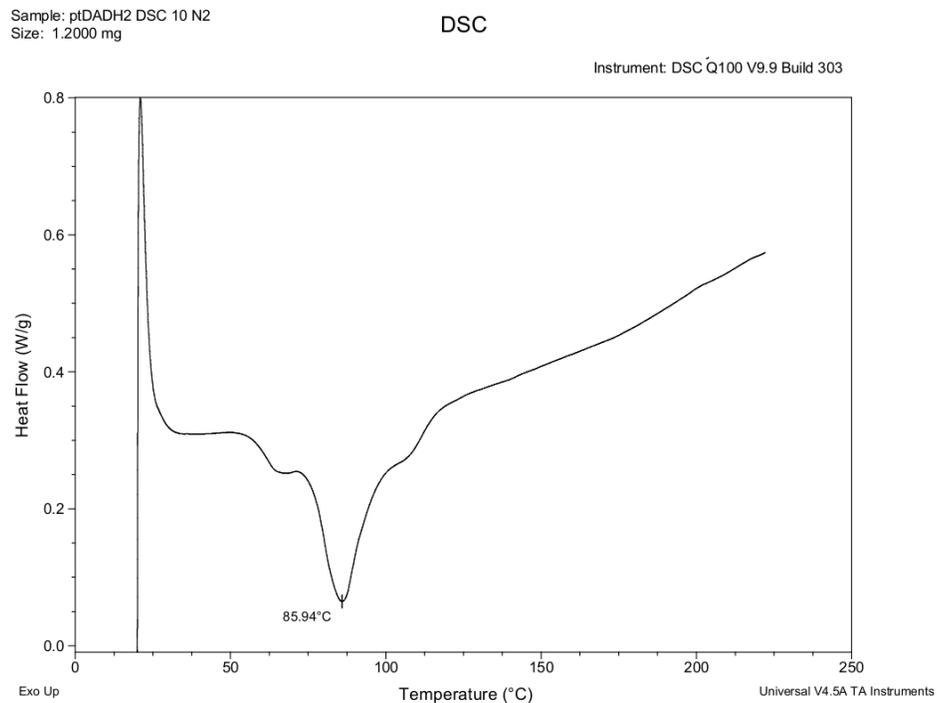


Figura 12.61 DSC ptDADNH₂

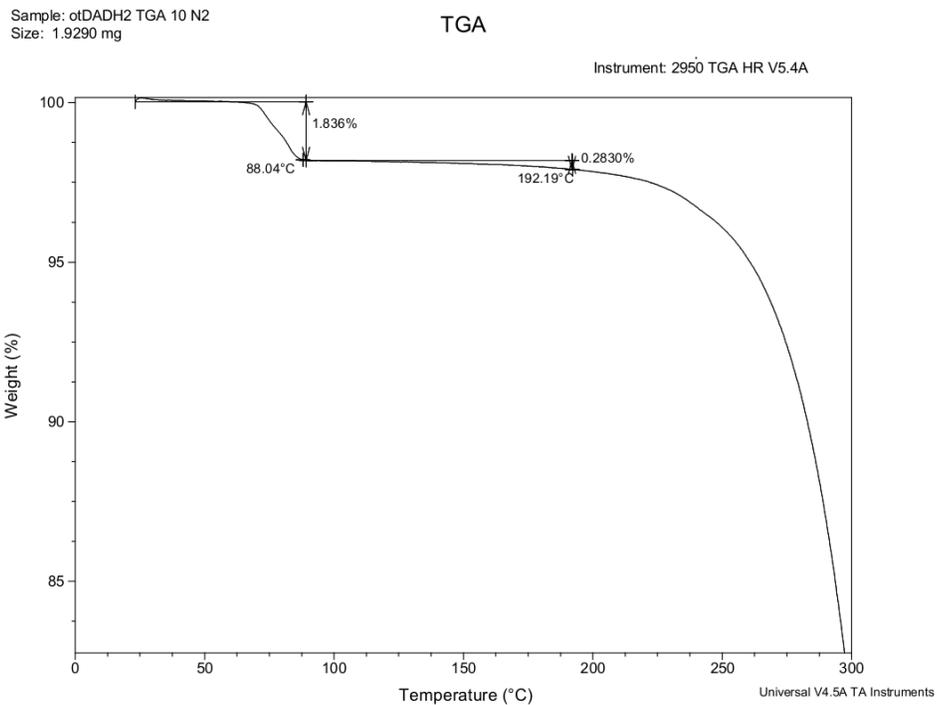


Figura 12.62 TGA otDADNH₂

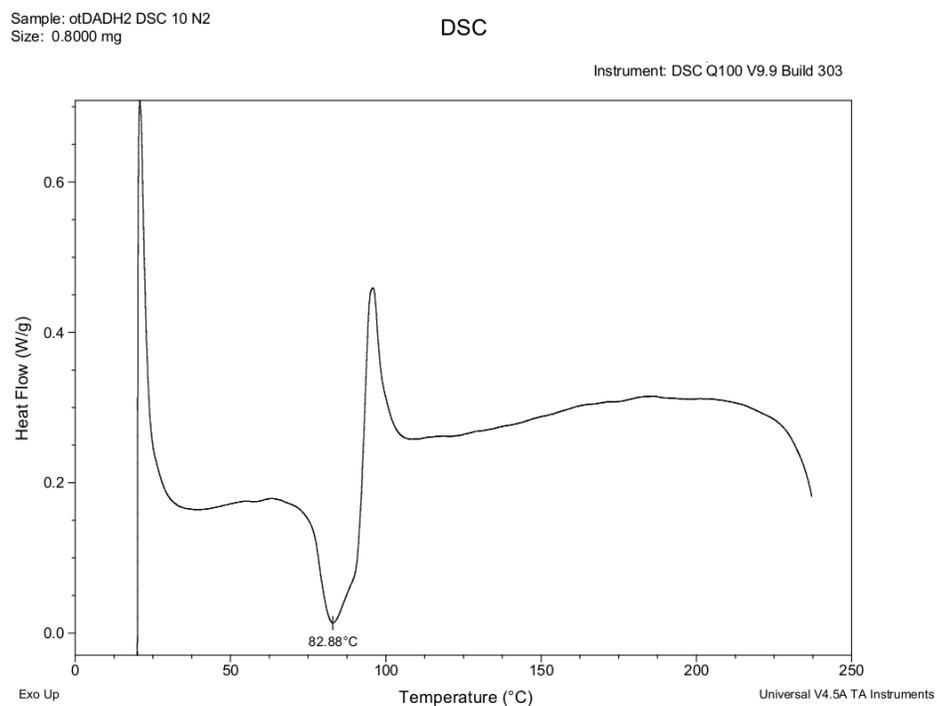


Figura 12.63 DSC otDADNH₂