



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**“Síntesis de polímeros basados en ninhidrina y compuestos
aromáticos mediante catálisis superácida”**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Raymundo Marcial Hernández

TUTOR: **DR. MIKHAIL ZOLOTUKHIN**
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM
México, D.F. Septiembre del 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: Dr. Rafael Herrera Nájera

Secretario: Dra. Patricia Guadarrama Acosta

Primer Vocal: Dra. Lioudmila Fomina

Segundo Vocal: Dr. Francisco Alberto Ruíz Treviño

Tercer Vocal: Dra. María del Pilar Carreón Castro

Sitio donde se realizó la tesis

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Departamentos de Síntesis de Polímeros, Laboratorio E-009, Edificio E

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C. P. 04510, Deleg. Coyoacán, México DF.

Tutor de tesis:

Dr. Mikhail Zolotukhin

Agradecimientos

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por su asesoría, apoyo, guía y sobre todo su paciencia, así como la oportunidad de permitirme ser parte de su grupo de trabajo.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo que me brindo durante el desarrollo de esta maestría.

Al CONACyT por el apoyo otorgado durante mis estudios de posgrado como becario con número 273474.

Al M. en C. Gerardo Cedillo por su apoyo y ayuda en realización de los espectros de resonancia magnética nuclear de dos dimensiones.

A la Q. F. B. Damaris Cabrero por su apoyo en la realización de los estudios de análisis térmico.

Al M. en C. Salvador López por su apoyo en la realización del estudio de GPC.

A la M. en C. Isabel Chávez por la realización de espectros de resonancia magnética nuclear en el equipo de 500 MHz.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Instituto de Química por brindarme el apoyo de sus instalaciones y equipos para la realización de la presente tesis.

Al grupo de Investigación del Dr. Alberto Ruíz Treviño de la Universidad Iberoamericana por su apoyo y colaboración en los estudios de permeabilidad de gases.

Al Dr. Sergei Fomine por su apoyo en la realización de los estudios teóricos del proyecto.

A mis compañeros del laboratorio de Inorgánica 2 del Instituto de Química por su apoyo y amistad, en especial al M. en C. Omar Saavedra.

A mis compañeros del laboratorio E-009 del IIM, por su apoyo, paciencia, colaboración y amistad brindada.

A quienes llevo en mi corazón, a quienes han permitido que sea parte de su vida y han estado conmigo en el pasar del tiempo. Por su confianza y apoyo incondicional.

A mis padres y amigos

INDICE

Resumen	1
1. Introducción	3
2. Antecedentes	6
2.1. Hidroxialquilación	7
2.2. Hidroxialquilación catalizada por superácidos	8
2.2.1. Hidroxialquilación de compuestos monocarbonílicos	8
2.2.2. Condensación de benzaldehído con compuestos aromáticos	9
2.2.3. Condensación de trifluorometil cetonas	9
2.2.4. Condensación de compuestos dicetonílicos	10
2.2.5. Condensación de acenaftenoquinona	11
2.2.6. Condensación de isatina	12
2.3. Síntesis de polímeros por catálisis superácida	12
2.3.1. Polimerización de fluorocompuestos monocarbonílicos	13
2.3.2. Polihidroxialquilación de isatina	15
2.3.3. Polihidroxialquilación de acenaftenoquinona	15
2.4. Factores que influyen en la hidroxialquilación y polihidroxialquilación	16
2.4.1. Influencia de grupos electroattractores	17
2.4.2. Efecto no estequiométrico	17
2.5. Ninhidrina	18
2.5.1. Ninhidrina en reacciones Friedel-Crafts	20
2.6. Tarea actual	23
2.7. Expectativas de polimerización	23
3. Objetivos	26
3.1. Objetivo general	27
3.2. Objetivos particulares	27

4. Desarrollo experimental	28
4.1. Desarrollo experimental	29
4.2. Síntesis de monómeros	32
4.2.1. Síntesis de 4,4-difenoxibenzofenona	32
4.2.2. Síntesis de 1,3-fenilenbis(4-fenoxifenil)metanona	34
4.3. Síntesis de modelos	37
4.3.1. Modelo 1	37
4.3.2. Modelo 2	38
4.4. Generalidades de las síntesis de polímeros	39
4.4.1. Síntesis de polímero 1A	40
4.4.2. Síntesis de polímero 1B	41
4.4.3. Síntesis de polímero 1C	42
4.4.4. Síntesis de polímero con bifenilo 1D	43
4.4.5. Síntesis de polímero con estructura izobenzofuranona 2D	44
4.5. Técnicas de análisis	45
4.5.1. Solubilidad	45
4.5.2. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)	45
4.5.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	45
4.5.4. Análisis térmico	46
4.5.5. Viscosidad inherente	46
4.5.6. Medición de las propiedades de transporte	47
5. Análisis de resultados	48
5.1. Modelos sintetizados	49
5.1.1. Modelo 1	49
5.1.2. Modelo 2	52
5.2. Síntesis de polímero 1A	57

5.3. Síntesis de polímero 1B	63
5.4. Síntesis de polímero 1C	70
5.5. Síntesis de polímero con bifenilo (1D) y (2D)	75
5.6. Mecanismo de reacción	83
6. Propiedades de los polímeros	88
6.1. Solubilidad de los polímeros	89
6.2. Propiedades térmicas	90
6.3. Pesos moleculares	92
6.4. Medición de propiedades de transporte	93
7. Conclusiones	99
I. Bibliografía	101
II Apéndices	104
III. Apéndice A: Técnicas de purificación y caracterización	
IV. Apéndice B: Espectros de resonancia magnética nuclear complementarios	
IV. Apéndice C: Análisis térmico	

Abreviaturas

[M]: Concentración molar

C: Catalizador

COSY: Correlation Spectroscopy

D: Disolvente

DCA: Ácido dicloroacético

DCS: Differential scanning calorimetry, Calorimetría diferencial de barrido

DEPT: Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

GPC: Gel permeation chromatography, Cromatografía de permeación en gel

HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HMQC: Heteronuclear Multiple Quantum Coherence

IR: Infrarrojo

MSA: Ácido metansulfónico

N/D: Nihidrina con disolvente

N: Ninhidrina

NMP: 1-metil-2-pirrolidona

NOESY: Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

PE: Polietileno

PE-HD: Polietileno de alta densidad

PE-LD: Polietileno de baja densidad

PE-LLD: Polietileno lineal de baja densidad

PET: Polietilentereftalato

PP: Polipropileno

ppm: Partes por millón

PS: Poliestireno

PS-E: Poliestireno expandido

PUR: Poliuretano

PVC: policloruro de vinilo

Rend: rendimiento

RMN: Resonancia magnética nuclear

TFSA: Ácido tríflico (ácido trifluorometansulfónico)

TGA: Thermo gravimetric analysis, Análisis termogravimétrico

T_g: Temperatura de transición vítrea

Resumen

La química de polímeros es vasta y extensa, desde la síntesis hasta las aplicaciones de los mismos. Existen diversos métodos de síntesis, así como clasificaciones, uno de estos métodos es la síntesis por condensación. En años recientes se ha estudiado esta síntesis utilizando como catalizadores, compuestos superácidos. Los superácidos son definidos como sustancias que presentan una acidez mayor a la del ácido sulfúrico.

Los compuestos susceptibles para este tipo de reacciones son del tipo carbonílico con derivados aromáticos. Se realizó un estudio bibliográfico, con lo cual se propuso a la ninhidrina como un posible monómero de este tipo de reacciones con derivados aromáticos y distintos catalizadores superácidos.

La ninhidrina reacciona con derivados de benceno para dar lugar a productos de condensación con estructura tipo indanodiona cuando es catalizada con ácido sulfúrico y sufre un rearrreglo estructural cuando reacciona en presencia de ácido triflórico para dar lugar a compuestos con estructura tipo isobenzofuranona. Con base en lo anterior realizó la síntesis de polímeros basados en ninhidrina, estos polímeros presentaron la estructura indanodiona en su mayoría, pero la reacción con bifenilo presentó el rearrreglo que sufrían los compuestos de ninhidrina con derivados de benceno. Se obtuvieron las condiciones óptimas de reacción para obtener dichos polímeros y fueron caracterizados mediante espectroscopia de IR y RMN. Con los resultados obtenidos y apoyados en cálculos teóricos se propuso un mecanismo de reacción.

Se realizaron estudios de las propiedades de los polímeros obtenidos, como análisis térmico y permeabilidad de gases. Las propiedades de los polímeros dan lugar a posibles aplicaciones para estos como membranas permeadoras de gases.

Capítulo 1: Introducción

Los polímeros son macromoléculas, los cuales se pueden dividir según su origen, es decir, en naturales o sintéticos. Los polímeros naturales y sintéticos tienen un sin número de aplicaciones tanto en la vida cotidiana como en el desarrollo tecnológico de la sociedad. Estos materiales son utilizados en bolsas de plástico (PE), en tuberías (PVC), en fibras para la fabricación de ropa, aislantes térmicos y eléctricos, en sistemas de transporte y comunicación, por mencionar sólo algunos ejemplos de los polímeros sintéticos, los polímeros naturales como el hule, es utilizado en la fabricación de balones, la celulosa es utilizada para la fabricación de textiles entre otras cosas. Un punto importante del uso de polímeros es que son los únicos materiales que presentan las propiedades necesarias para muchas de sus aplicaciones, por lo que se han vuelto materiales irremplazables en muchos aspectos [1].

A partir de los años 30's empezó a emerger la ciencia de polímeros, desde entonces se han logrado grandes avances en sus aplicaciones, pero sobretodo en su comercialización. El PET fue patentado en 1941 por los británicos John Whinfield y James Dickson, debido a la creciente necesidad de reemplazar el algodón durante la segunda guerra mundial se desarrolló su tecnología de forma vertiginosa. En Europa se tuvo una demanda de 2.8 millones de toneladas de PET para el año 2010.

De 2009 a 2010, la producción mundial de plásticos aumentó de 15 millones de toneladas (6%) a 265 millones de toneladas, mientras que para el año 2012 creció a 288 millones de toneladas (2.8%), lo que confirmó la tendencia a largo plazo del crecimiento de la fabricación de plásticos de casi un 5% anual durante las dos últimas décadas.

El desarrollo de la población y el estilo de vida actual hacen tener una demanda más alta de productos poliméricos y de nuevos polímeros con nuevas propiedades para su aplicación en nuevos campos de desarrollo. Según la comunidad europea se realiza el desarrollo de nuevos materiales poliméricos para

la industria automotriz, la construcción y en diversos campos, por lo que es necesario el desarrollo de estos materiales. En la industria se tienen diversos métodos para la síntesis de estos materiales, siendo la demanda más grande de los polímeros como lo son el PE-LD, PE-LLD, PP, PS, PS-E y el PET, sin embargo los actualmente existe una gran demanda de nuevas rutas sintéticas de los polímeros comerciales y a su vez una demanda de nuevos polímeros con propiedades específicas [2].

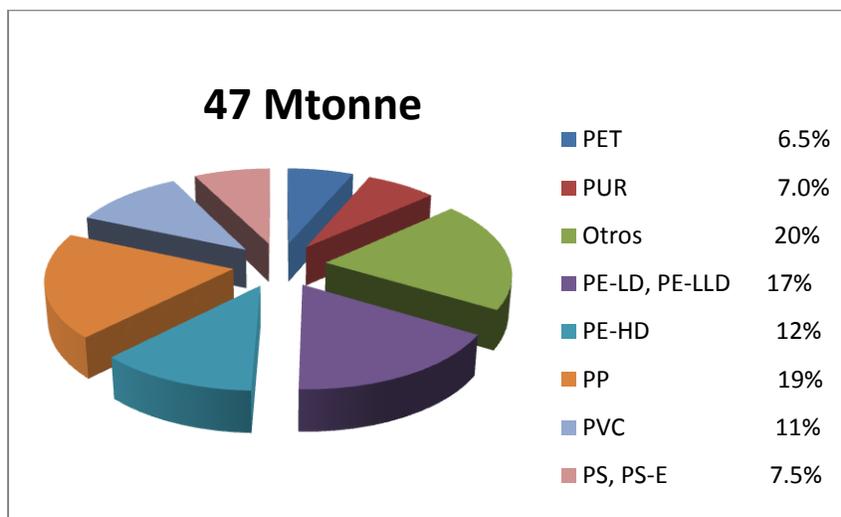


Figura 1. Demanda de polímeros en Europa para el año 2011[2].

En el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) se trabajan en diversas líneas de investigación de nuevos polímeros con diversas propiedades para sus posibles aplicaciones. El grupo de investigación del Dr. Zolotukhin se ha enfocado en el desarrollo de nuevos polímeros teniendo como principal objetivo la síntesis de nuevos polímeros con alto peso molecular, rendimientos altos, con materias primas fáciles de obtener, que los productos secundarios sean fácilmente tratables, mediante la polihidroalquilación catalizada por superácidos. El presente trabajo se enfoca en el desarrollo de nuevos polímeros cuyos monómeros son derivados aromáticos y ninhidrina, esta última se utilizó debido a la alta reactividad que presenta y las posibles aplicaciones que podrían tener dichos polímeros tales como membranas para permeabilidad de gases.

Capítulo 2: Antecedentes

2.1. Hidroxialquilación

La hidroxialquilación es una reacción orgánica de sustitución electrofílica aromática de tipo Friedel-Crafts. La reacción de Friedel-Crafts es una de las reacciones más versátiles en el laboratorio, es la introducción de un grupo alquilo en el anillo de benceno, es decir, permite acoplamientos C-C, se realiza al tratar el compuesto aromático con un ácido de Lewis como catalizador, normalmente se utiliza AlCl_3 . Las reacciones de Friedel-Crafts son un tipo de reacción de sustitución electrofílica aromática, en las que un compuesto aromático pierde un átomo hidrogeno y es sustituido por un alquilo [1,3].

Una forma general de ver la hidroxialquilación es como la reacción de condensación de cetonas y aldehídos con compuestos aromáticos mediante un catalizador del tipo ácido de Lewis [1,4].

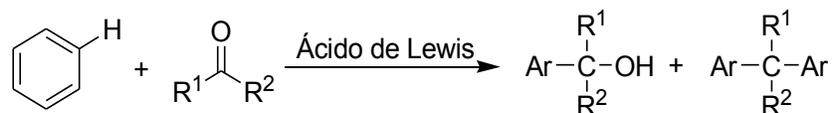


Figura 2. Donde R^1 y R^2 pueden ser alquilos o arilos.

Esta reacción tiene muchas aplicaciones pues es fundamental para la síntesis de algunos monómeros utilizados en la síntesis de polímeros. Por ejemplo el bisfenol A, compuesto base para la síntesis de policarbonatos, o la síntesis de algunos tintes y pigmentos [4]. La reacción de condensación de bisfenol A utiliza ácido sulfúrico como catalizador de la reacción, siendo el ácido sulfúrico el compuesto químico más producido en el mundo.

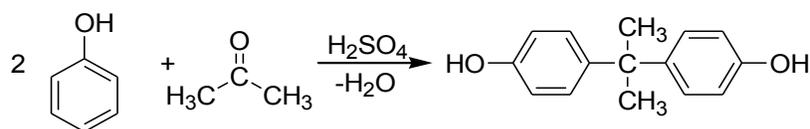


Figura 3. Síntesis de bisfenol A.

Las reacciones de hidroxialquilación con aldehídos y cetonas catalizadas por superácidos eran poco estudiadas debido a su bajo rendimiento y la formación de subproductos no deseados durante la síntesis [1].

2.2. Hidroxialquilación catalizada por superácidos

La primera vez que se acuñó la palabra superácido fue en una publicación en 1927 por Hall y Conant [5]. Fue hasta los años 60's cuando G. Olah obtuvo sistemas de alta acidez, que se aceptó este término [6]. Posteriormente Gillespie propuso una definición arbitraria pero ampliamente aceptada: Sistemas ácidos cuya acidez es mayor que la del ácido sulfúrico al 100% [7, 8].

La investigación en reacciones superelectrofilicas ha tenido un gran progreso gracias a G. Olah ganador el premio Nobel de química en 1994 (por sus contribuciones en la química de carbocationes) [9], demostró en uno de sus trabajos que las reacciones de hidroxialquilación pueden ser catalizadas por compuestos ácidos, esto dio lugar al termino superelectrófilo, que consiste en compuestos que actúan como electrofilos en medios superácidos, así también propuso la formación de los llamados dicaciones.

2.2.1. Hidroxialquilacion de compuestos monocarbonílicos

Las reacciones con compuestos monocarbonílicos revelan que para llevarse a cabo son necesarias condiciones extremadamente acidas, ya que un acidez alta no es suficiente y se pueden obtener subproductos no deseados o bien simplemente no reaccionar. La formación de subproductos sigue siendo una característica de la hidroxialquilación ácida convencional, esto se debe a que si bien un medio extremadamente ácido promueve esta reacción, un grupo carbonilo no es afín a este tipo de reacciones. Como se verá más adelante es el medio el que da las condiciones necesarias para llevar a cabo esta reacción [10].

2.2.2. Condensación de benzaldehído con compuestos aromáticos

Al demostrarse que los superácidos pueden ser catalizadores en la reacción de hidroxialquilación, abrió paso a una amplia investigación. Se propuso una reacción de acilación tipo Friedel-Crafts con metil benzoato [11].

En 1996 basándose en el trabajo de G. A. Olah[12], el grupo de investigación de S. Saito, T. Ohwada y K. Shudo estudiaron con más detalle la relación entre el rendimiento y la acidez en la reacción de benzaldehído con benceno, observaron que en esta reacción una menor acidez promovía rendimientos bajos, mientras que cuando el nivel de acidez aumentaba, los rendimientos también aumentaban de forma considerable.

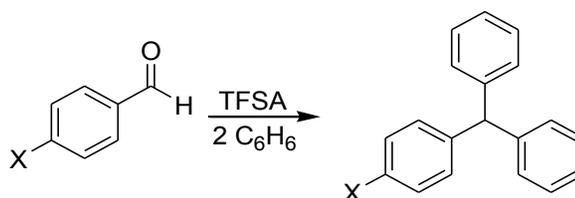


Figura 4. Reacción de hidroxialquilación de benzaldehído en medio superácido.

Los resultados probaron que no sólo se debe tener en cuenta que se utiliza un superácido sino también el nivel de acidez del mismo. Por otro lado observaron que si el nivel de acidez aumentaba demasiado se promovía la protosolvatación, lo cual disminuía el rendimiento de la reacción [13].

2.2.3. Condensación de trifluorometil cetonas

El grupo trifluorometil (-CF₃) es uno de los grupos más electroattractores en química orgánica. Klumpp y colaboradores estudiaron las reacciones de compuestos con este grupo electroattractor adyacente a un grupo carbonilo.

La reacción de trifluoroacetofenona con compuestos aromáticos bajo las condiciones superácidas dio como resultado un producto de alquilación, la cual se llevó a cabo dos veces en el mismo carbono [14], como se muestra en la siguiente figura.

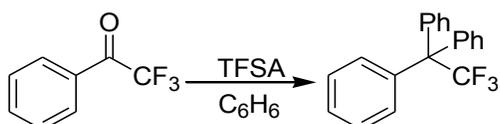


Figura 5. Reacción de hidroxialquilación de trifluorometilcetona con benceno en medio superácido.

La reacción que se presenta, existe la formación de un grupo hidroxilo intermediario, sin embargo las condiciones superácidas promueven las sustituciones electrofílicas aromáticas en dos ocasiones, promoviendo la salida de agua y eliminando así el grupo carbonilo inicial. En este estudio también se muestra como los sustituyentes en el grupo aromático en posición *para* afectan de manera considerable la reacción, cuando dicho grupo es del tipo electroattractor.

2.2.4. Condensación de compuestos dicetonicos

En 1995 el grupo de investigación de Saito[15], reportó reacciones de compuestos dicarbonílicos con benceno en presencia de superácidos, donde se obtuvieron compuestos *gem*-difeníl cetonas en altos rendimientos, como en otros trabajos la reacción se aceleraba cuando se incrementaba el nivel de acidez. Esta reacción tipo Friedel-Krafts da buenos rendimientos en H₂SO₄, pero en presencia de TFSA la velocidad de reacción aumenta.

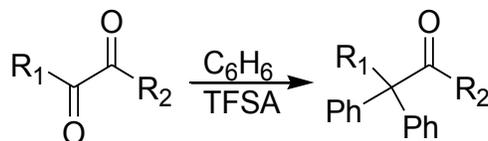


Figura 6. Reacción de hidroxialquilación donde R₁ y R₂ pueden ser: CH₃, C₂H₅ y OCH₃.

El reporte afirma que el comportamiento dependiente de la acidez implica que una protonación adicional es requerida para incrementar la electrofilia del catión formado, es decir la formación de un dicatión. La presencia de un superácido mejora el rendimiento de la reacción si este es combinado con otro superácido TFA por ejemplo, para lograr una acidez que promueva la reacción pero cuya cinética sea más controlable.

2.2.5. Condensación de acenaftenoquinona

Se han reportado reacciones de compuesto dicarbonílicos como la acenaftenoquinona y la aceantrenoquinona los cuales reacciones en condiciones superácidas para dar lugar a reacciones de hidroxialquilación con compuestos aromáticos [16].

Ambos compuestos dieron productos de condensación excelentes rendimientos, sin embargo, la acenaftoquinona presento un comportamiento diferente y muy interesante. Al reaccionar en condiciones superácidas con arenos se puede obtener un producto de condensación, donde la sustitución se da en el mismo carbono, sin embargo, bajo las mismas condiciones de reacción, sólo variando la temperatura se pueden obtener diferentes compuestos, como un producto de ciclación. A 80 °C se obtiene un compuesto donde se puede suponer se reducen los intermediarios catiónicos, eliminando así los grupos carbonílicos. Si este producto se hace reacción en TFSA se obtiene un producto de ciclación en buenos rendimientos.

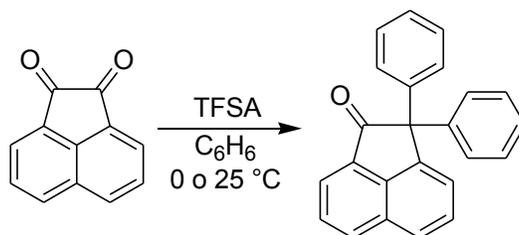


Figura 7. Reacción de acenaftoquinona con benceno en condiciones superácidas.

La reacción de hidroxialquilación se da a diferentes niveles de acidez, al disminuir la temperatura, se disminuye reactividad, por lo que es necesario aumentar la concentración de catalizador.

2.2.6. Condensación de isatina.

En 1998 se reportó que la isatina reacciona con compuestos aromáticos en ácido triflico para dar lugar a la formación de 3,3-diariloxindoles en altos rendimientos, también probó que esta reacción es altamente regioselectiva ya que los compuestos aromáticos reaccionan en la posición *para* al sustituyente que estos tienen previo a la reacción [17].

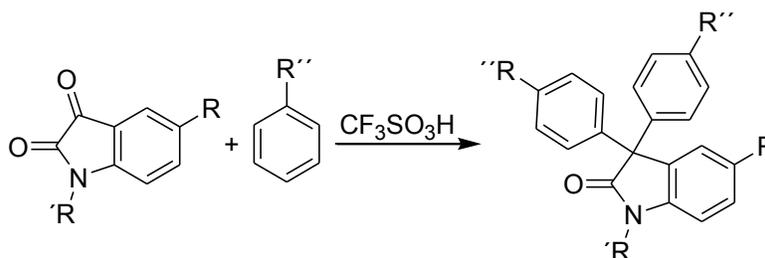


Figura 8. Reacción de hidroxialquilación con isatina donde R: H, Cl, F, NO₂, R': H, CH₃, Ph, R'': H, CH₃, Cl, F, propilo.

La reacción con isatina tiene en general buenos rendimientos, en su mayoría del 90% o superiores, sin embargo el sustituyente del compuesto aromático tiene una gran influencia en la reactividad y rendimiento de la reacción, ya que cuando el grupo sustituyente es un grupo electroattractor, los rendimientos disminuyen drásticamente, en el caso del fluorobenceno, el rendimiento baja a un 70%.

2.3. Síntesis de polímeros por catálisis superácida

En el 2001 se reportó por primera vez la síntesis de polímeros basados en isatina y compuestos aromáticos mediante una reacción de condensación ahora

conocida como polihidroalquilación catalizada por superácidos. Esta publicación dio lugar a toda una nueva línea de investigación de polihidroalquilación [18].

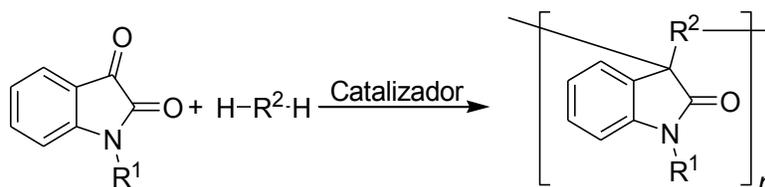


Figura 9. Ejemplo de polihidroalquilación donde R^1 es un alquilo y R^2 un arilo y el catalizador un superácido.

En el Instituto de Investigaciones en Materiales se ha desarrollado una línea de investigación en la cual se utilizan superácidos para la formación de polímeros utilizando la electrofilia que estos ácidos favorecen. En base a los estudios de hidroalquilación y los conocimientos de polimerización por condensación se propuso una nueva ruta de síntesis de polimerización en la cual se buscaba obtener altos rendimientos, que fueran libres de catalizadores metálicos y lo más importante que fuera una síntesis de sólo un paso.

2.3.1. Polimerización de fluorocompuestos monocarbonílicos

En la hidroalquilación de fluorocompuestos que se ha reportado hasta ahora, se observó no sólo la viabilidad de la síntesis de este tipo de compuestos, sino la influencia que ejerce el grupo trifluorometilo en el desarrollo de la reacción. Se realizó la síntesis de diferentes familias de polímeros [19,20].

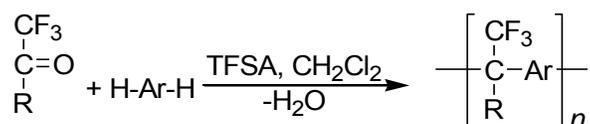


Figura 10. Síntesis de polímeros basados en fluorocompuestos, donde R: compuestos alifáticos o aromáticos y Ar: Aromáticos como bifenilo, terfenilo y cuaterfenilo.

La reactividad de un grupo carbonilo se ve afectada por la presencia del grupo trifluorometilo el cuál abstrae densidad electrónica, hace que el carbono del grupo carbonilo sea mucho más electropositivo, estas condiciones aunadas a un medio superácido favorecen la polihidroalquilación [21].

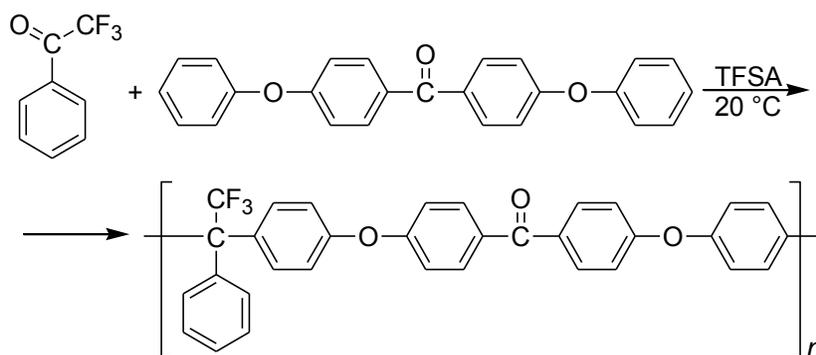


Figura 11. Síntesis de polímeros basados en trifluoroacetofenona mediante catálisis superácida.

Los compuestos de este tipo también han sido utilizados para la síntesis de copolímeros mediante catálisis superácida, al utilizar dos monómeros aromáticos.

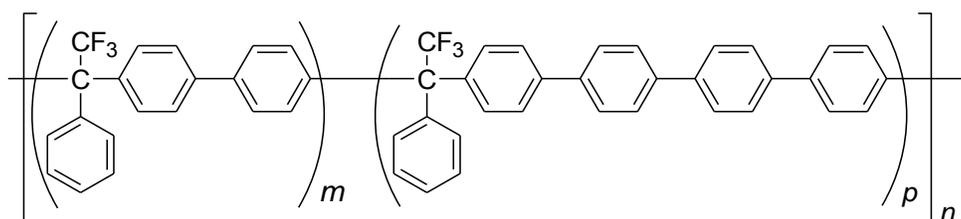


Figura 12. Ejemplo de copolímero basado en fluoro compuestos monocarbonílicos.

Los copolímeros formados tienen propiedades variadas, además de pesos moleculares muy altos, también presentan un comportamiento térmico muy estable, el análisis termogravimétrico muestra que su temperatura de descomposición es superior a los 450 °C, si tomamos en cuenta su estabilidad térmica y su buena solubilidad, estos polímeros presentan muchas aplicaciones potenciales [22].

2.3.2. Polihidroalquilación de isatina

Se utilizaron monómeros multifuncionales con grupos dicarbonílicos en medio superácido, donde presentan la propiedad de la superelectrofilia. Los derivados aromáticos utilizados son susceptibles a sustituciones electrofílicas aromáticas en las mismas condiciones. En este caso la isatina, compuesto utilizado en la síntesis de fármacos, se hizo reaccionar con compuestos aromáticos en medio superácido para obtener polímeros de alto peso molecular y estructuras muy regulares, esto de acuerdo a los resultados obtenidos por resonancia magnética nuclear [23].

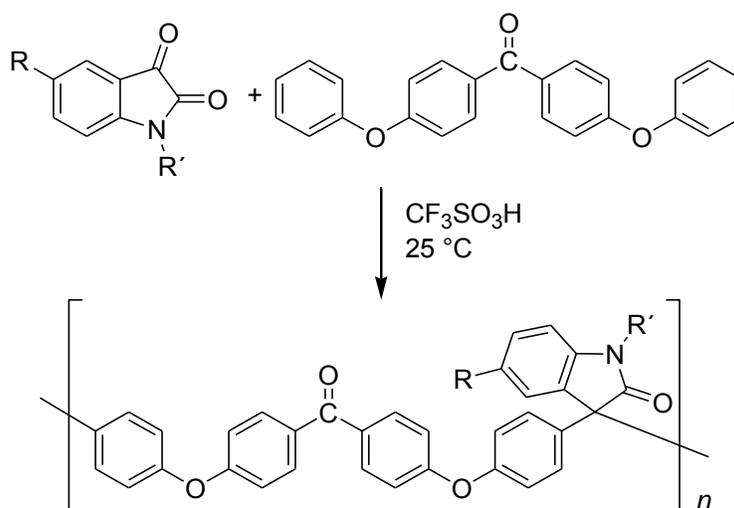


Figura 13. Síntesis de polímero basados en isatina, ejemplo con 4,4-difenoxibenzofenona mediante polihidroalquilación.

Esta serie de polímeros presenta una alta linealidad, por otro lado se han hecho estudios los cuales muestran como el nivel de acidez influye en la reacción. Se observa en general como la polimerización depende del nivel de acidez del medio, esto se observa claramente en la viscosidad obtenida de los mismos.

2.3.3. Polihidroalquilación de acenaftenoquinona

Otro ejemplo de polihidroalquilación es la policondensación de acenaftenoquinona con derivados aromáticos.

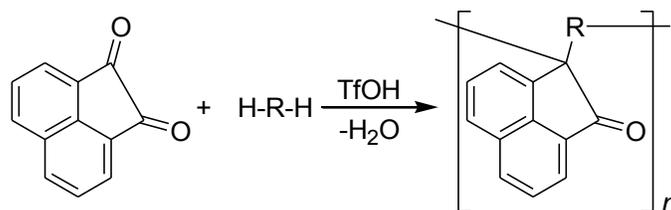


Figura 14. Síntesis de polímeros basados de acenaftoquinona, donde R son compuestos aromáticos.

La formación de polímeros con acenaftenoquinona y compuestos aromáticos depende en gran medida del nivel de acidez, debido a esto puede reaccionar con compuestos relativamente poco nucleofílicos como la 4,4-difenoxibenzofenona [24]. Los polímeros obtenidos presentaron una buena solubilidad en general en disolventes apróticos y clorados. Sus buenas propiedades mecánicas permitieron la formación de películas, además presentan temperaturas de transición vítrea superiores a 400 °C, y temperaturas de descomposición alrededor de 500 °C. Los compuestos derivados de acenaftenoquinona, dan lugar a reacciones laterales de ciclación en algunos casos.

2.4. Factores que influyen en la hidroxialquilación y polihidroxialquilación

Las aportaciones de los cálculos teóricos y los resultados experimentales nos muestran los principales factores que afectan las reacciones de hidroxialquilación catalizada por superácidos, como lo son: 1) La acidez del superácido afecta la energía de protonación del componente carbonilo, 2) el carácter electrofílico, 3) el carácter nucleofílico de los componentes carbonílico y aromáticos respectivamente [21].

2.4.1. Influencia de los grupos electroattractores

Las reacciones catalizadas por superácidos presentan otra característica muy importante, se ha demostrado como la presencia de grupos electroattractores adyacentes a los grupos carbonilo ayudan a mejorar la reactividad del centro del carbocatión a formar. Lo que favorece la polimerización con compuestos aromáticos no activados y el grupo carbonilo del monómero utilizado en ácido tríflico a temperatura ambiente, lo cual da lugar a polímeros lineales y de alto peso molecular [4, 21]. Un ejemplo de este comportamiento la reacción de bifenilo con 1,1,1-trifluoroacetona, como se muestra a continuación.

Los grupos electroattractores son grupos que abstraen densidad electrónica, por lo que favorecen la formación de un carbocatión, sin embargo los hacen menos estables, la propiedad de formar polímeros auxiliados de esta característica es un avance muy importante en las polihidroalquilaciones. En el caso de la reacción con isatina es el mismo grupo carbonilo el que actúa como grupo electroattractor.

2.4.2. Efecto no estequiométrico

La teoría clásica de la polimerización por pasos sostiene dos conceptos fundamentales. El primero asume que en un reactivo bifuncional, ambos grupos presentan la misma reactividad. El segundo concepto sostiene que cuando se utiliza una estequiometría no balanceada en los monómeros, el grado de polimerización disminuye, es decir, se obtendría el polímero lineal y con mayor peso molecular cuando los monómeros presentes están en una relación estequiométrica exacta [25]. El estudio del efecto no estequiométrico es reciente, por lo que aún no está clara la forma en que este funciona.

En 1999 T. Endo reportó que cuando existen dos grupos funcionales en el mismo átomo existe una mejora en la segunda reacción por la primera cuando se trata de policondensaciones, sin embargo esto no excluye a los compuestos con un solo grupo funcional. La característica más importante que reportó fue que el grado de polimerización aumenta cuando se presenta una desproporción en la estequiometría de los monómeros.

El efecto no estequiométrico, si bien no aplica para todos los monómeros utilizados en las polihidroalquilaciones, es un factor muy importante, lo cual permite una aceleración en la polimerización, así como un aumento en su viscosidad inherente. No sólo con variar la relación estequiométrica que se observa este efecto, tiene que ser un exceso del compuesto carbonílico y no depende de la fase del medio en que se encuentren presentes, es decir, si son homogéneos o heterogéneos. Un ejemplo es como la polimerización de bifenilo con 1,1,1-trifluoroacetona disminuye el tiempo de reacción de 24 hrs. a sólo 6 horas además de aumentar la viscosidad resultante[21].

2.5. Ninhidrina

Los antecedentes mostrados dan lugar a la propuesta de nuevos monómeros cuyas propiedades físicas y químicas den lugar a la formación de polímeros por polihidroalquilación. Un compuesto que presenta estas características como lo es la presencia de grupos carbonilos y un carbono susceptible a una alquilación es la ninhidrina.

La ninhidrina es un compuesto orgánico ampliamente utilizado en la síntesis orgánica, la bioquímica y las ciencias forenses, fue reportado por primera vez en 1910 por Ruhemann. La síntesis de la ninhidrina parte de la 1-hidrinona la cual se hace reaccionar con *p*-nitrosodimetilanilina, si bien no esperaba obtener este compuesto, se dio cuenta que necesitaba dos moléculas del compuesto nitroso

para obtener la hidrinona, la cual al ser hidrolizada da lugar a la formación de la ninhidrina [26].

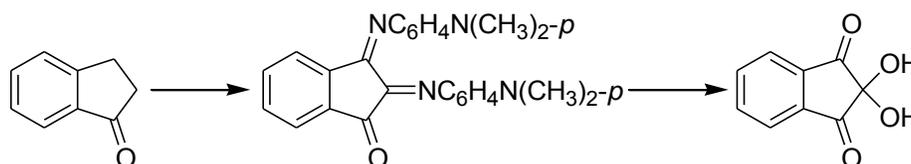


Figura 15. Síntesis de ninhidrina reportada por Ruhemann.

Debido a la reacción de la ninhidrina con grupos amino, utilizada en ciencias forenses lleva el nombre de su creador, a su vez describe la coloración de los compuestos formados, púrpura de Ruhemann. La forma hidratada del compuesto es la más estable.

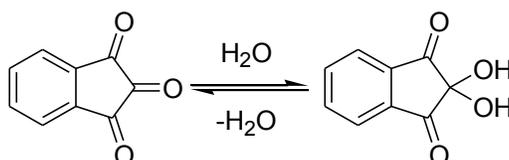


Figura 16. Equilibrio de ninhidrina.

La ninhidrina presenta una amplia reactividad con aminas primarias y α -aminoácidos, dirigiendo la formación de productos de condensación. Debido a esto tiene aplicaciones como la determinación cuantitativa y cualitativa de α -aminoácidos y en la señalización de huellas digitales [27]. En el siguiente esquema podemos ver de forma general la reacción de la ninhidrina con aminoácidos [28].

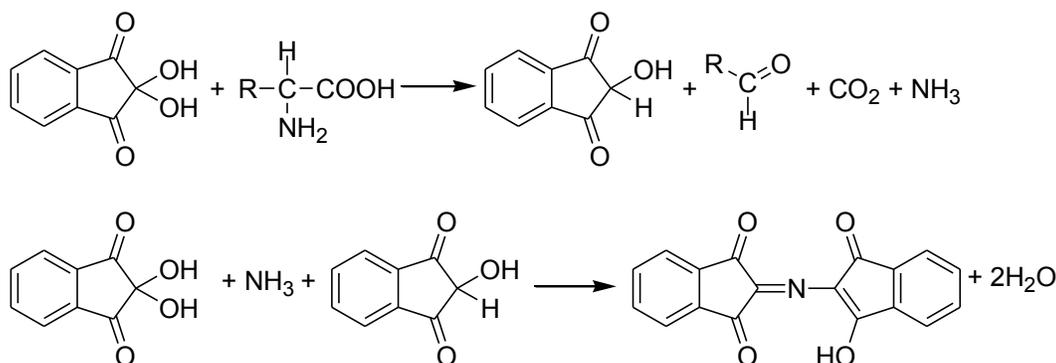


Figura 17. Reacciones generales de la ninhidrina en presencia de aminoácidos

El carbono en la posición 2 es el más reactivo en una sustitución electrofílica aromática, debido a la influencia de los carbonilos presentes en la molécula, como se ha podido observar.

2.5.1. Ninhidrina en reacciones Friedel- Crafts

En 1999 se reportaron reacciones de ninhidrina con arenos en reacciones del tipo Friedel-Crafts [27], en los cuales se utiliza ácido sulfúrico como catalizador, se obtuvieron compuestos sustituidos por el areno utilizado, este estudio muestra la reactividad de la ninhidrina con nucleófilos. La reacción de la ninhidrina con arenos en presencia de ácido sulfúrico, da productos mono y disustituidos derivados de la ninhidrina los productos **10** y **11** se obtienen en rendimientos razonables.

En otros estudios realizados en 1998 [29] los resultados obtenidos muestran que el benceno y *p*-xileno da una mezcla de productos, mientras que con los arenos mono sustituidos, como el clorobenceno dan exclusivamente el producto **11** y en altos rendimientos. Estos resultados pueden deberse a que la ninhidrina protonada es más soluble en compuesto polares.

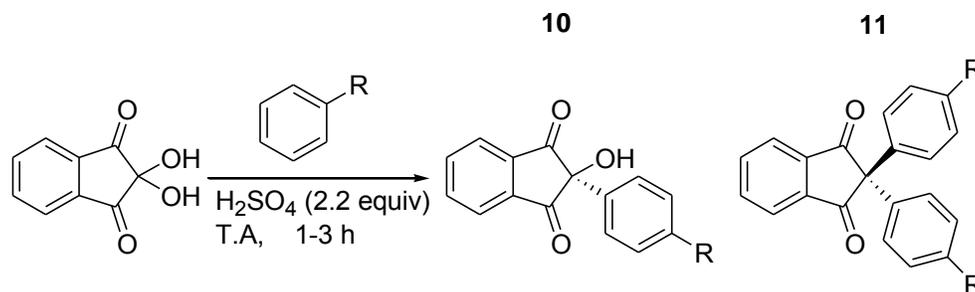


Figura 18. Reacción de ninhidrina con arenos en ácido sulfúrico.

La reacción con *N*-metilpirrol da lugar al compuesto monosustituido con un rendimiento del 65%, con trazas del compuesto disustituido. La reacción con nitrobenzenceno no da lugar a ningún producto después de un calentamiento prolongado.

Los rendimientos de la reacción con los diferentes arenos utilizados así como, algunos casos especiales se reportan en la siguiente tabla 1. Por otra parte la reacción con nitrobenzeno se puede explicar de dos maneras, si bien un areno polar tiene ventajas de interacción con la ninhidrina y medio polar, como sabemos el grupo nitro es un grupo desactivante en la sustitución electrofílica aromática, ya que este abstrae densidad electrónica del anillo.

Tabla 1. Reacciones de ninhidrina con algunos arenos. a) La sustitución es en la posición *para* exclusivamente. b) La sustitución se dio en la posición 2 de la N-metilpirrol.

Areno	Tiempo (h)	Rend 10 (%)	Rend 11 (%)	Rendimiento total
Benceno	1	55	23	78
<i>p</i> -xileno	3	24	22	46
Clorobenceno	2	Trazas	93 ^a	93
Fluorobenceno	2	Trazas	84 ^a	84
Anisol	2	Trazas	68 ^a	68
N-metilpirrol	2	65 ^b	Trazas	65
Nitrobenzeno	24	-	-	-

En la reacción se necesita un ligero exceso del catalizador ácido (2.2 equivalentes), el eterato trifluoruro de boro, ácido nítrico, ácido clorhídrico y el ácido acético glacial no funcionaron como catalizadores en esta reacción. Por otro lado, se han reportado reacciones de ninhidrina con arenos [25], utilizando ácido sulfúrico y ácido triflórico (superácido) como catalizadores en reacciones de sustitución electrofílica aromática, este estudio muestra que en presencia de ácido sulfúrico se promueve la formación de 2,2-diaril-1-3-indandionas. La reacción en presencia de ácido triflórico da lugar a la formación de isobenzofuranonas.

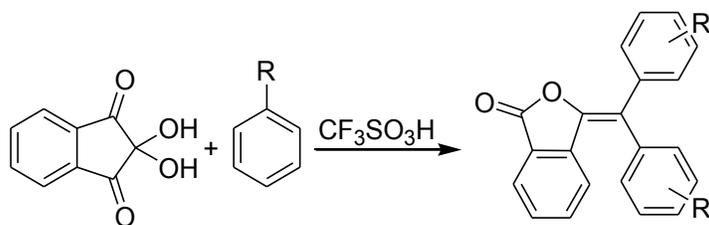


Figura 19. Reacción de ninhidrina con aromáticos en ácido tríflico, Donde R: halógeno, CH₃, NO₂, H.

Tabla 2. Reacciones de ninhidrina con arenos monosustituídos en H₂SO₄ y CF₃SO₃H.

Ácido	areno	producto	% rend
H ₂ SO ₄	C ₆ H ₆	2a X=H	96
	C ₆ H ₅ F	2b X=F	94
	C ₆ H ₅ Cl	2c X=Cl	97
	C ₆ H ₅ Br	2d X=Br	97
	C ₆ H ₅ I	2e X=I	86
	C ₆ H ₅ CH ₃	2f X=CH ₃	91
CF ₃ SO ₃ H	C ₆ H ₆	3a X=H	98
	C ₆ H ₅ F	3b X=F	77
	C ₆ H ₅ Cl	3c X=Cl	81
	C ₆ H ₅ Br	3d X=Br	91
	C ₆ H ₅ I	3e X=I	91
	C ₆ H ₅ CH ₃	3f X=CH ₃	*94
* mezcla de regioisomérica			

Este reporte muestra que tanto las reacciones en ácido sulfúrico y ácido tríflico son regioselectivas, en casi todos los casos, el areno reacciona en la posición *para* al sustituyente.

Se obtuvieron rendimientos muy altos, ya que en su mayoría se trata de rendimientos cercanos al 90% de un solo regioisómero. En el caso del tolueno, se puede observar una mezcla de regioisómeros. Como se puede observar con excepción del tolueno, las reacciones son regioselectivas, en el caso del tolueno se obtuvo una mezcla de tres isómeros. La reacción en ácido sulfúrico se da por

una hidroxialquilación catalizada por ácido, la reacción involucra la protonación del grupo carbonilo.

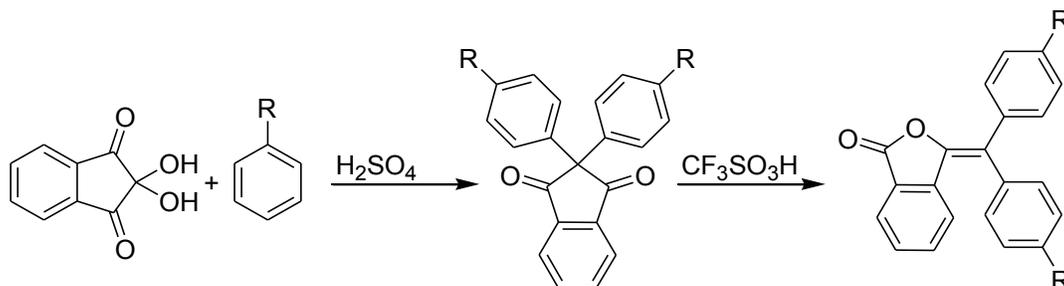


Figura 20. Reacción por pasos para obtener el compuesto tipo 11.

La reacción con ácido sulfúrico da lugar a la formación del compuesto tipo indanediona, sin embargo, si este compuesto es tratado posteriormente con ácido triflico se forma el compuesto tipo izobenzofuranona, es decir, se puede obtener el compuesto con la segunda estructura a partir de la primera, lo que indica que siempre se forma la primera estructura antes de llegar a la segunda, y esto sólo depende del nivel de acidez.

2.6. Tarea actual

Los trabajos que se han realizado en hidroxialquilación catalizada por superácidos se han extrapolado a la síntesis de polímeros. El trabajo con ninhidrina muestra que puede ser un excelente monómero para reacciones de polihidroxialquilación. Al poseer dos grupos carbonilos adyacente al carbono en posición dos (C2), y este estar disustituido por dos grupos hidroxilos, promete ser altamente reactivo.

2.7. Expectativas de polimerización

Con base en los resultados de la reacción de ninhidrina con arilos, se propuso la síntesis de una familia de polímeros mediante catálisis superácida.

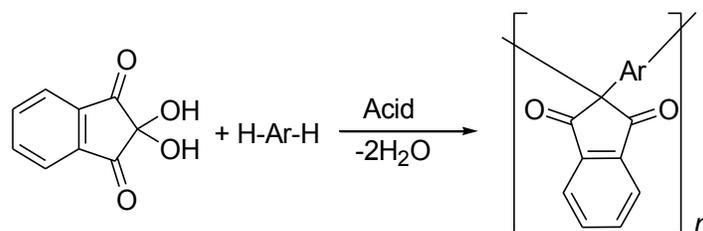


Figura 21. Esquema general de las reacciones de polimerización esperadas.

En el grupo de investigación se ha trabajado previamente con monómeros carbonílicos y compuestos aromáticos, por lo que se propone trabajar con el siguiente grupo de compuestos *para* que reaccionaran con la ninhidrina y formaran polímeros.

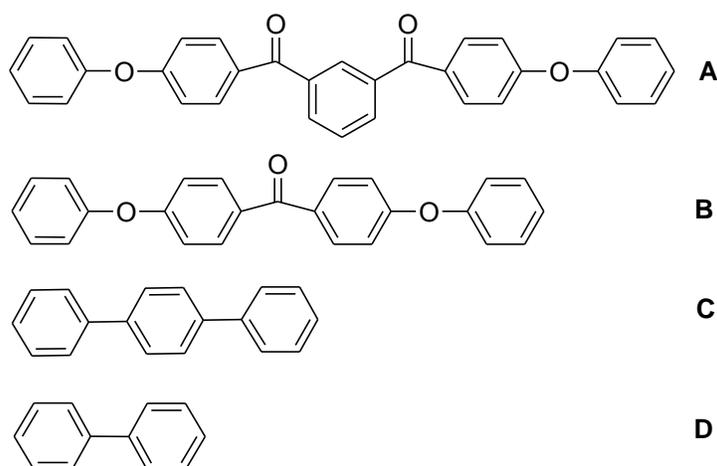


Figura 22. Monómeros aromáticos propuestos;

A: 1,3-fenilen-bis-(4-fenoxifenil)metanona, **B:** 4,4-difenoxibenzofenona,
C: *p*-terfenilo, **D:** bifenilo.

La síntesis que se propuso para estas reacciones es simple, al igual que en otros trabajos de reacciones de un solo paso, es decir, colocar los monómeros en presencia de un disolvente o en el caso necesario, sólo en presencia del catalizador.

La estructura esperada era la tipo dicetona ya que esta estructura parece ser más estable, por otro lado un cambio de estructura en un polímero pareciera complicado.

La síntesis de estos polímeros no se propuso solamente basados en el trabajo con ninhidrina y benceno, también se basa en los resultados que los cálculos teóricos mostraron, estos hicieron ver que estas reacciones era viables y con una alta probabilidad de éxito, estos cálculos fueron realizados en conjunto con el Dr. Sergei Fomine perteneciente al IIM en el departamento de polímeros [30].

Entonces se tienen tres bases para sustentar la propuesta de este trabajo, el trabajo de hidroxialquilación con ninhidrina y arilos con superácidos [25], los trabajos anteriores de polihidroxialquilación del grupo de investigación con compuestos carbonílicos [4,18-24] y los resultados teóricos [30].

Capítulo 3: Objetivos

3.1. Objetivo general

Desarrollar y estudiar la polihidroalquilación de la ninhidrina con compuestos aromáticos mediante catálisis superácida.

3.2. Objetivos particulares

- ✓ Síntesis de polímeros basados en ninhidrina con 4,4-difenoxibenzofenona, bifenilo, *p*-terfenilo y 1,4-bis(4-fenoxifenil)metanona. Determinar su estructura con técnicas espectroscópicas y también estudiar las propiedades de estos nuevos polímeros.
- ✓ Estudiar las condiciones de reacción que afectan en la síntesis de estos polímeros y optimizar la síntesis de los mismos.
- ✓ Determinar la relación de la estructura de cada polímero con sus propiedades

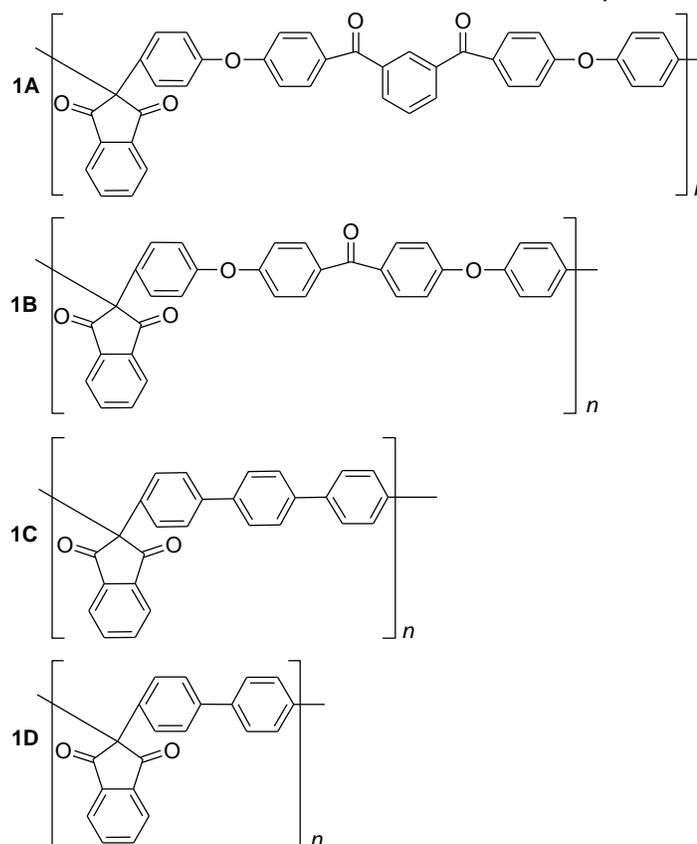


Figura 23. Estructura de los polímeros esperados, basados en ninhidrina y compuestos aromáticos.

Capítulo 4: Desarrollo Experimental

4.1. Desarrollo experimental

La síntesis de monómeros, la purificación de los mismos, la purificación de los catalizadores utilizados, la síntesis de los polímeros obtenidos se explica el desarrollo experimental de cada procedimiento realizado en el presente capítulo.

Tabla 3. Catalizadores y disolventes utilizados.

Sustancia	M (g/mol)	Densidad δ (g/mL)	T de ebullición (°C)	T de fusión (°C)	Pureza %	Método de purificación
Diclorometano	84.93	1.32	39.8-40	-97	99.5	DI
1,1,2,2- tetracloroetano	165.83	1.62	121	-22	99.0	DV
Tolueno	92.14	0.86	110.6	-93	99.5	Ninguno
metanol	46.07	0.79	78-80	-144	85	Ninguno
Etanol	32.04	0.79	64-65	-98	85	Ninguno
Dimetilacetamida	87.12	0.93	164.5-166	-20	99	DV
Cloroformo	119.38	1.44	61	-63	99.8	DI
1-metil-2- pirrolidona	99.13	1.03	81-82	-24	99.8	DI
Ácido trifluoroacético	114.02	1.48	72.4	-15.4	99	DI*
Ácido metanosulfónico	96.11	1.48	167	17-19	99.5	DI
Ácido triflúrico	150.07	1.69	162	-40	98	DI
Benceno	78.11	0.87	80	5.5	99.8	Ninguno

DI: Destilación en atmósfera inerte, DV: destilación al vacío, DI*: DI con pentóxido de fósforo.

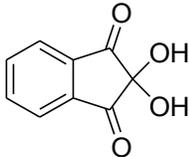
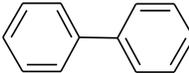
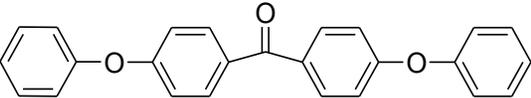
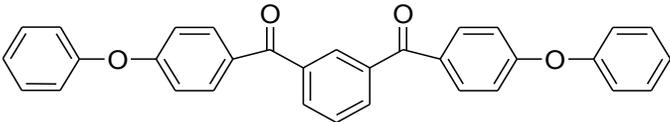
El desarrollo experimental no sólo es la síntesis de compuestos, también conlleva la caracterización de los productos obtenidos, esta caracterización puede

ser tanto estructural, como de sus propiedades físicas y/o químicas. La técnica más utilizada y confiable para la caracterización estructural es la resonancia magnética nuclear tanto de ^1H como de ^{13}C . Por otra parte se utilizó como herramienta conjunta la espectroscopia de infrarrojo. En cuanto a las propiedades físicas de los compuestos obtenidos, en algunos casos, los monómeros o reacciones modelo de ninhidrina con arilos, se obtuvo punto de fusión. Para los polímeros obtenidos se realizaron técnicas de análisis térmico, por ejemplo. TGA y DSC.

Los disolventes y catalizadores utilizados se purificaron, con excepción del metanol y etanol, se purificaron mediante destilaciones simples, al vacío o en atmósfera de nitrógeno, esto dependiendo de cada sustancia.

En la siguiente tabla se muestran los monómeros utilizados y la procedencia de los mismos, en algunos casos se sintetizaron en el laboratorio, por lo que se detallara su síntesis.

Tabla 4. Monómeros utilizados con descripción.

Monómero	Estructura	Abreviación	Obtención	Pureza %
Ninhidrina		Nin	Sigma-Aldrich	98.5
Bifenilo		BP	Sigma-Aldrich	99.5
<i>p</i> -terfenilo		<i>p</i> -TP	Sigma-Aldrich	99
4,4-difenoxybenzofenona		DFB	Sintetizado	98
1,3-fenilenbis(4-fenoxifenil)metanona		FFM	Sintetizado	98

4.2. Síntesis de monómeros

4.2.1. Síntesis de 4,4-difenoxibenzofenona

La síntesis de la 4,4-difenoxibenzofenona se lleva a cabo en una sola etapa, a continuación se muestra el esquema general de la reacción.

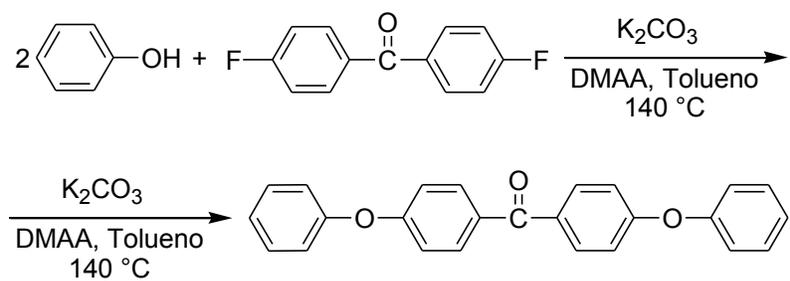


Figura 24. Síntesis de 4,4-difenoxibenzofenona.

En un matraz de tres bocas de 500 mL, se añaden 140 mL de N,N-dimetilacetamida, 34.5 g (158.3 mmol) de bis(4-fluorofenil)metanona, 29.787 g (316.5 mmol) de fenol y 54.599 g (395.6 mmol) de carbonato de potasio anhidro. En una de las bocas del matraz se adapta un termómetro y en otra un adaptador el cual tiene un refrigerante colocado de forma vertical. La mezcla se calienta a 138 °C y después de 4 horas de reacción se termina. En el adaptador se tiene una mezcla de tolueno y agua. En las aguas madres se tiene el producto el cual es filtrado en un embudo Buckner. Se recristaliza el compuesto en una mezcla de tolueno/etanol. Se obtiene un rendimiento del 76 % (44.267 g).

Se caracteriza el compuesto mediante técnicas espectroscópicas, a su vez se determinan sus propiedades físicas. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 ppm): 7.04 (d, 4H, H^6), 7.10 (d, 4H, H^3), 7.20 (t, 2H, H^1), 7.41 (t, 4H, H^2), 7.81 (d, 4H, H^7), ^{13}C RMN (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 117.17 (C^6), 120.07 (C^3), 124.49 (C^1), 130.01 (C^2), 132.18 (C^7), 132.23 (C^8), 155.60 (C^4), 161.35 (C^5), 194.22 (C^9). p.f: 145-147 °C.

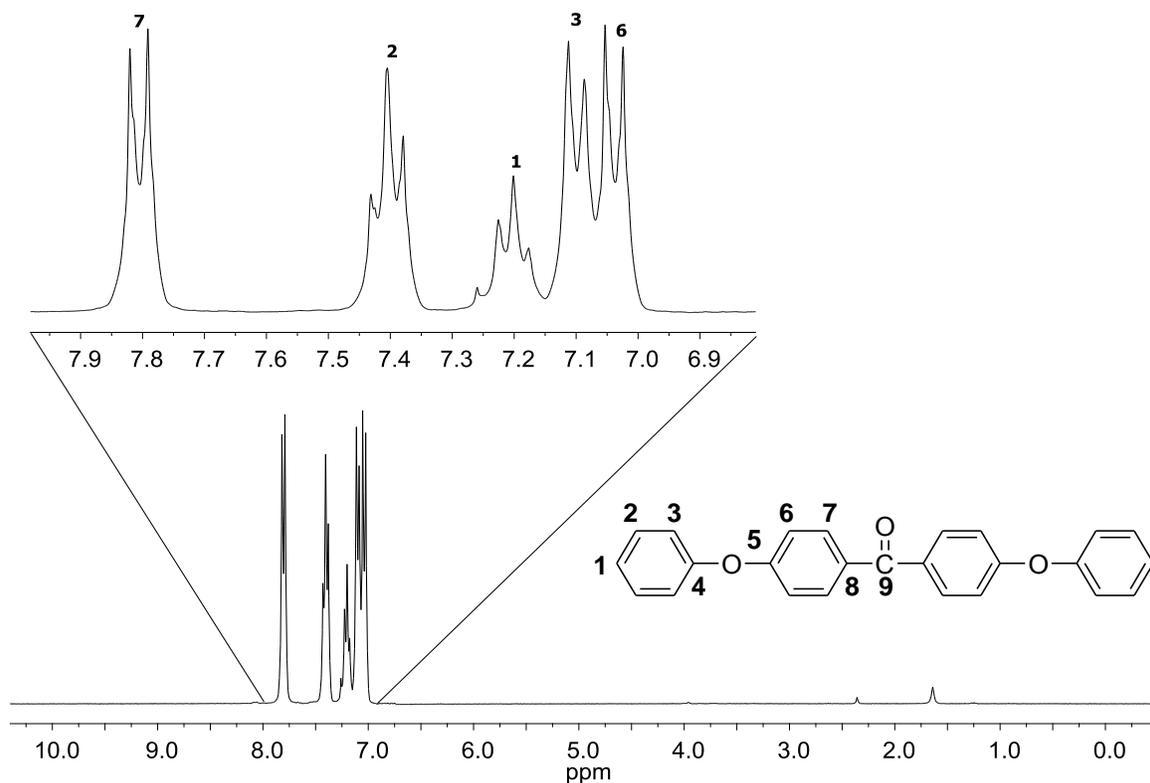


Figura 25. Espectro de ^1H RMN de la DFB en CDCl_3 .

El monómero obtenido presenta señales con multiplicidades muy claras, sin embargo, también se puede observar que las señales no se separan del todo, lo cual indica que en caso de usar un equipo de RMN con mayores MHz, estos podrían separarse bien y presentar desdoblamientos que en este caso no se observan.

La señal con mayor desplazamiento químico es la correspondiente al hidrógeno del C^7 , donde se observa un doblete, este desdoblamiento corresponde a la interacción de este protón con el del C^6 . Para los protones de los carbonos C^1 y C^2 se observan tripletes, esto debido a que presentan dos protones vecinos. Para los carbonos C^3 y C^6 se observan dobletes, si bien ambos tienen un ambiente químico similar, el C^6 presenta un grupo carbonílico en posición *meta*, de tal manera que se ve afectado y hace disminuir su desplazamiento químico. En la señal que aparece a 7.20 ppm existe en 7.26 una señal pequeña la cual

corresponde al disolvente residual. Tomando como referencia la señal en 7.20 y asignándole el valor de un protón, la integración total da un valor total de 9 protones, lo cual concuerda con lo esperado, ya que la molécula es simétrica.

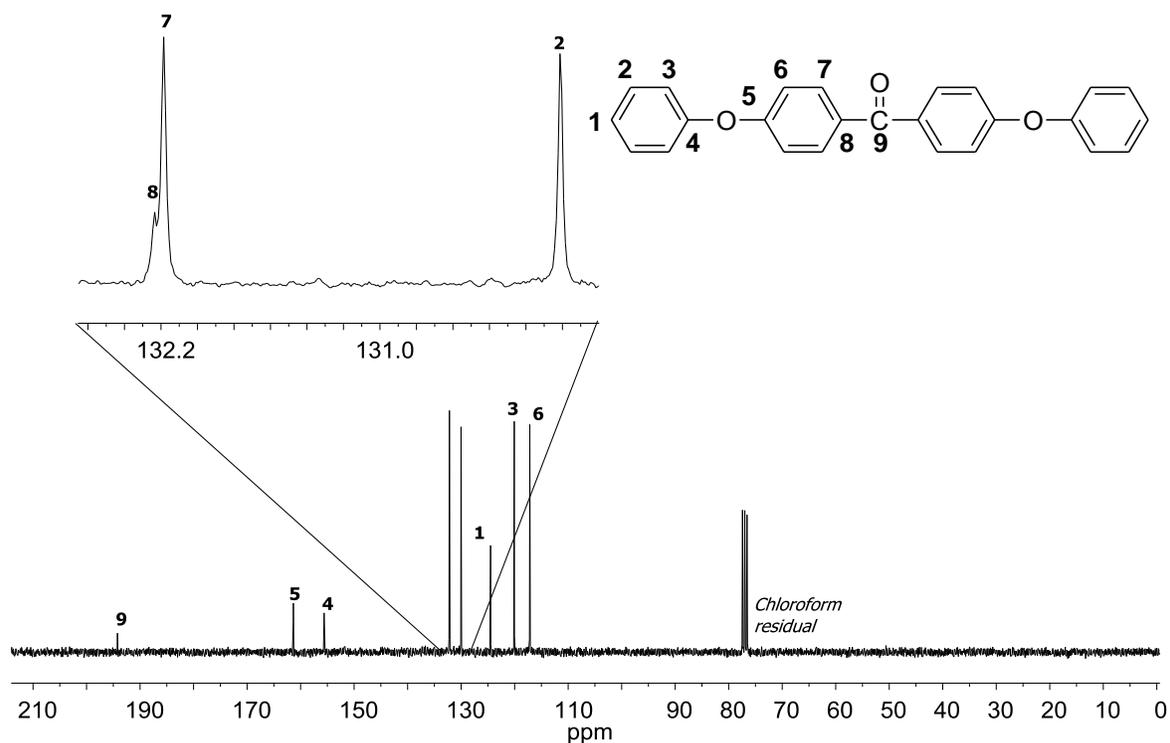


Figura 26. Espectro de ^{13}C RMN de la DFB en CDCl_3 .

En cuanto al espectro de ^{13}C RMN fue asignado como se muestra en la figura anterior, cabe señalar que en señal del C^7 se muestra una segunda señal la cual pertenece al carbono cuaternario unido al grupo carbonilo, sin embargo sus desplazamientos químicos son muy similares (132 ppm). Para poder separar más las señales se podría trabajar en un equipo de 400 o 500 MHz.

4.2.2. Síntesis de 1,3-fenilenbis(4-fenoxifenil)metanona

La síntesis de este compuesto es muy similar a la de la DFB, en cuanto al procedimiento, sólo cambiaron los reactivos iniciales, a continuación se muestra un esquema general de la reacción.

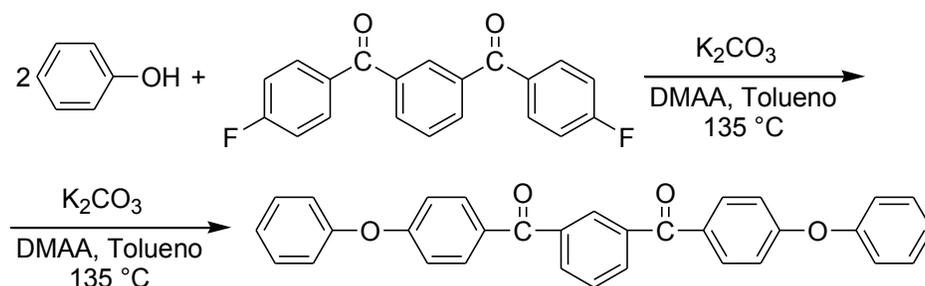


Figura 27. Síntesis de 1,3-fenilenbis(4-fenoxifenil)metanona.

En un matraz redondo de tres bocas se colocaron los reactivos, 40 g de 1,3-bis(4-fluorobenzoil) (0.124 mol), 94 g de fenol (0.248 mol), 41.15 g de bicarbonato de potasio (0.297 mol) y finalmente como medio de reacción se adicionaron 250 mL de dimetilacetamida. Se montó el mismo sistema que en la síntesis anterior. Con el colector se retiraron 8.3 mL de agua formada en la reacción. Después de 4 horas de reacción se terminó.

La mezcla obtenida se filtró para eliminar el exceso de bicarbonato. A la disolución resultante se vertió en 600 mL de metanol. Se filtró al vacío el producto obtenido y fue lavado con metanol. Se purificó el producto mediante una recrystalización de tolueno/metanol. Se obtiene un rendimiento del 78% (45.458 g)

Se elucidó la estructura del compuesto mediante espectroscopia ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.04 (d, H, H^6), 7.10 (d, H, H^3), 7.21 (t, H, H^1), 7.42 (t, H, H^2), 7.61 (t, H, H^{12}), 7.83 (d, H, H^7), 7.98 (dd, H, H^{11}), 8.14 (s, H, H^{13}), ^{13}C RMN (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 117.18 (C^6), 120.25 (C^3), 124.72 (C^1), 128.44 (C^{12}), 130.08 (C^2), 130.74 (C^8), 131.26 (C^{13}), 132.48 (C^7), 132.96 (C^{11}), 138.12 (C^{10}), 155.51 (C^4), 161.91 (C^5), 194.68 (C^9).

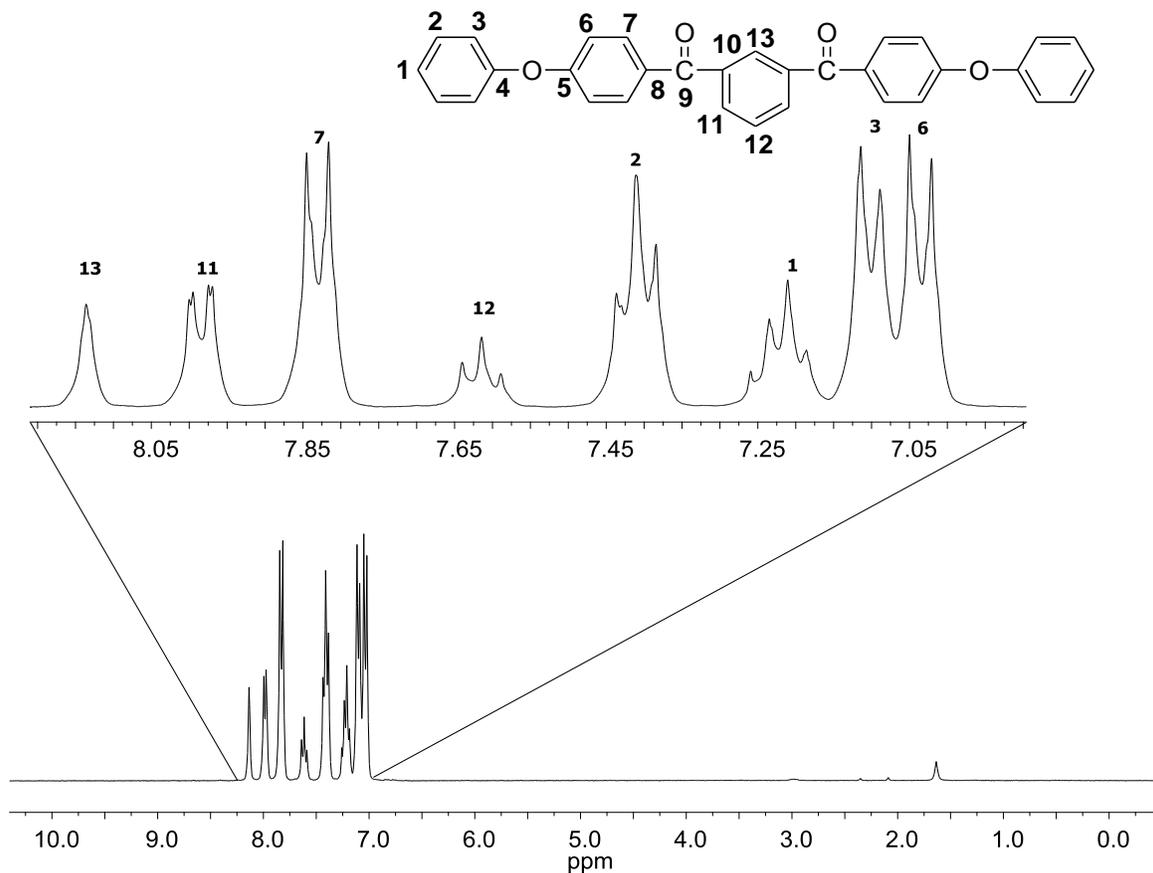


Figura 28. Espectro de ^1H RMN de la FFM en CDCl_3 .

El espectro de protón nos muestra con claridad las multiplicidades de las señales, en el caso de los protones de los carbonos 1, 2 y 12, se observan tripletes bien definidos, si bien el protón del C^1 en 7.20 ppm parece tener una pequeña señal adicional en 7.26, esta corresponde a la señal de cloroformo residual del disolvente deuterado. Para los carbonos 3, 6 y 7 se observan dobletes bien definidos, para el protón del C^{11} se observa un doble de dobles y sólo se observa un singulete para el protón del C^{13} .

En el espectro de ^{13}C RMN muestra señales muy claras de un sólo grupo carbonilo que presenta ya que la molécula es simétrica, este carbono es el que presenta mayor desplazamiento químico, es seguido por los carbonos unidos a los oxígenos del grupo éter. En la siguiente imagen se muestra el espectro obtenido.

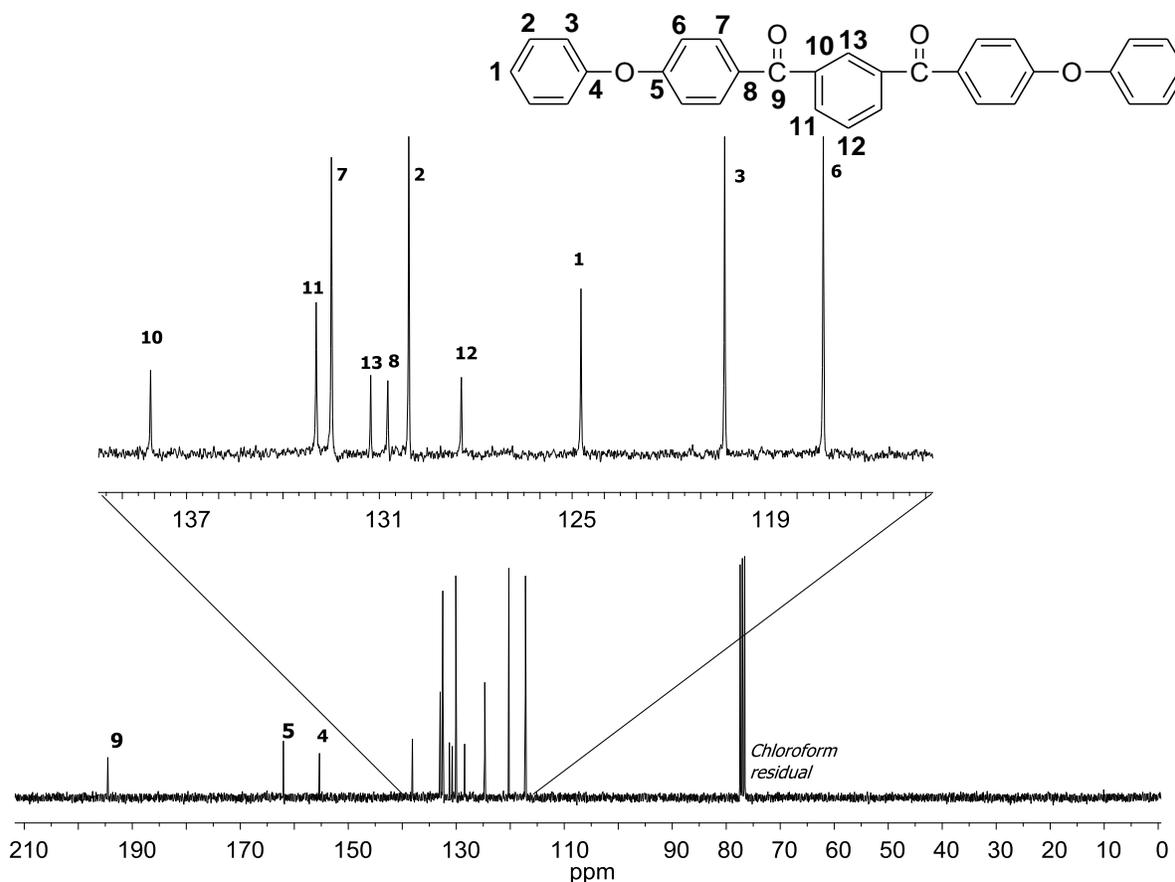


Figura 29. Espectro de ^{13}C RMN de la FFM en CDCl_3 .

Todos los carbonos son aromáticos las bandas de mayor intensidad corresponden a los carbonos C^7 , C^2 , C^3 y C^6 de mayor a menor desplazamiento químico. Los carbonos de menor intensidad corresponden a los carbonos cuaternarios presentes C^5 , C^4 y C^8 también presentan una baja intensidad los carbonos C^{12} y C^{13} ya que estos son los menos abundantes de la molécula.

4.3. Síntesis de modelos

4.3.1. Modelo 1

El modelo uno se sintetizó de acuerdo a la metodología reportada, en el siguiente esquema se muestra la reacción general para obtener un compuesto tipo, indandiona.

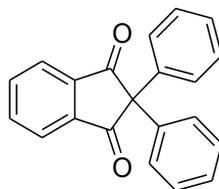


Figura 30. Modelo 1, estructura tipo indandiona.

En un matraz Erlenmeyer de 10 mL se colocaron 0.5 g de ninhidrina (2.8 mmol), después se añadió 1 mL de benceno y finalmente se adicionaron 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, se dejó bajo agitación vigorosa y con el matraz cerrado. La reacción se agitó durante 8 horas a temperatura ambiente. Se terminó la reacción en 10 g de hielo, vertiendo lentamente la disolución en 10 g de hielo, se filtró el producto y se realizaron lavados con agua.

Para purificar el producto obtenido se realizó una recristalización con carbón activado. El producto de la reacción es de 0.798 g lo que representa un rendimiento del 96%. Los cristales presentan una ligera coloración amarilla, el producto fue caracterizado por espectroscopia de ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.30 (s, 10H, H^7 , H^8 , H^9), 7.99 (ddd, 4H, H^4 , H^5), ^{13}C RMN (300 MHz, CDCl_3): 67.58 (C^1), 124.07 (C^4), 127.71 (C^9), 128.58 (C^8), 128.80 (C^7), 136.14 (C^5), 138.07 (C^3), 141.63 (C^6), 199.65 (C^2). p.f: 123-125 °C.

4.3.2. Modelo 2

La síntesis de este compuesto es muy similar al del modelo 1 en cuanto al procedimiento, a continuación se muestra el esquema general de la reacción.

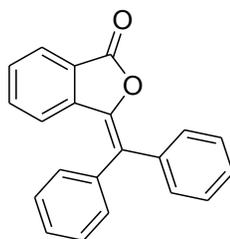


Figura 31. Modelo 2, estructura tipo isobenzofuranona.

En un matraz Erlenmeyer de 10 mL, se colocaron 0.465 g de ninhidrina (2.62 mmol), los cuales se combinaron con 2 mL de benceno, finalmente se adicionó el catalizador 5 mL de ácido triflico. La reacción se mantuvo bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 8 horas. Se terminó la reacción vertiendo la disolución en 20 g de hielo lentamente. Se filtró al vacío con un embudo buchner y se realizaron lavados con agua.

Se obtuvo un sólido blanco el cual se purificó con la técnica de recristalización y carbón activado en benceno. Se obtuvieron 0.763 g del producto, es decir, un rendimiento del 98%.

El compuesto se caracterizó mediante espectroscopia ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 6.32 (d, 1H), 7.36 (m, 7H), 7.55 (m, 5H), 7.91 (d, 1H), ^{13}C (300 MHz, CDCl_3): 123.57 (C^6), 124.89 ($\text{C}^{9,2}$), 125.20 (C^3), 128.12 ($\text{C}^{12,13}$), 128.73 (C^{17}), 129.31 ($\text{C}^{4,17}$), 130.43 (C^{11}), 130.53 (C^{15}), 133.86 (C^5), 137.40 (C^{10}), 137.60 (C^{14}), 139.56 (C^7), 142.48 (C^8), 167.09 (C^1). p.f: 159-152 °C.

4.4. Generalidades de las síntesis de polímeros

En las síntesis que posteriormente se detallan se llevan a cabo bajo algunas condiciones generales, las cuales se explican en esta sección.

Material

- Soporte universal
- Pinzas de nuez adecuada
- Matraz Erlenmeyer de 5 mL
- Parrilla de agitación
- Baño de hielo
- Navecilla
- Pipetas volumétricas de 1, 2 y 5 mL
- Espátula

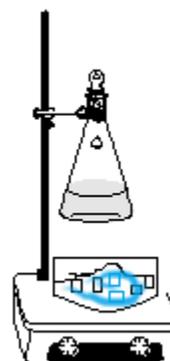


Figura 32. Sistema de reacción.

Los reactivos sólidos se pesaron en una balanza analítica en navcillas adecuadas, antes de ser utilizados, en algunos casos se adicionaron al matraz de reacción que previamente contenía un agitador magnético. Tanto los disolventes como los catalizados o cualquier compuesto líquido se adicionaban con las pipetas volumétricas adecuadas.

En algunos casos se requirió de un baño de hielo, es cuando se utilizó un contener adecuado al tamaño del matraz ya que no debía alejar demasiado la parrilla del matraz con el agitador magnético ya que podía no funcionar el sistema. En algunos casos también se adicionan gotas de NMP, esto se realizó con pipetas pasteur.

4.4.1. Síntesis de polímero 1A

La polihidoxilquilación con estos monómeros ninhidrina y FFM dieron el siguiente polímero.

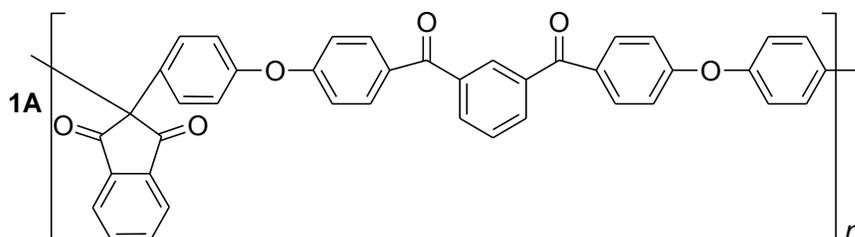


Figura 33. Estructura del polímero 1A.

En un matraz Erlenmeyer de 3 mL se colocaron 0.705 g de FFM (1.5 mmol), después 0.268 g de ninhidrina (1.5 mmol), posteriormente se adicionaron 0.5 mL del disolvente que este caso es $C_2H_2Cl_4$, bajo una agitación intensa se adiciona finalmente el catalizador, 2.5 mL de MSA.

La reacción dura 15 horas. Se terminó la reacción en metanol donde se obtuvo una fibra blanca, esta fibra se lavó en metanol a reflujo durante 8 horas, se dejó secar el polímero y se redisolvió el polímero en NMP a una concentración del

15 % m/v y se reprecipitó en metanol. Se obtuvieron 0.908 g de un polímero en forma de fibras blancas, es decir, con un rendimiento de 98.8%.

La estructura del polímero fue caracterizada mediante ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.02 (m, 8H, H^{11} , H^{12}), 7.33 (d, 4H, H^8), 7.59 (t, 1H, H^{17}), 7.80 (d, 4H, H^7), 7.94 (m, 4H, H^4 , H^{16}), 8.10 (m, 3H, H^5 , H^{18}), ^{13}C RMN (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 66.30 (C^1), 117.77 (C^{11}), 120.17 (C^8), 124.53 (C^5), 128.47 (C^{17}), 130.57 (C^7), 130.79 (C^{18}), 131.65 (C^{13}), 132.54 (C^{12}), 133.11 (C^{16}), 134.14 (C^6), 136.57 (C^4), 138.08 (C^{15}), 141.46 (C^3), 155.21 (C^9), 161.39 (C^{10}), 194.41 (C^{14}), 199.68 (C^2).

4.4.2. Síntesis de polímero 1B

Se realizaron diferentes pruebas, a continuación se muestra un esquema del polímero obtenido de la reacción de polihidroalquilación.

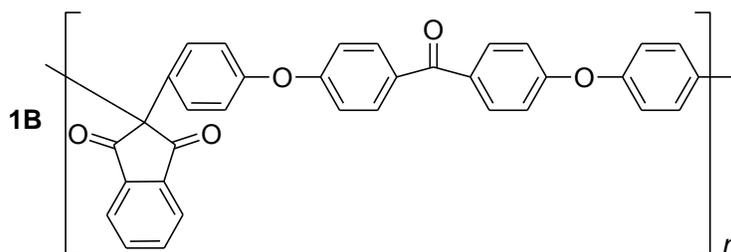


Figura 34. Estructura del polímero **1B**.

En un matraz de Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.713 g de la DFB (1.9 mmol), después 0.349 g de ninhidrina tamizada (1.9 mmol), se adiciono 1 mL de CH_2Cl_2 y finalmente se adiciono el catalizador bajo agitación vigorosa y bien tapado, ácido metanosulfónico 2.3 mL. Se mantuvo la agitación por 24 horas, esta se disminuía conforme el tiempo avanzaba. Se terminó la reacción en metanol, se obtuvieron 0.960 g de polímero blanco en fibras. El polímero obtenido se lavó en metanol a reflujo por 8 horas, se dejó secar, finalmente seco, se disolvió en NMP a una concentración del 15% m/v y se reprecipitó en metanol nuevamente. El rendimiento de la reacción fue del 96.7%.

La estructura fue caracterizada mediante ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.02 (dd, 8H, H^{11} , H^{12}), 7.32 (d, 4H, H^8), 7.76 (d, 4H, H^7), 7.93 (dd, 2H, H^4) 8.11 (dd, 2H, H^5), ^{13}C RMN (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 66.31 (C^1), 117.65 (C^{11}), 119.94 (C^8), 124.33 (C^5), 130.51 (C^7), 132.26 (C^{12}), 132.56 (C^{13}), 133.91 (C^6), 136.55 (C^4), 141.48 (C^3), 155.49 (C^9), 160.75 (C^{10}), 194.08 (C^{14}), 199.68 (C^2).

4.4.3. Síntesis de polímero 1C

La polihidroalquilación de ninhidrina con este monómero difiere a los procedimientos anteriores, a continuación se muestra el esquema del polímero obtenido.

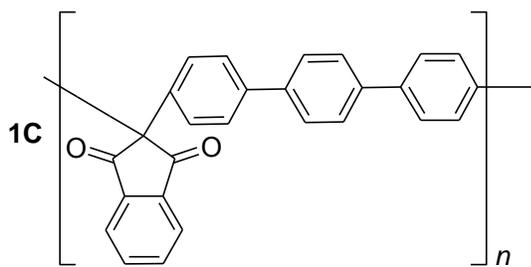


Figura 35. Estructura del polímero **1C**.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó 0.267 g ninhidrina (1.5 mmol) y 0.345 g de pTP (1.5 mmol), después se adicionó el disolvente, 2.7 mL de CH_2Cl_2 , el matraz se colocó en un baño de hielo ($0\text{ }^\circ\text{C}$), se puso en agitación vigorosa y se adiciono 0.3 mL de ácido triflico. Se mantuvo el baño de hielo durante 1:30 horas, una vez pasado este tiempo se dejó al baño alcanzar la temperatura ambiente. La reacción aumenta rápidamente de viscosidad, después de 3:30 horas, se terminó la reacción en metanol donde se obtuvo un polímero amarillo. El polímero obtenido se lavó en metanol a reflujo durante 8 horas, una vez lavado el polímero se dejó secar. Finalmente se redisolvió el polímero en cloroformo, a un concentración del 15 % m/v, y una vez disuelto el polímero se reprecipitó en metanol. Se obtuvieron 0.534 g de un polímero amarillo rígido de color amarillo, es decir, se obtuvo un rendimiento del 95.51%.

Se determinó la estructura del polímero mediante espectroscopia de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.50 (dd, 8H, H^7 , H^8), 7.62 (s, 4H, H^{11}), 8.05 (ddd, 4H, H^4 , H^5), ^{13}C RMN(300 MHz, CDCl_3 , ppm): 67.22 (C^1), 124.29 (C^5), 127.31 (C^8), 127.51 (C^{11}), 129.33 (C^7), 136.39 (C^6), 137.16 (C^4), 139.51 (C^9), 140.14 (C^{10}), 141.69 (C^3), 199.70 (C^2).

4.4.4. Síntesis de polímero con bifenilo 1D

La reacción de bifenilo con ninhidrina dio lugar al polímero 1D a continuación se muestra un esquema del mismo.

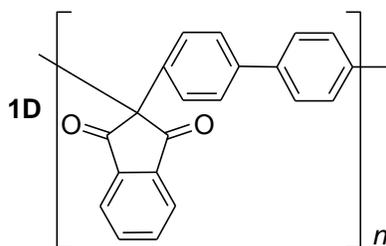


Figura 36. Estructura del polímero 1D.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL, se colocó el bifenilo 0.231 g (1.5 mmol), después se adicionó el disolvente, 1.5 mL de CH_2Cl_2 , seguido de una gota de NMP, una vez adicionada la NMP, se agregaron 1.5 mL de TFSA como catalizador. El matraz se colocó en un baño de hielo, bajo agitación se dejó que el matraz y el baño de hielo estuvieran a la misma temperatura. Cuando el matraz estuvo a la temperatura del baño, se agregó la ninhidrina 0.267 g (1.5 mmol). Una vez agregada la ninhidrina se permitió al baño de hielo alcanzar la temperatura ambiente. Se dejó reaccionar por 3 horas. Pasado el tiempo de reacción se terminó dicha reacción en metanol, se obtuvo un polímero morado, este polímero obtenido se lavó en metanol a reflujo por 24 horas, se dejó secar y finalmente el polímero obtenido presentó una coloración amarilla. Se redisolvió el polímero en 1,1,2,2-tetracloroetano, a una concentración del 12 % m/V, para finalmente reprecipitarlo en metanol. Se obtuvo un rendimiento total del 89.54%.

La estructura del producto se caracterizó mediante espectroscopia de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.34 (dd, 8H, H^7 , H^8), 7.94 (ddd, 4H, H^4 , H^5), ^{13}C RMN (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 66.58 (C^1), 123.81 (C^5), 126.82 (C^8), 128.78(C^7), 136.10 (C^6), 136.59 (C^4), 139.13 (C^9), 140.97 (C^3), 199.37 (C^2).

4.4.5. Síntesis de polímero con estructura tipo izobenzofuranona (2D)

La síntesis de este polímero da lugar a la siguiente estructura.

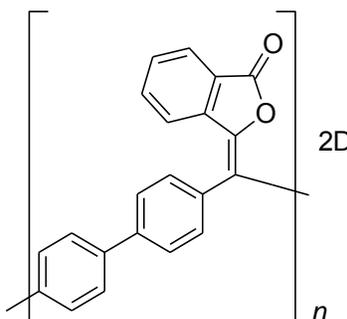


Figura 37. Síntesis de polímero con bifenilo con estructura tipo izobenzofuranona.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL, se colocó el bifenilo 0.231 g (1.5 mmol), después se adicionó el disolvente, 1.5 mL de CH_2Cl_2 , seguido de una gota de NMP, una vez adicionada la NMP, se agregaron 1.5 mL de TFSA como catalizador. El matraz se colocó en un baño de hielo, bajo agitación se dejó que el matraz y el baño de hielo estuvieran a la misma temperatura. Cuando el matraz estuvo a la temperatura del baño, se agregó la ninhidrina 0.267 g (1.5 mmol). Una vez agregada la ninhidrina se permitió al baño de hielo alcanzar la temperatura ambiente. Se dejó reaccionar por 24 horas. Pasado el tiempo de reacción se terminó dicha reacción en metanol, se obtuvo un polímero morado, este polímero obtenido se lavó en metanol a reflujo por 24 horas, se dejó secar y finalmente el polímero obtenido presentó una coloración amarilla. Se redisolvió el polímero en 1,1,2,2-tetracloroetano, a una concentración del 12 % m/V, para finalmente reprecipitarlo en metanol. Se obtuvo un rendimiento total del 88.54%.

4.5. Técnicas de análisis

4.5.1. Solubilidad

Las pruebas de solubilidad se realizaron para algunos monómeros para determinar los disolventes adecuados en los cuales se podrían recristalizar. En el caso particular de los polímeros a todos se les realizó esta prueba de forma sistemática, se tomó 0.01 g del polímero y se añadió 1 mL del disolvente, todo esto en un tubo de ensaye. En caso de que el polímero no se disolviera, se calentaba para ver si la solubilidad aumentaba. Los disolventes utilizados en esta prueba fueron: CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, DMFA, NMP, DMSO, DMAAC, THF y dioxano

4.5.2. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)

Tanto monómeros como polímeros fueron caracterizados por esta técnica para poder identificar los grupos funcionales presentes en cada muestra, para este trabajo se utilizó un equipo Nicolet IS10 Thermo Scientific. Todos los espectros fueron determinados en un intervalo de 600 a 3500 cm^{-1} mediante la técnica de ATR (Attenuated Total Refelction) a temperatura ambiente.

4.5.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

La estructura de los monómeros y polímeros obtenidos fue elucidada por los experimentos de RMN de ^1H y ^{13}C , estos espectros fueron obtenidos en equipos Bruker Avance de 300, 400 y 500 MHz, los espectros de carbono 13 fueron realizados en el equipo de 300 MHz, mientras que los experimentos de ^1H se realizaron en diferentes equipos ya que en algunos casos se podía ver con mayor resolución algunos espectros.

Las muestras se prepararon de acuerdo al experimento a realizar ya que en el caso de ^{13}C se prefieren muestras concentradas, por lo que se utilizaban 50 mg de compuesto aproximadamente, mientras que para el experimento de protón se utilizaban 20-30 mg de compuesto en 1 mL de disolvente deuterado.

4.5.4. Análisis térmico

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo con muestras de 2-3 mg de polímero, en su mayoría se utilizaron fragmentos de películas, estas se colocaron en cápsulas de aluminio, se empleó una de estas cápsulas vacía como referencia. Los ciclos de calentamiento continuo fueron de temperatura ambiente a 400 °C en atmósfera de nitrógeno y aire. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min. Se empleó un calorímetro diferencial de barrido 2910 TA Instruments.

El análisis termogravimétrico se realizaron con 6 mg de muestra de polímero en las mismas condiciones que el DSC, se utilizó atmósfera de nitrógeno y aire para estos análisis, se realizaron con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, de temperatura ambiente hasta 800 °C, se empleó un analizador termogravimétrico TGA Q500, TA Instruments.

4.5.5. Viscosidad inherente

Para medir la viscosidad de los polímeros obtenidos, se prepararon disoluciones de los mismos en algún disolvente adecuado, por ejemplo, NMP, tomando 0.02 g de polímero y adicionando 10 mL de NMP. Se colocaron las disoluciones en un viscosímetro tipo Ubbelohde el cual estuvo sumergido en un baño de agua a temperatura constante de 25 °C. El disolvente utilizado para disolver el polímero era usado como referencia para sus mediciones, se midieron los tiempos de retención de la muestra en el viscosímetro con un cronómetro adecuado.

4.5.6 Medición de las propiedades de transporte

Para las mediciones de propiedades de transporte (permeabilidad de gases) se utilizó una celda de permeación estándar. Las muestras utilizadas fueron películas circulares de los polímeros obtenidos solubles en CDCl_3 . Durante los experimentos el incremento de la presión en la región permeada por la membrana fue seguido por un transductor de presión absoluta marca Baratrón MKS tipo 672B.

Los gases medidos de alta pureza fueron los siguientes gases: O_2 , N_2 , CO_2 y CH_4 . La selectividad para cada par ij de gases fue calculada de acuerdo a la fórmula:

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j$$

Capítulo 5: Análisis de resultados

5.1. Modelos sintetizados

Antes de comenzar con la síntesis de polímeros se realizó la síntesis de los modelos reportados de ninhidrina con benceno, se siguió el procedimiento indicado en dicha referencia [27], esto se realizó para comprobar que era posible obtener ambas estructuras e identificar los parámetros que afectan la reacción.

5.1.1. Modelo 1

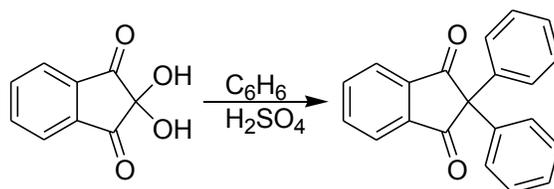


Figura 38. Reacción de ninhidrina con benceno en ácido sulfúrico.

Para la síntesis del modelo 1, se realizó el procedimiento cambiando el tiempo a 4 horas, si bien se obtuvo el compuesto deseado, el rendimiento fue un poco menor, al repetir el procedimiento en el tiempo señalado en el artículo citado [27], es decir, 8 horas, el rendimiento aumento al reportado, lo cual indica la importancia del tiempo para la síntesis del modelo.

La caracterización coincide con los datos reportados en la literatura [27]. Una técnica rápida de análisis que permite discernir entre grupos funcionales, es la espectroscopia de infrarrojo. En el espectro obtenido se observan dos bandas en la zona de grupos carbonilo, una de gran intensidad en 1700 cm^{-1} y otra de menor intensidad en 1740 cm^{-1} . Estas bandas son características para este compuesto aunque presentan otras bandas.

Las bandas de menos intensidad en la región de 3000 cm^{-1} pertenecen a vibraciones C-H aromáticos, por otra parte, en la zona de $1400\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$ aparecen varias bandas, estas bandas también son de vibraciones C-H pertenecientes a dobles enlaces.

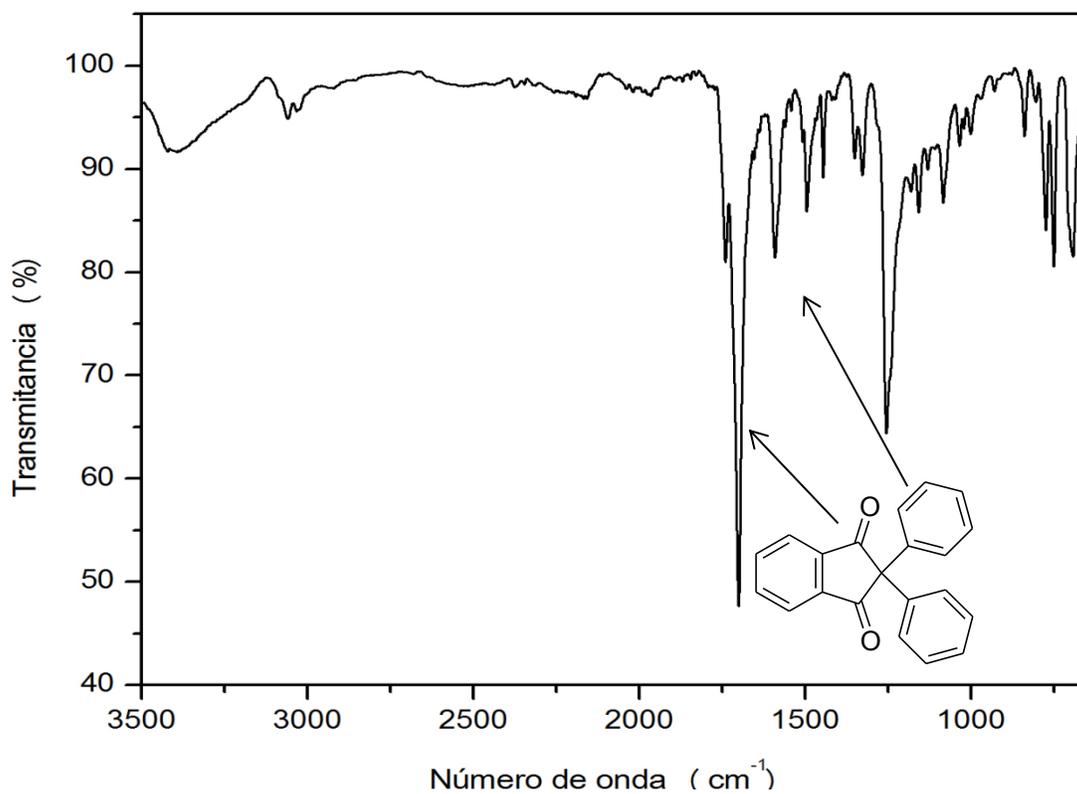
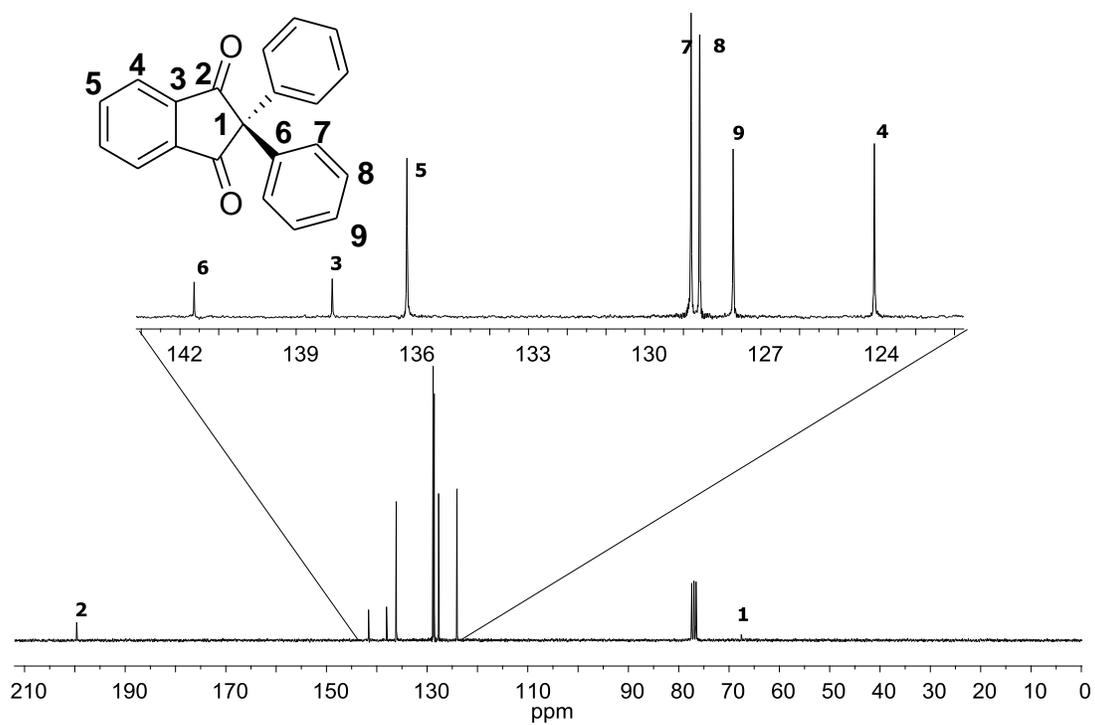


Figura 39. Espectro de infrarrojo del modelo 1.

Figura 40. Espectro de ¹³C RMN del modelo 1 en CDCl₃.

Como se puede observar en el espectro de ^{13}C RMN, la molécula es simétrica y presenta nueve tipos de carbonos, los cuales fueron asignados. En este espectro se puede observar con facilidad la presencia de los carbonos cuaternarios, los cuales presentan menor intensidad, siendo el carbonilo el más desplazado y el carbono alifático cuaternario el de menor desplazamiento químico.

En el espectro de ^1H RMN sólo se observan tres señales, dos de las cuales pertenecen al sistema a, b de la parte aromática de la ninhidrina y un singulete perteneciente a los protones de los anillo aromáticos unidos a la ninhidrina, lo cual confirma la simetría de la molécula y la estructura de la misma.

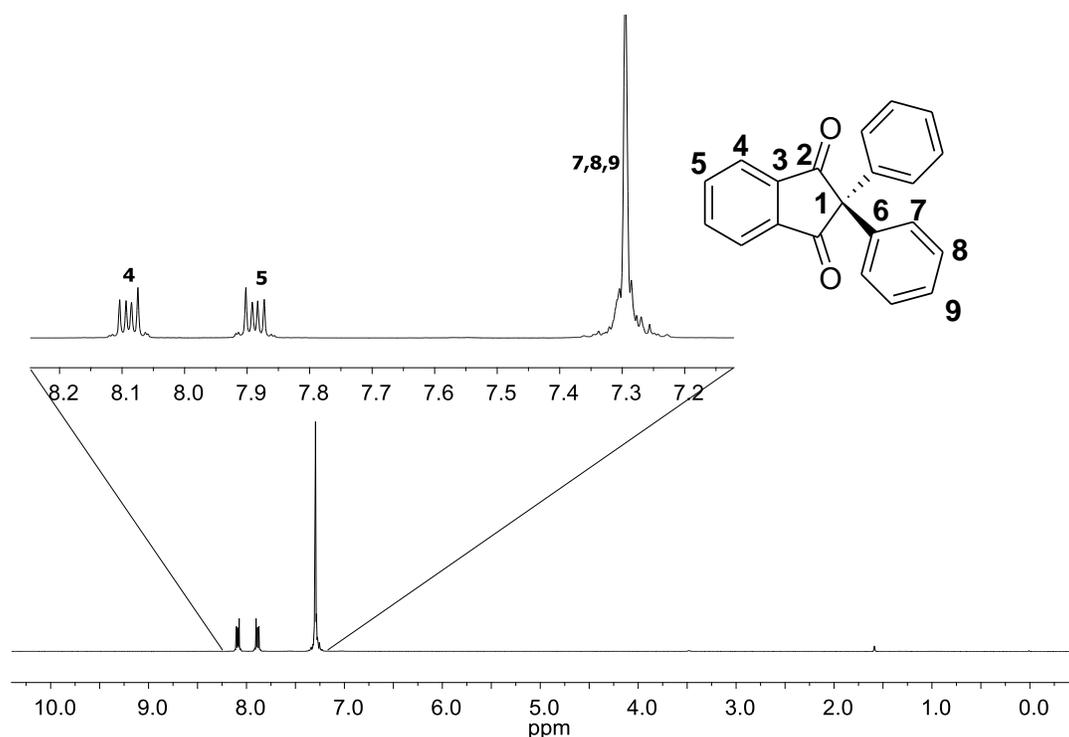


Figura 41. Espectro de ^1H RMN del modelo 1 en CDCl_3 .

En el espectro de protón, las señales para los protones del sistema a, b de la ninhidrina presentan una multiplicidad de ddd. El singulete observado es de los protones aromáticos, si bien son diferentes, sus desplazamientos químicos están en la misma región, es decir, aunque el sistema contiene 3 tipos de protones sólo se observara una señal.

5.1.2. Modelo 2

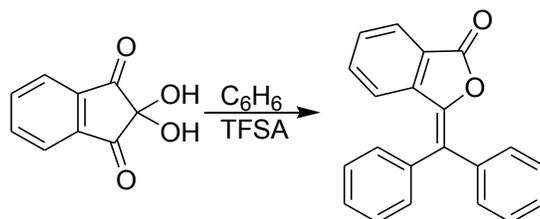


Figura 42. Reacción de ninhidrina con benceno en ácido triflico.

Para el segundo modelo se intentó realizar el procedimiento reportado a menor tiempo, sin embargo, por un análisis rápido de espectroscopia infrarroja se podía observar que sólo se obtenía el modelo 1, aun usando sólo ácido triflico se observaba la presencia del modelo 1, cuando se aumentó el tiempo de reacción se observó la aparición de una señal más en el espectro de infrarrojo a mayor número de onda. Finalmente se corroboró que para obtener la segunda estructura se necesitaban 8 horas de reacción.

Estos resultados indican que para obtener la segunda estructura no sólo es necesario aumentar el nivel de acidez, sino que también es necesario dejar un tiempo de reacción mayor, esto se puede explicar por el mecanismo de reacción propuesto, el cual se explicara más adelante.

Se puede observar una banda característica en 1760 cm^{-1} correspondiente a una vibración de C=O, a su vez se observan varias bandas en la región de 1400 a 1600 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones C-H de dobles enlaces. Las bandas presentes en la zona de 3000 cm^{-1} también son de vibraciones C-H de dobles enlaces.

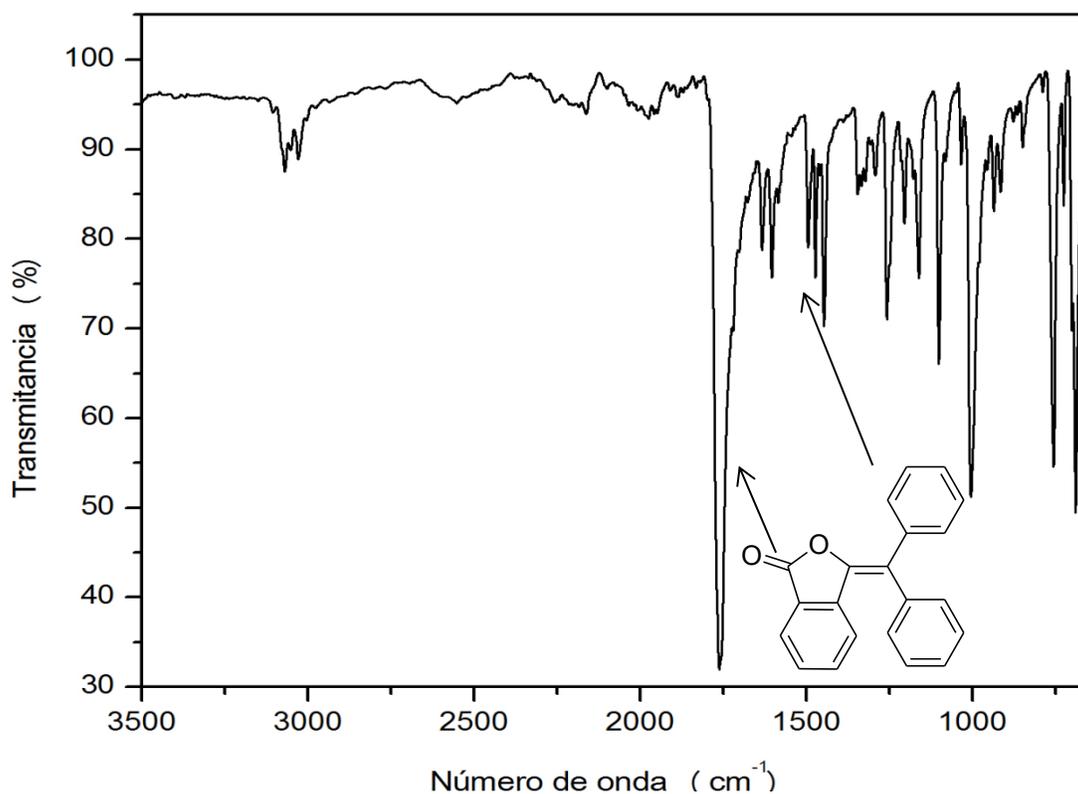


Figura 43. Espectro de infrarrojo del modelo 2.

En el caso de los espectros de RMN tanto de ^1H y ^{13}C , son más complicados debido a que esta molécula no es simétrica en las señales de los protones aromáticos, donde todos son diferentes pero presentan desplazamientos químicos similares, lo cual hace que las señales se traslapen en las mismas zonas y no permitan la identificación de las mismas. Debido a que la mayor parte de señales de protones eran poco diferenciables, se realizaron experimentos de dos dimensiones de RMN para poder discernir tanto en los protones presente como para poder asignar las señales de ^{13}C de forma adecuada.

Un experimento que ayuda en gran medida es HMQC, este experimento nos da la correlación entre señales de ^1H y ^{13}C a un enlace de distancia, es un método de detección indirecta, como se puede ver a continuación, los 10 protones de la molécula son distinguibles, lo cual permitió la asignación de cada carbono

con sus protones, aunque estos aparecen con desplazamientos químicos muy similares.

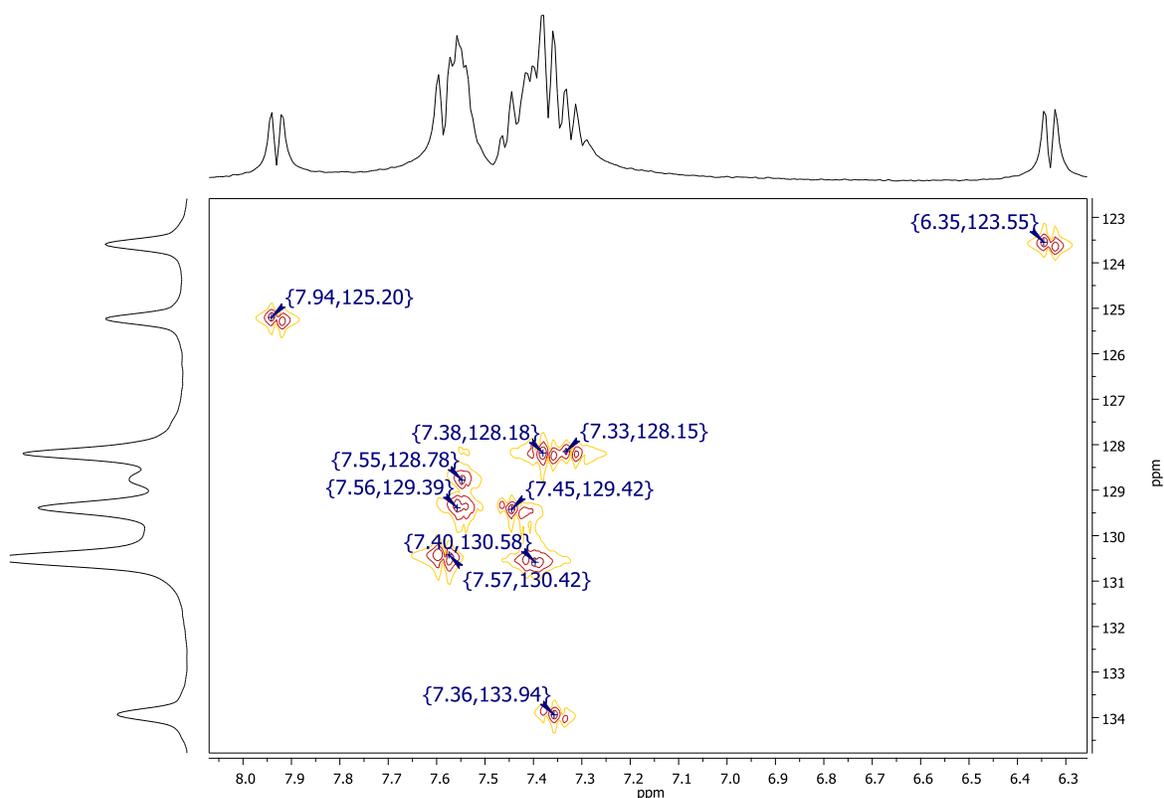


Figura 44. Espectro HMQC del modelo 2 en CDCl_3 .

Se puede observar que hay cinco tipos de protones en la misma zona, es decir, aparecen en un rango de 7.2 a 7.5 ppm, lo cual no permite su clara asignación en el espectro de protón, pero permite identificar a qué tipo de carbono pertenece cada protón.

Una vez identificado cada tipo de protón, se utilizó un experimento COSY, para determinar la relación entre protones y de esta manera ver que protones pertenecían a cada anillo aromático, tomando como referencia el protón más desplazado a campo bajo debido a la influencia del grupo carbonilo presente en la molécula.

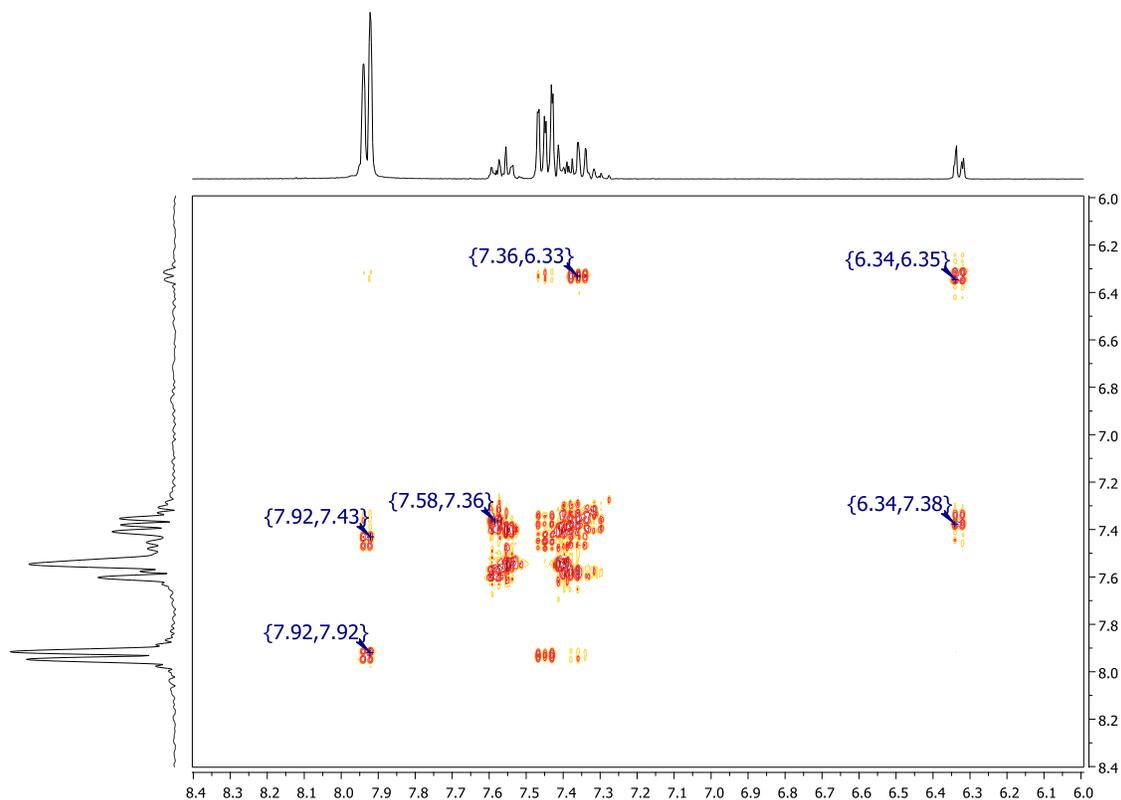


Figura 45. Espectro COSY del modelo 2 en CDCl_3 .

El experimento COSY permitió ver los protones pertenecientes cada uno de los tres sistemas aromáticos presentes en el compuesto, sin embargo no fue suficiente para poder asignar cada carbono debido a la existencia de seis carbonos cuaternarios.

Se realizaron otros experimentos de resonancia magnética nuclear, para corroborar las asignaciones, el experimento NOESY aportó la información necesaria para asignar el anillo aromático que interacciona con el protón del anillo menos desplazado del anillo aromático de la ninhidrina. Otro experimento realizado para asignar los carbonos cuaternarios de cada sistema fue HMBC, el cual nos aporta información de interacciones heteronucleares a tres o hasta cinco enlaces de distancia.

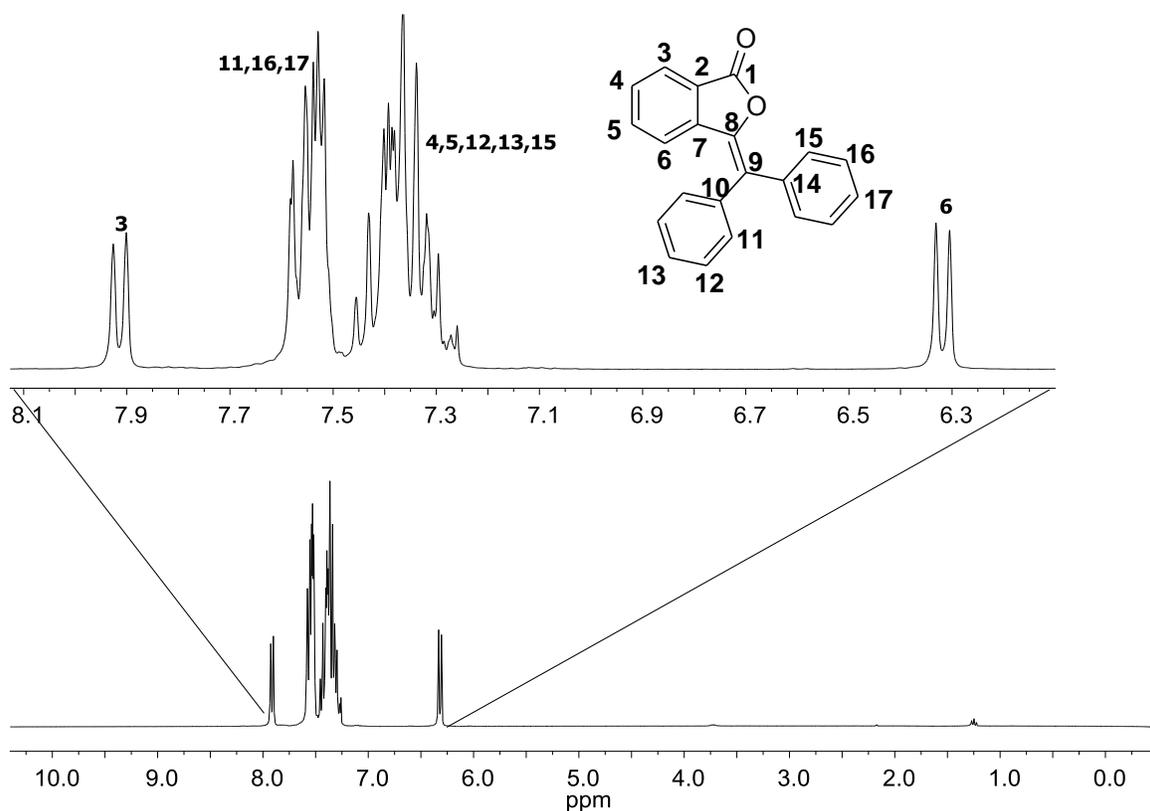


Figura 46. Espectro de ^1H RMN del modelo 2 en CDCl_3 .

El espectro de ^1H RMN muestra un doblete a 6.33 y otro a 7.93 ppm, estos corresponden a los protones de los carbonos 3 y 6 respectivamente. La diferencia de los desplazamientos químicos se debe a la fuerte interacción de estos protones con el grupo lactona y la doble ligadura presente en la molécula.

Se pueden observar dos grupos de señales los cuales contienen a más de un tipo de protón, con los experimentos antes mencionados se pudo asignar de forma específica el desplazamiento químico de cada protón, sin embargo, estos son muy parecidos y en el espectro de protón no pueden ser diferenciados ya que se traslapan, por ello sólo se indica los protones que están presentes en dichos multipletes. El espectro de ^{13}C fue más sencillo de asignar con los experimentos de dos dimensiones, a continuación se muestra el espectro correspondiente.

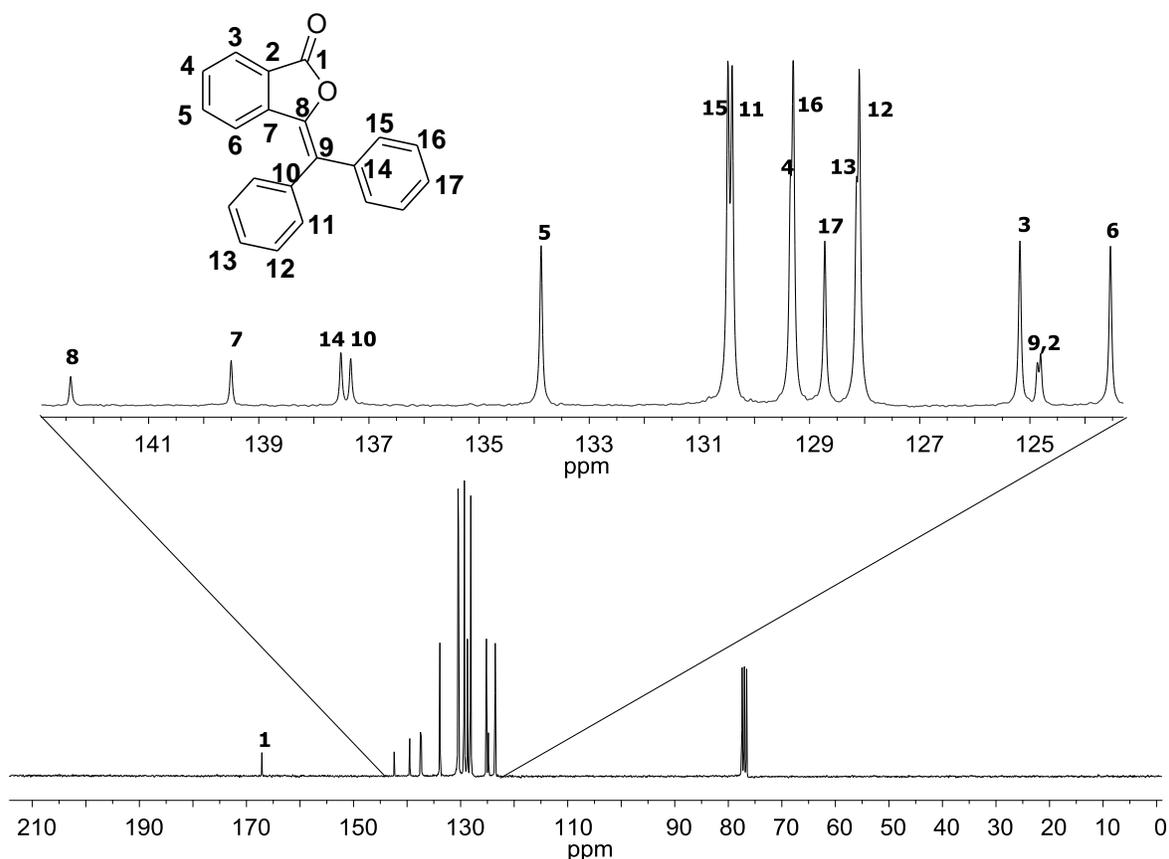


Figura 47. Espectro de ^{13}C RMN del modelo 2 en CDCl_3 .

La presencia de tres sistemas aromáticos y 6 carbonos cuaternarios dificultó la asignación de las señales, sin embargo, con todos los experimentos realizados se pudo confirmar la estructura reportada. Los carbonos con las señales más intensas corresponden a los carbonos aromáticos simétricos, el carbono con mayor influencia del oxígeno de la lactona es el carbono 8, el cuál aparece en 142 ppm, mientras que el carbonilo aparece en aproximadamente 170 ppm.

5.2. Síntesis de polímero 1A

En la síntesis de este polímero se realizaron pruebas con diferentes ácidos como catalizador. Las pruebas realizadas fueron utilizando ácidos de menor a mayor acidez, como resultado de estas pruebas se escogió al MSA como catalizador de esta reacción.

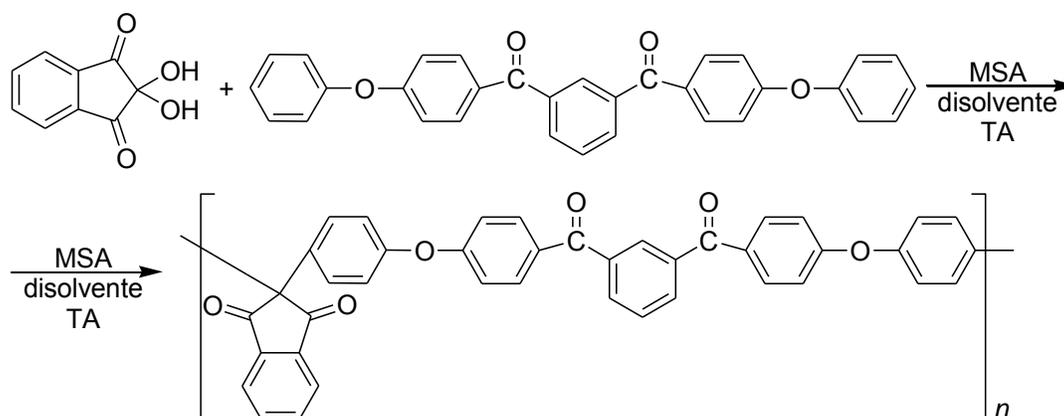


Figura 48. Polihidroxiálquilación de ninhidrina con FFM.

El orden de reacción de los monómeros no afectó la reacción por lo que al ser un monómero poco denso se prefirió poner en primer lugar al FFM y después a la ninhidrina tamizada. El disolvente utilizado fue en principio CH_2Cl_2 (la mezcla no es completamente homogénea, se observó presencia de monómeros sin disolver), finalmente se adicionaba el catalizador y pasaba de una mezcla traslúcida a una disolución café amarillenta (al principio aparecieron partículas que se fueron disolviendo durante los primeros 20 minutos de reacción).

Tabla 5. Reacciones de FFM con ninhidrina en distintas condiciones.

Clave	disolvente	Mol MSA/ vol mL	Mol MSA /mol N	tiempo hrs	Rend %	η_{inh}	Observación
1A01	CH_2Cl_2 / 0.5mL	0.0385/ 2.5	25.56	5	99.45	0.3	Polímero
1A02	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ / 0.5mL	0.0385/ 2.5	25.56	7.5	96.30	0.2	Polímero
1A03	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ / 0.2mL	0.0431/ 2.8	28.63	24	94.12	0.31	Oligómero
1A04	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ / 0.5mL	0.0385/ 2.5	25.56	15	98.80	0.39	Polímero

Todas las reacciones se llevaron a cabo con el mismo orden de adición; FFM, ninhidrina, disolvente y el catalizador en última instancia con una concentración 0.5 M de los monómeros a temperatura ambiente.

Las primeras reacciones con CH_2Cl_2 eran rápidas pero al terminar en poco tiempo, no se alcanzaban valores altos de viscosidad (1A02 era oligómero, no se formaron fibras, se obtuvo una suspensión), para mejorar esto se propuso aumentar el tiempo de reacción, para esto se buscó un disolvente en el cuál el polímero fuera soluble, de esta manera se permitía que los fragmentos de polímero en disolución siguieran reaccionando para formar cadenas más largas lo cual aumento el tiempo de reacción y la viscosidad. Se realizaron pruebas de solubilidad y se encontró como disolvente alternativo $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, por lo que se utilizó en las pruebas siguientes.

Las reacciones con tetracloroetano, permitieron un mayor tiempo de reacción, sin embargo, un tiempo muy largo de reacción no dio una viscosidad alta. Confirma que un mayor tiempo de reacción permite mayor interacción entre reactivos y aumenta la reacción entre estos para la formación de polímero. El espectro de infrarrojo muestra bandas en la zona de carbonilos, análogas al del modelo 1, con esto se propuso que sólo se obtuvo un polímero con la primera estructura, posteriormente se confirmó la estructura con otras técnicas como RMN.

En el espectro de infrarrojo Figura 49, se pudieron observar bandas características del monómero utilizado, por ejemplo, en la zona de 1400 a 1600 cm^{-1} se observaron varias bandas propias de vibraciones de C-H de dobles enlaces, y estas se confirmaron con las bandas en la zona 3000 cm^{-1} . En la zona de 1200 cm^{-1} apareció la banda más amplia, la cual corresponde a una vibración C-O que presenta el grupo éter. El sistema presentaba dos tipos de carbonilos propios de la estructura, sin embargo al comparar estas con los modelos, se pudo discernir que se trataba de un polímero con la estructura tipo dicetona que la ninhidrina forma en sus reacciones con compuestos aromáticos. Basados en los modelos y conociendo la estructura del polímero deberían aparecer tres bandas de carbonilo, sin embargo suponemos que la banda de mayor intensidad contiene a dos bandas de carbonilo, es decir, se superponen por lo que sólo aparecen dos bandas.

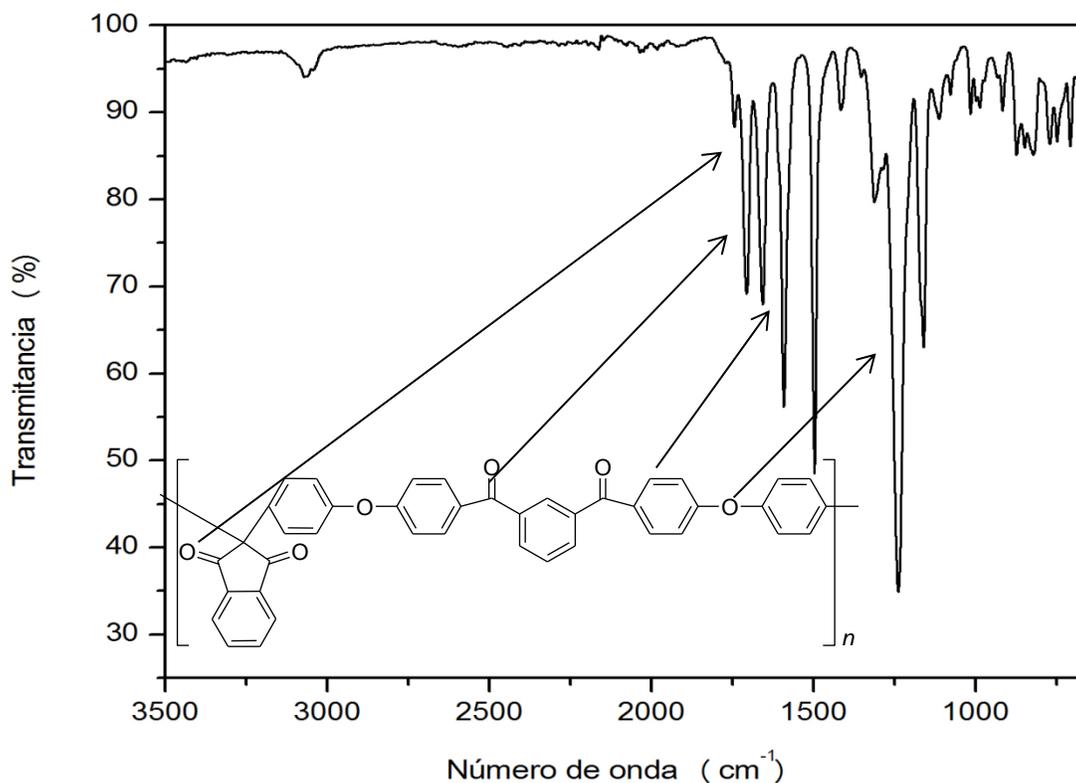


Figura 49. Espectro de infrarrojo del polímero **1A**.

Los espectros de resonancia magnética nuclear que se obtuvieron son muy claros y la claridad de las señales indica que se trata de un polímero muy regular (figuras 52 y 53).

El espectro de protón (figura 52) se pueden observar con las señales de algunos protones se traslapan con otros, esto dificultó la asignación de señales, se realizaron experimentos de dos dimensiones de RMN para poder asignar con precisión cada protón y carbono. Con un experimento HMQC (Figura 50) se determinó la interacción a un enlace de distancia, y así se asignó cada protón con su carbono. El experimento COSY (Figura 51) ayudó a ver la interacción de los protones a 3 enlaces de distancia con otros protones, y con ayuda de los experimentos HMBC, la interacción de estos protones con carbonos cuaternarios a 3 enlaces de distancia.

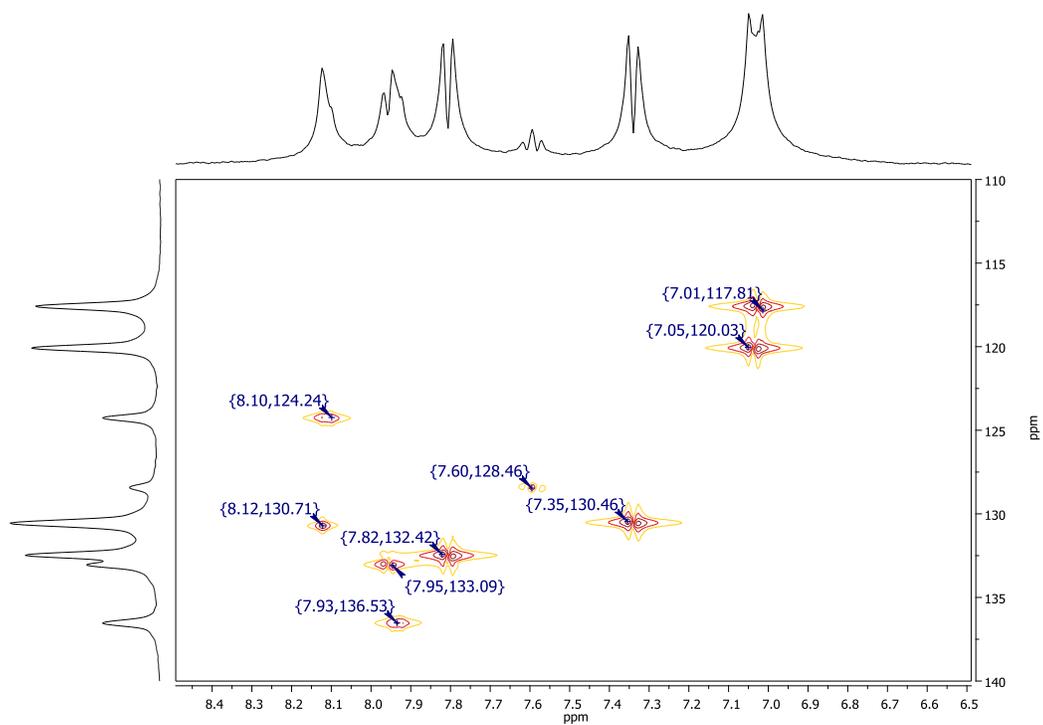


Figura 50. Espectro HMBC del polímero **1A** en CDCl₃.

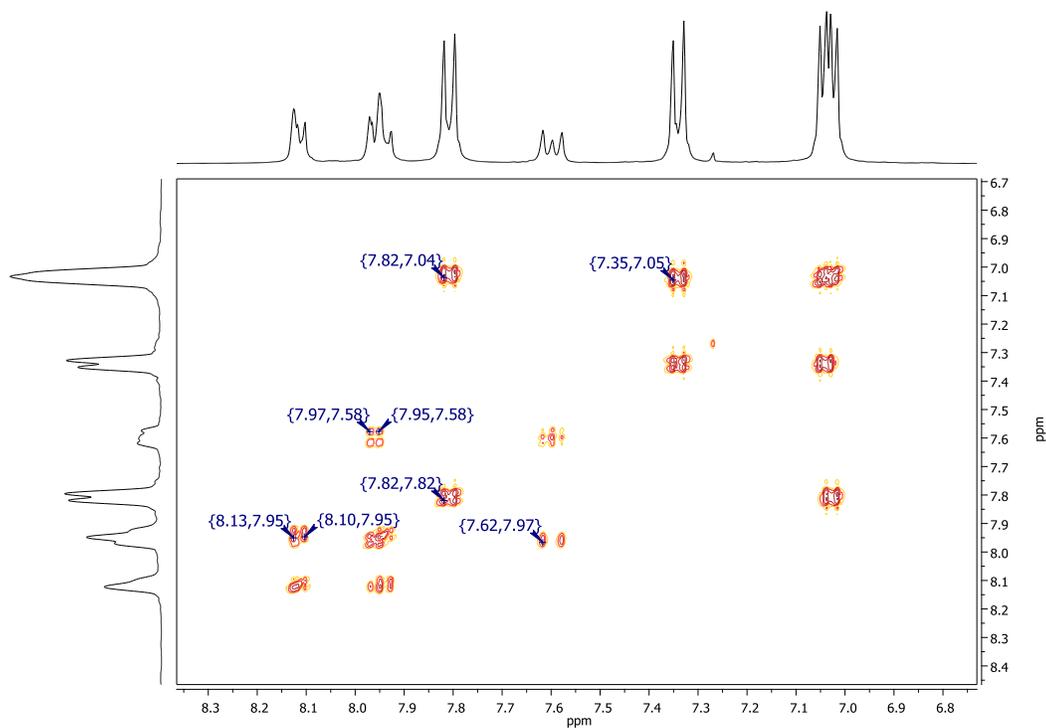


Figura 51. Espectro COSY del polímero **1A** en CDCl₃.

Con los resultados obtenidos se realizó la siguiente asignación; en 7.0 ppm un aparente cuarteto, pertenece a dos dobletes con desplazamiento químico similar, se pueden observar de la misma manera la presencia de dos dobletes bien definidos, un único triplete perteneciente a un protón del anillo aromático central del monómero FFM y finalmente la presencia de dos multipletes pertenecientes a dos protones cada uno.

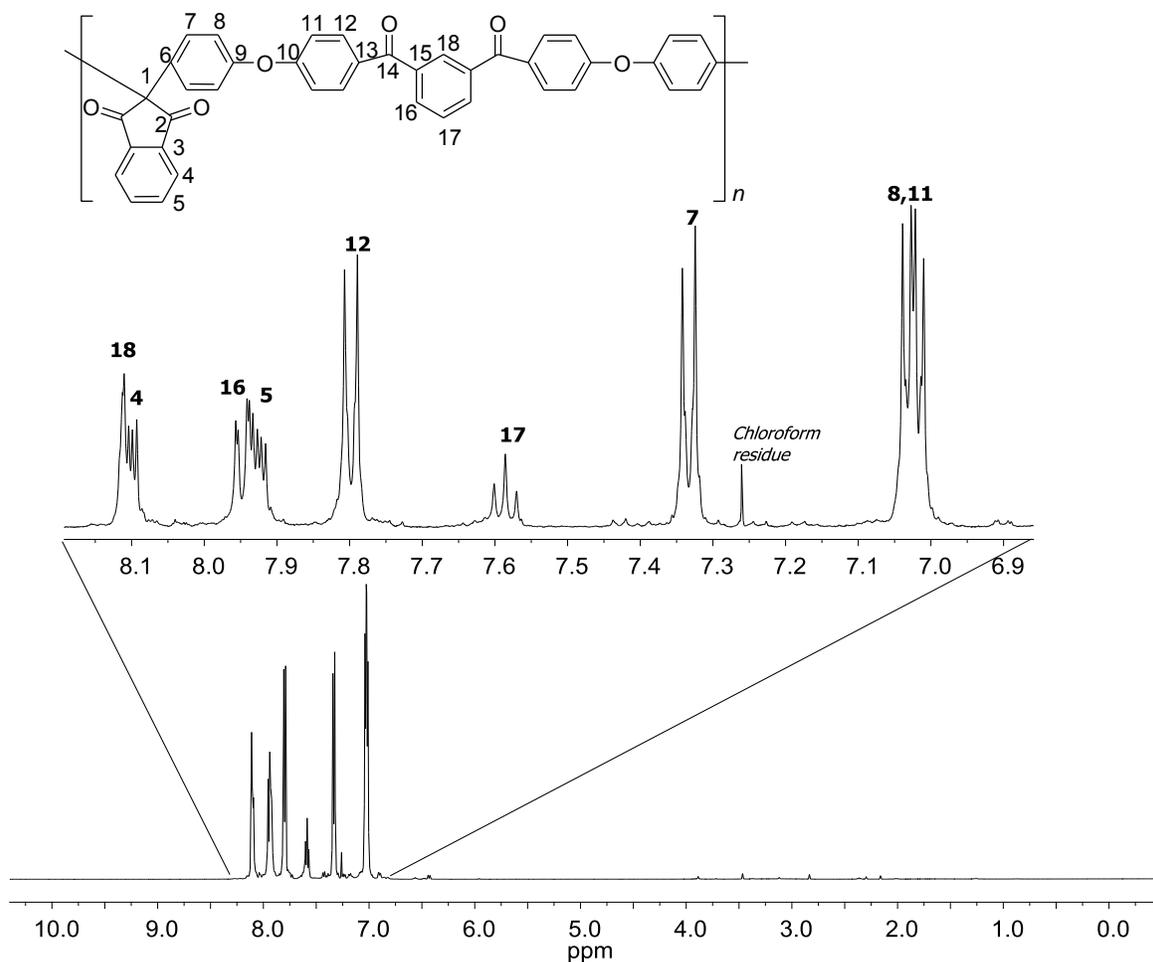


Figura 52. Espectro de ^1H RMN del polímero **1A** en CDCl_3 .

El espectro de carbono fue asignado con mayor facilidad con la ayuda de los experimentos antes mencionados en la siguiente figura se muestra el espectro obtenido.

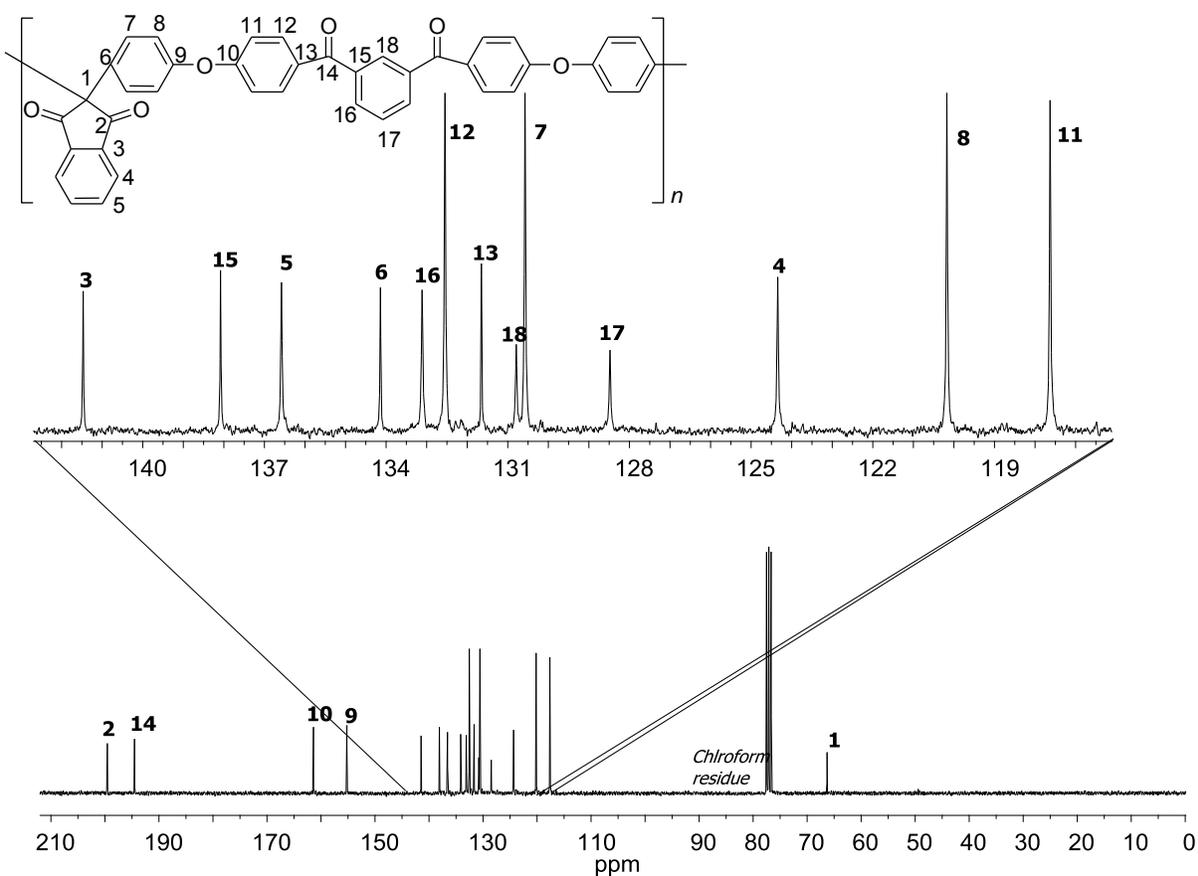


Figura 53. Espectro de ^{13}C RMN del polímero **1A** en CDCl_3 .

Como se puede observar en ambos espectros, tanto de protón como ^{13}C , la claridad indica una alta regularidad en el polímero. Los carbonos con menor intensidad corresponden a los carbonos cuaternarios y los carbonos menos abundantes, mientras que las señales de mayor intensidad muestran a los carbonos simétricos de la estructura con mayor abundancia.

5.3. Síntesis de polímero 1B

La síntesis de estos polímeros se llevó a cabo en varias etapas, pues se tuvieron que encontrar las condiciones óptimas de reacción de cada síntesis.

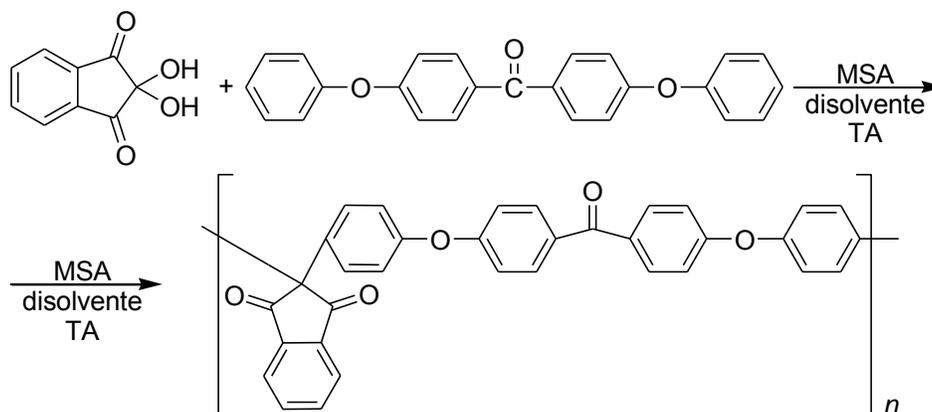


Figura 54. Reacción de polihidroxiálquilación de ninhidrina con DFB.

La síntesis con 4,4'-difenoxibenzofenona se realizó con múltiples pruebas para determinar en primer lugar el catalizador adecuado y posteriormente la cantidad necesaria del mismo.

Tabla 6. Reacciones realizadas con DFB y ninhidrina.

Clave	[M]	Ácido mL	Segundo catalizador mol/mL	Mol MSA /mol N	Tiempo hrs	Rend %	observación	η_{inh}
1B01* ,**	0.50	0.5/ TFA	0.0113 TFSA/ 1mL	7.53	3	99.00	Polímero	0.21
1B02**	0.65	0.0	0.0463/ 3.0mL MSA	69.78	3	97.53	Polímero	0.23
1B03* ,***	0.60	0.0	0.0355/ 2.3mL MSA	53.47	24	96.72	Polímero	0.87
1B04***	0.60	1.0/ DCA	0.0355/ 2.3mL MSA	53.47	24	97.53	Polímero	0.53
1B05***	0.55	0.0	0.0463/ 3.0mL MSA	98.00	5	98.38	Pol/gel	1.2
1B06***	0.55	3.0/ DCA	-		24		No reacciona	

*se utilizó 1 mL de CH_2Cl_2 . Todas las reacciones fueron a temperatura ambiente.

orden de adición N, DFB, D, C. * orden de adición DFB, N, D, C.

La primera reacción donde se utilizó una mezcla de ácidos como catalizador (TFSA y TFA), en el matraz de reacción se observan partículas sin disolver, la disolución presenta una coloración café oscura, al pasar las tres horas se obtuvo un polímero en fibras, sin embargo estas eran muy quebradizas. Esta reacción como las demás se llevó a cabo con una relación estequiométrica 1:1, la reacción se terminó en metanol. El producto obtenido se lavó en metanol caliente, se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo y se reprecipitó disolviéndolo en NMP al 10% m/v, al medir la viscosidad de este, se obtuvo un valor de 0.21 lo cual podía ser mejorado.

Para poder aumentar la viscosidad inherente y obtener fibras menos quebradizas se propuso aumentar el tiempo de reacción (debido a un aumento de peso molecular), para permitir mayor interacción entre las cadenas poliméricas, sin embargo al ser el TFSA tan reactivo, se propuso cambiar de catalizador, por lo que se realizaron las pruebas con ácido trifluoro acético y MSA. Un factor importante es el orden de adición ya que la DFB es poco denso, se adiciona en primera instancia por maniobrabilidad durante la preparación de la reacción, posteriormente se adiciono la ninhidrina. En las pruebas realizadas se observó que para evitar la presencia de grumos de compuesto era mejor trabajar con la ninhidrina tamizada.

La reacción con 2.3 mL de MSA y sólo diclorometano como disolvente, sin ningún otro ácido da un polímero en fibra color crema. Si bien la reacción con sólo MSA en el medio, es más rápida y presenta una mayor viscosidad, también forma gel de forma más rápida, lo cual hace dicha reacción menos manejable, además el usar disolvente hace menor el gasto de catalizador, es decir, se reduce el costo de la reacción.

Los productos obtenidos presentan diferencias en la viscosidad, sin embargo, los rendimientos en general son muy altos, en la tabla 6 se presentan los resultados generales de estas reacciones.

Como se puede observar el espectro de infrarrojo (Figura 55) muestra que el grupo funcional carbonílico es de tipo cetona de acuerdo a los modelos, y no se observa presencia de un grupo carbonilo perteneciente a una izobenzofuranona. Esto fue corroborado con espectroscopia de ^1H y ^{13}C RMN.

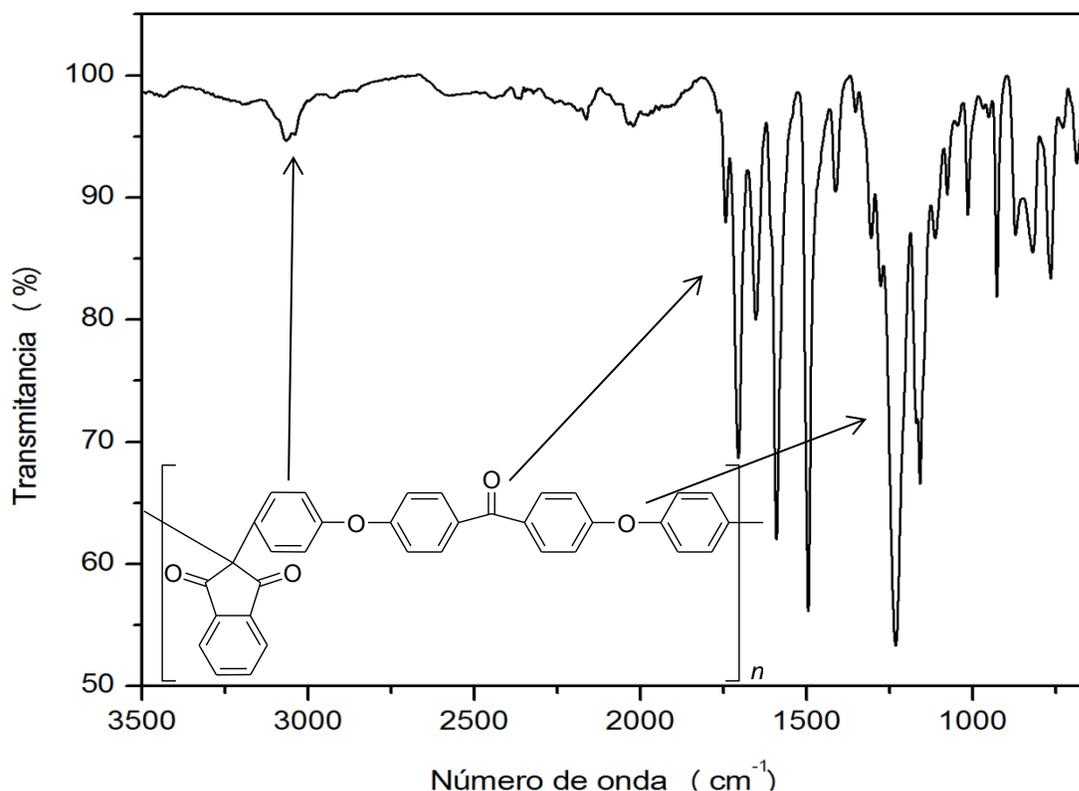


Figura 55. Espectro de infrarrojo del polímero **1B**.

El espectro de infrarrojo muestra claramente la señal de carbonilo tipo cetona, por otro lado, la señal de cetona unida a los anillos aromáticos de la DFB se traslapa con la de la ninhidrina, por lo que no se ven tres señales de carbonilo. En la región de 1400 cm^{-1} se observa una banda de gran intensidad, esta banda pertenece a la vibración C-O de los enlaces de éter que presenta el polímero.

Para confirmar la asignación propuesta se realizaron experimentos de dos dimensiones de RMN, lo cual ayudo a asignar de manera adecuada cada señal

de ^1H y ^{13}C , el primer experimento realizado es un HMQC, el cual correlaciona ^1H y ^{13}C a un enlace de distancia.

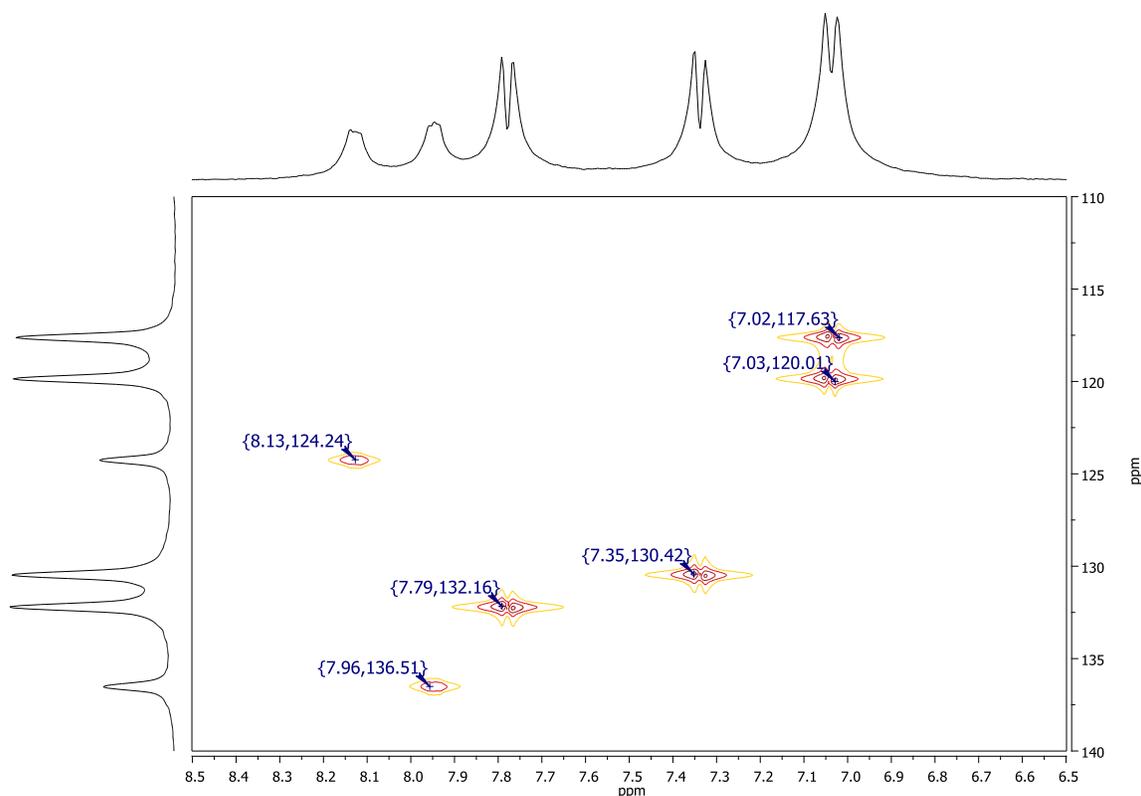


Figura 56. Espectro HMQC del polímero **1B** en CDCl_3 .

Como se puede observar en el espectro, cada señal de protón es correlacionada con una de carbono, con lo que se confirma a su vez que el aparente cuarteto a menores ppm en el experimento de ^1H son dos señales que presentan desplazamientos químicos muy similares y se traslapan.

Se realizó un experimento COSY para corroborar la interacción de cada protón con otros protones de su mismo sistema, las señales en aproximadamente 7.04 ppm se correlacionan con los siguientes dobletes, si bien son muy similares, se puede que cada doblete, sólo correlaciona con una parte de la señal antes mencionada.

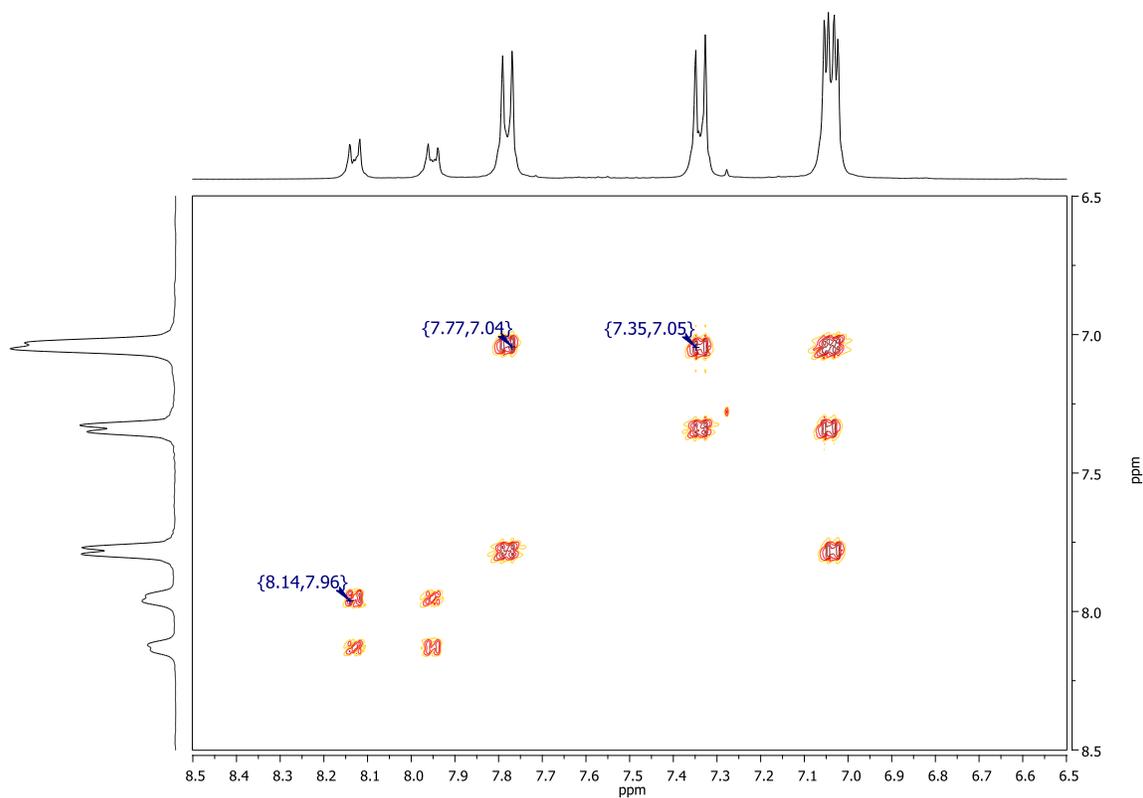


Figura 57. Espectro COSY del polímero **1B** en CDCl_3 .

Con los experimentos anteriores se pudo realizar la asignación de señales, pero para confirmarlo se realizaron otros experimentos como el NOESY y HMBC, los cuales se ilustran en el apéndice correspondiente.

Los espectros de ^1H y ^{13}C de RMN son muy claros lo cual indica la alta linealidad y regularidad del polímero. En el espectro de ^1H RMN se observa con claridad una señal con multiplicidad “ddd” en 8.03 ppm perteneciente al sistema “ab” de la ninhidrina.

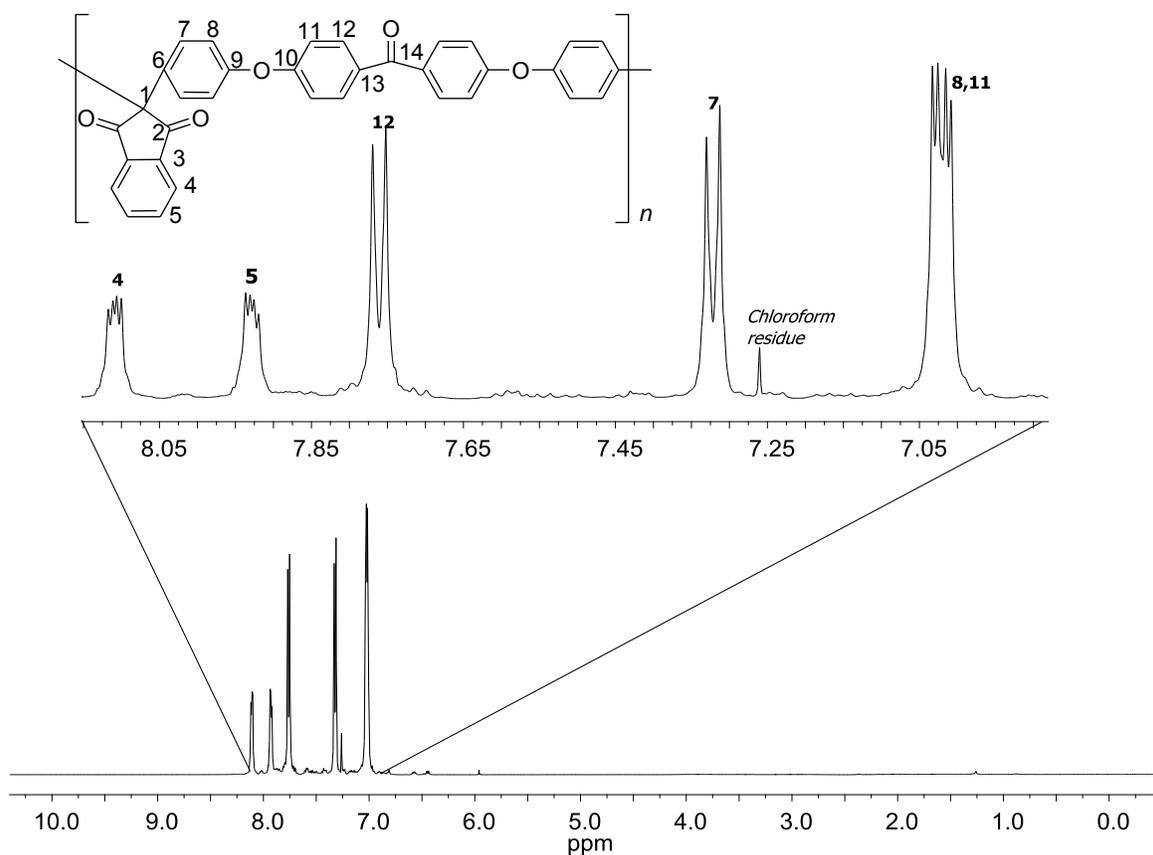


Figura 58. Espectro de ^1H RMN del polímero **1B** en CDCl_3 .

El espectro de carbono, es similar al del polímero **1A** por lo que esto facilitó su asignación, a su vez son espectros muy regulares.

Se pueden observar los 14 carbonos de la estructura polimérica, dos carbonos de carbonillo, dos carbonos unidos a una base de oxígeno del éter presente en la molécula, todos los carbonos aromáticos y el único carbono alifático presente en la molécula, cada uno fue asignado y son observables con claridad y bien definidos.

En la figura 59 se muestra el espectro obtenido de C^{13} , también se puede ver la similitud que tiene con el polímero **1A** (figura 53).

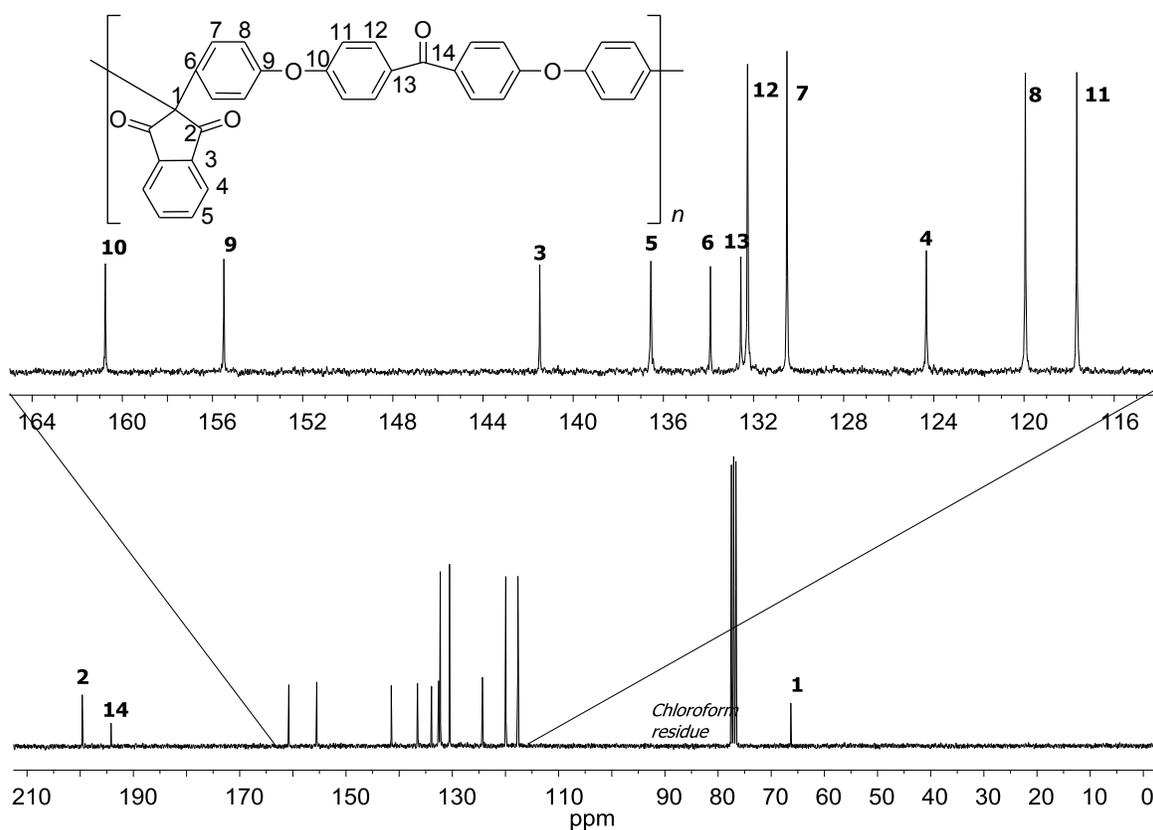


Figura 59. Espectro de ^{13}C RMN del polímero **1B** en CDCl_3 .

Se observan dos señales de carbonos tipo carbonilos después de 180 ppm, las señales se definen de forma clara, no aparece ruido u otras señales que indiquen la presencia de monómero remanente o algún otro compuesto, las señales con mayor intensidad corresponden a los carbonos con mayor abundancia.

5.4. Síntesis de **1C**

La síntesis de este polímero presenta diversas diferencias comparado con las reacciones anteriores. Se realizaron múltiples pruebas con *p*-terfenilo, se realizaron pruebas con MSA y al no obtener resultados se realizaron pruebas con TFSA como catalizador.

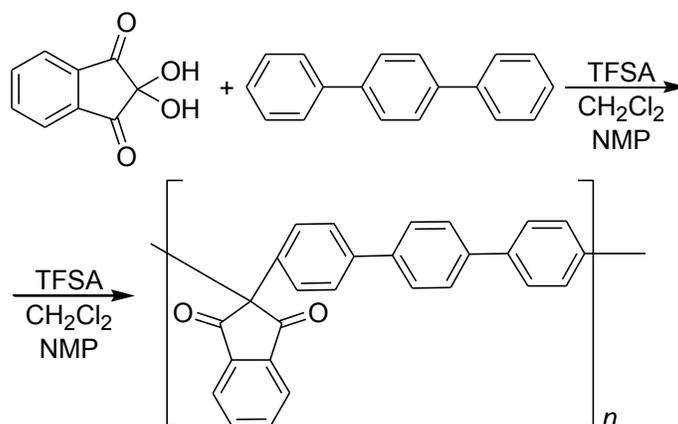


Figura 60. Reacción de polihidroalquilación de ninhidrina con *p*TP.

En la siguiente tabla se muestran las condiciones de reacción de las pruebas realizadas.

Tabla 7. Condiciones de la reacciones de *p*-terfenilo con ninhidrina.

Clave	[M]	CH ₂ Cl ₂ mL	mmolC /vol	molN/ molC	Tiempo (min)	Rend %	η_{inh}	Observación
1C01	0.5	2.0	11.3/ 1.0mL	7.5	5	80.49	--	Gel
1C02	0.5	2.5	5.7/ 0.5mL	3.8	10	73.87	--	Gel
1C03	0.5	2.65	4.0/ 0.35mL	2.6	20	98.73	0.68	Polímero
1C04	0.5	2.6	4.5/ 0.4mL	3.0	20	93.72	0.46	Polímero
1C05	0.4	2.6	4.5 /0.4mL	3.8	5	82.41	--	Gel
1C06	0.5	3.0	3.4 /0.3mL	2.3	12	72.44	0.36	Polímero
1C07*	0.5	2.7	3.4/0.3 mL	2.3	120	95.51	0.66	Polímero
1C08**	0.5	2.7	3.4/0.3 mL	2.3	90	98.42	0.57	Polímero

El orden de adición fue N, pTF, D, C a temperatura ambiente con excepción de *orden de adición: pTF, N, D, C a 0° C 1hr. ** Orden de adición pTF, N, D, NMP, C a 0° durante la adición del catalizador.

En las primeras reacciones se colocaban los monómeros en el matraz de reacción, se adicionaba el disolvente y finalmente el catalizador, la disolución se oscurecía de forma inmediata, cada reacción se realizó a temperatura ambiente, después de sólo unos minutos la viscosidad aumentaba de manera drástica. Como se puede observar la reacción es muy rápida, lo cual implica dificultad tanto en la forma de terminar la reacción como su maniobrabilidad, ya que un retraso implicaría el entrecruzamiento del polímero.

Lo anterior es resultado de una alta reactividad de los monómeros con el catalizador, para reducir la reactividad, en primer lugar podría haberse utilizado una cantidad menor de catalizador, sin embargo, una cantidad menor de catalizador no reaccionaba. Otra forma de reducir la reactividad y aumentar el tiempo de reacción fue disminuir la temperatura y agregar una gota de NMP, esto debido a que la NMP puede disolver el polímero formado y con ello mantener en disolución el polímero por un tiempo mayor.

Para disminuir la reactividad se colocó la reacción en un baño de hielo y posteriormente se dejó que el baño de hielo llegara a temperatura ambiente, también en otra prueba se mantuvo en baño de hielo por un tiempo mayor. La reacción que dio mejores resultados fue la prueba en la que se mantuvo el baño de hielo durante una hora, sin adición de NMP, la reacción en la cual se adiciono NMP pero sólo se dejó el baño de hielo en un comienzo, si bien aumenta el tiempo de reacción, no aumenta tanto y la viscosidad es menor que cuando sólo se mantiene el baño de hielo.

La reacción en la cual se mantuvo un baño de hielo durante una hora aumenta el tiempo de reacción, a su vez se obtuvo una viscosidad más alta que en las otras reacciones sin llegar a formar geles, el tiempo total de reacción es de dos horas, lo cual es un tiempo razonable.

La estructura del polímero se identificó con técnicas espectroscópicas de IR, donde se observaron un par de bandas de carbonilo como en el caso del modelo 1, es decir, se esperaba una estructura dicetonica, por otra parte se corroboró la estructura con RMN de ^1H y de ^{13}C .

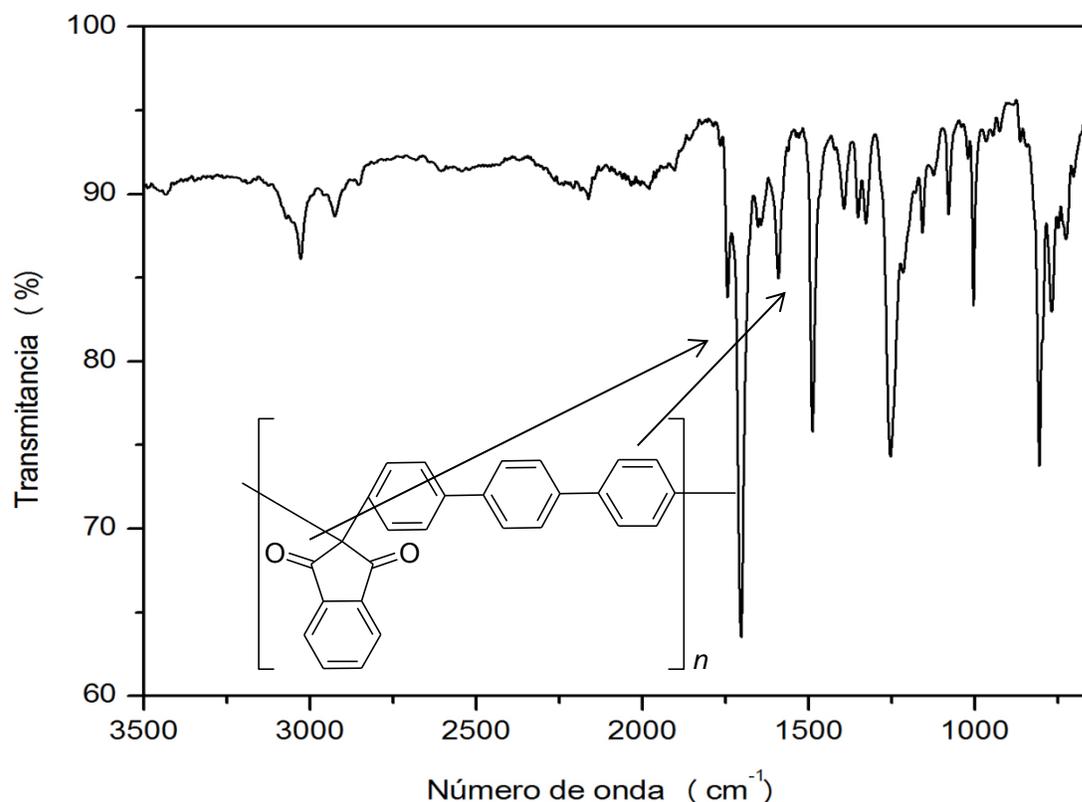


Figura 61. Espectro de infrarrojo del polímero **1C**.

En el espectro de infrarrojo del polímero se pueden observar bandas de carbonilo en la zona de 1700 cm^{-1} análogas al modelo 1, esto nos da un primer indicio del tipo de estructura obtenido, también se observan bandas en la zona de $1400\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a vibraciones C-H de dobles enlaces, que se confirman con la presencia de bandas en la zona de 3000 cm^{-1} .

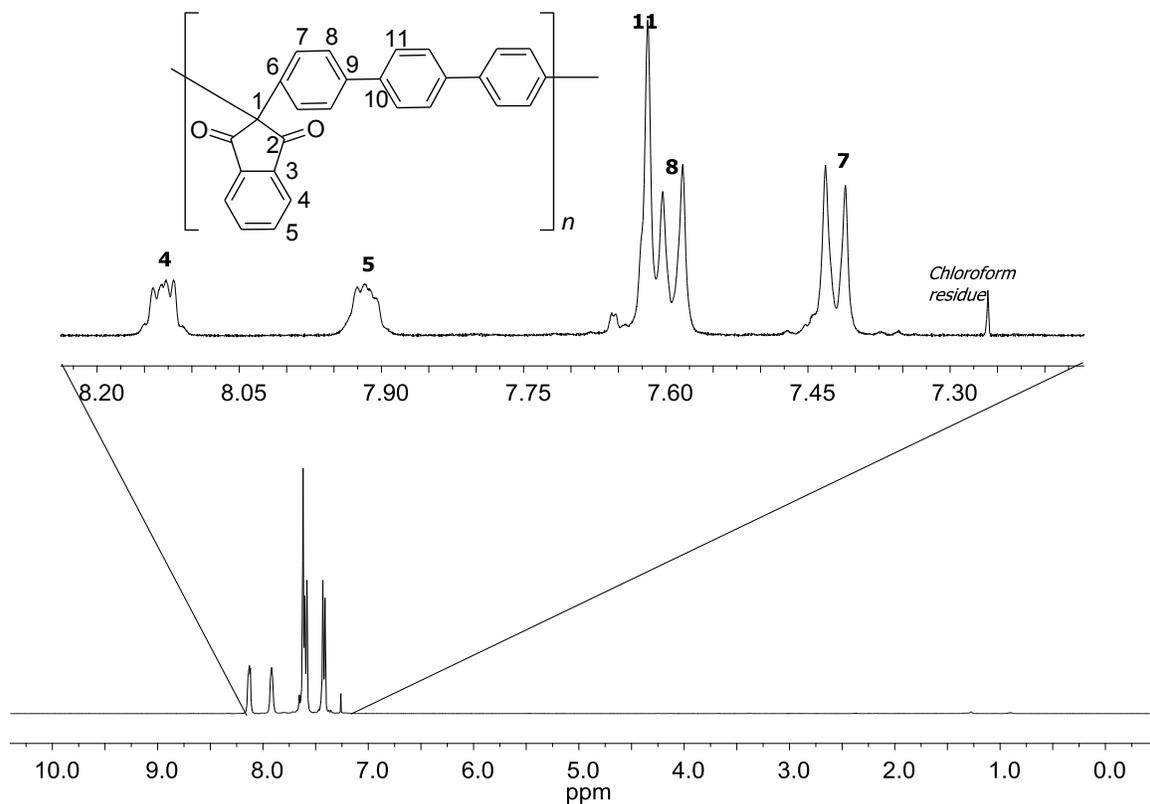


Figura 62. Espectro de ^1H RMN del polímero **1C** en CDCl_3 .

El espectro de ^1H RMN muestra 5 señales, es decir, 5 tipos de protones pertenecientes al polímero, primero se observa un par de señales en 8.05 ppm que en realidad son un ddd, del sistema a,b del anillo aromático de la ninhidrina, las otras señales son un par de dobletes y un singulete, estas tres señales pertenecen a los protones del *p*-terfenilo. En este caso no hubo necesidad de realizar experimentos de dos dimensiones de RMN ya que todas las señales eran claras y bien definidas unas de otras, la claridad de estas señales sugiere una alta regularidad del polímero.

El espectro de ^{13}C también es claro y fue asignado como se muestran en la siguiente figura.

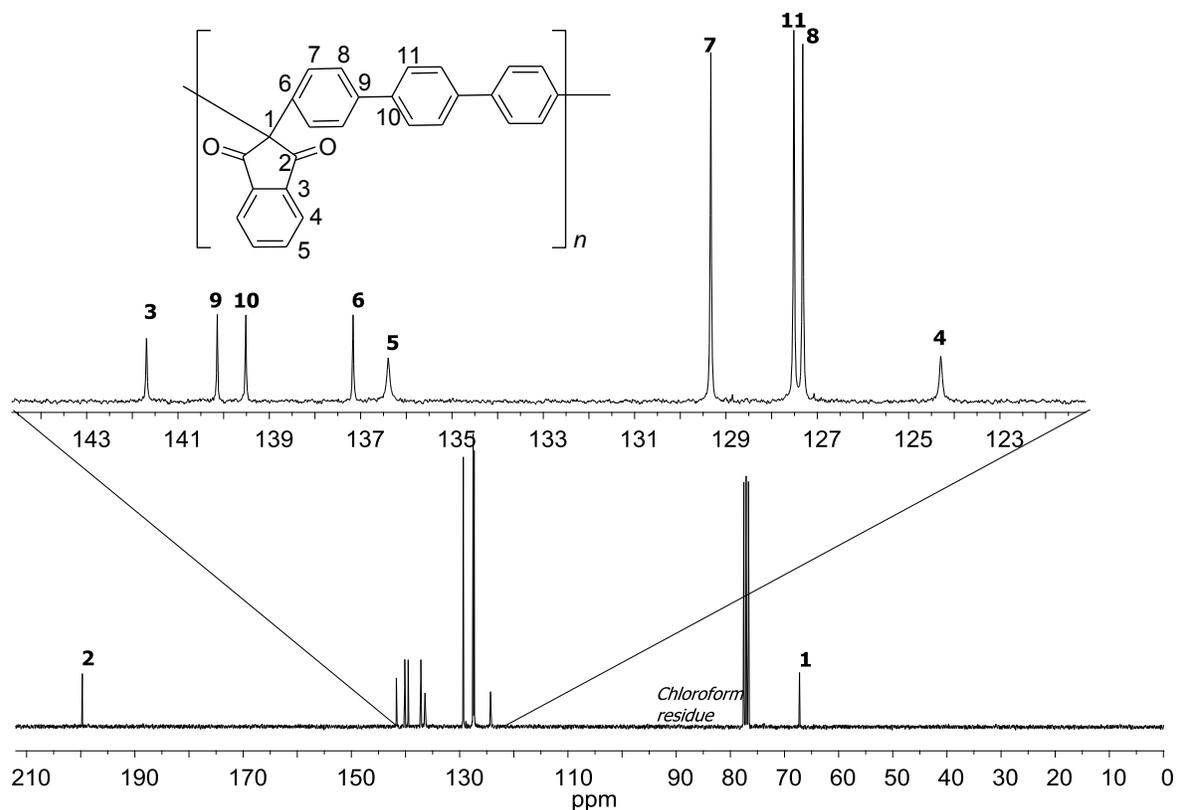


Figura 63. Espectro de ^{13}C RMN del polímero **1C** en CDCl_3 .

El espectro de ^{13}C muestra claramente los 11 tipos de carbonos presentes en el polímero, por otra parte no se observa ruido que indique monómeros remanentes o presencia de una segunda estructura. Los carbonos cuaternarios son los y los carbonos de la parte aromática de la ninhidrina son los de menor intensidad, mientras que los carbonos aromáticos del terfenilo son las señales más intensas debido a su abundancia.

5.5. Síntesis de polímero con bifenilo (1D) y (2D)

La síntesis de este compuesto presentó muchos detalles los cuales dieron resultados no esperados. En primer lugar se realizó la síntesis como en los casos anteriores, colocando lo monómeros en un matraz, después se adicionaba el disolvente y finalmente el catalizador, si bien se probó con MSA, se observó que

no había reacción, y sólo había reacción con TFSA. Las primeras reacciones no dieron productos de polimerización con excepción de una reacción que se mantuvo en agitación por 24 horas. Esta reacción dio fibras de color morado, después de varios días de lavado el color morado desapareció dejando un polímero con zonas de color amarillo y otras zonas de color rojo, esta variación de coloración se atribuye a residuos de TFSA complejado en el polímero, es decir, exceso de ácido presente en las cadenas poliméricas. Todas las reacciones se realizaron a temperatura ambiente.

Tabla 8. Reacciones de ninhidrina con bifenilo

Clave	[M]	Disolvente	mmolTFSA/ vol	Mol C/ mol de N	Tiempo Hrs	Observación
1D01	0.50	CH ₂ Cl ₂ / 1mL	22.6/ 2mL	15.1	5	Gel
1D02	0.50	CH ₂ Cl ₂ / 1.5mL	17.0/ 1.5 mL	11.3	24	Gel/fibras
1D03*	0.50	CH ₂ Cl ₂ / 1.5mL	17.0/ 1.5mL	11.3	4	Precipitado
1D04	0.65	CH ₂ Cl ₂ / 1.5mL	17.0/ 1.5mL	8.7	24	Precipitado

*El orden de adición fue N, B, D, C con excepción de esta prueba donde fue B, D, C, N/D.

Se observó que la reacción no era homogénea ya que se observó la presencia de precipitados en la disolución antes de terminar la reacción, por lo que se intentó mejorar esta propiedad cambiando de disolvente. Los disolventes utilizados fueron tetracloroetano simétrico y nitrobenzeno.

En una reacción en la que se cambió disolvente a tetracloroetano, se obtuvo en sólo 4 horas de reacción, un gel, que en espectroscopia de infrarrojo (figura 64), mostraba tres bandas de enlaces C=O en la zona de carbonilos, al comparar con los modelos, se pudo identificar la presencia de carbonilos de ambas estructuras, siendo la más dominante la del compuesto con estructura tipo indandiona.

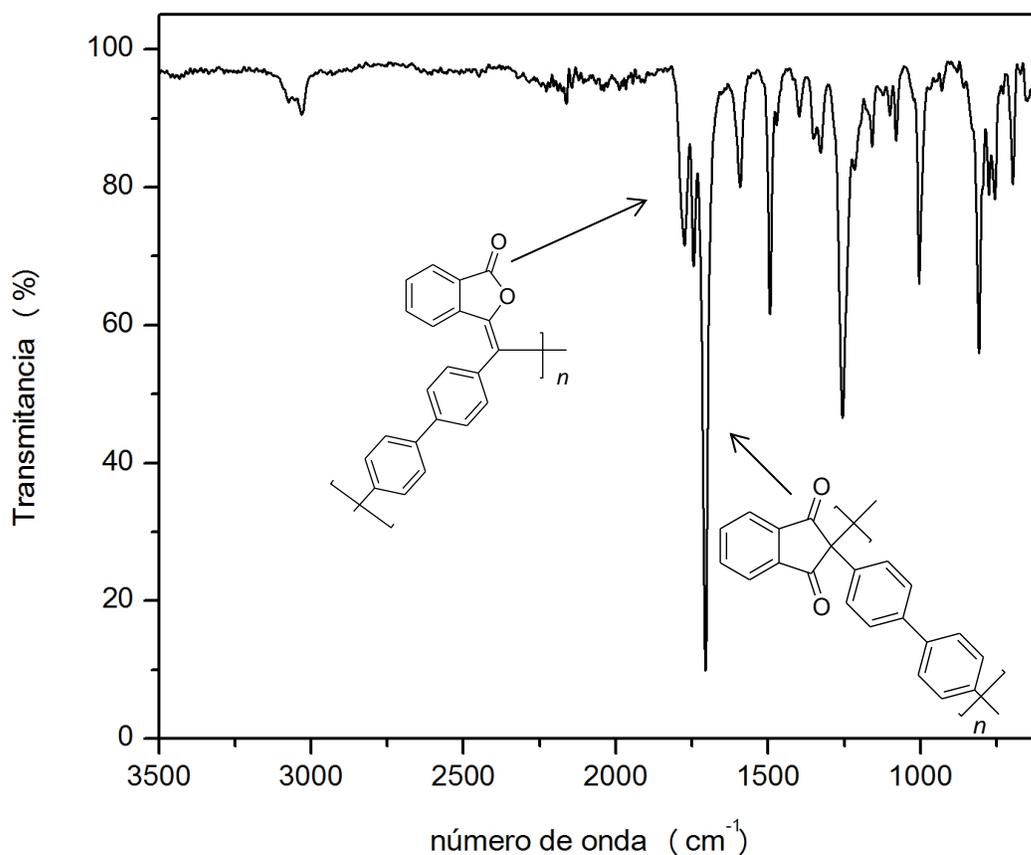


Figura 64. Espectro de infrarrojo de la reacción PRE38, donde se observan bandas que indican la presencia de ambas estructuras.

Una vez observado esto se realizaron varias pruebas para obtener polímeros con cada estructura. Las primeras pruebas fueron utilizando tetracloroetano como disolvente, se dejó reaccionar por 3 y 5 horas, pero con una cantidad menor de catalizador con respecto a la primera reacción con este disolvente, sin embargo sólo se obtuvo un producto sólido, el cual después de ser lavado presentaba un color amarillo y según la espectroscopia infrarroja sólo presentaba bandas de carbonilo pertenecientes a la estructura tipo indandiona.

Estos resultados sugirieron que para obtener la segunda estructura era necesaria una cantidad más alta de catalizador, además de que en todas las pruebas se presentaban aglomeraciones del compuesto al terminar la reacción,

esto sugirió que al momento de adicionar el catalizador, se formaron zonas de alta concentración de ácido lo que promovía la aglomeración a pesar de estar bajo agitación vigorosa.

Tabla 9. Reacciones de ninhidrina y bifenilo en $C_2H_2Cl_4$ y $C_6H_5NO_2$

Clave	[M]	Disolvente	mmolTFS A/vol	Mol C/ mol de N	Tiempo hrs	IR	Obs
1D05	0.50	$C_2H_2Cl_4$ / 1.5mL	17.0/ 1.5mL	11.3	4	Cet/ Lac	Gel
1D06	0.50	$NO_2C_6H_5$ / 1.5mL	17.0/ 1.5mL	11.3	24	Cet/ Lac	Gel
1D07	0.50	$C_2H_2Cl_4$ / 2.0mL	11.3/ 1.0mL	7.6	3	Cet	Gel
1D08	0.50	$C_2H_2Cl_4$ / 2.5mL	5.7/ 0.5mL	3.8	5	cet	Sólido

El orden de reacción general fue de N, B, D, C, por otra parte todas las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

La adición final del ácido, aun bajo agitación, no puede hacerse de forma uniforme y continua. Se propuso un cambio en el orden de adición, en el cual la ninhidrina fuera el último de los compuestos, para esto se adiciono en disolución de CH_2Cl_2 pero la ninhidrina es parcialmente soluble en disolventes apróticos, por lo que esta adición no funciono, ya que se quedaba en el embudo de adición. Para poder resolver este predicamento se propuso tener en la mezcla de reacción el ácido tríflico y adicionar el monómero más reactivo al final, es decir, la ninhidrina, por otra parte se propuso adicionar una gota de NMP para ayudar en la solubilidad del compuesto.

Las reacciones posteriores con las condiciones antes descritas, fueron llevadas a cabo a diversos tiempos para ver tanto el comportamiento de la disolución como el resultado por la variación de tiempo. Los resultados mostraron claramente que no es el disolvente el factor más importante para la obtención de la segunda estructura, si bien el nivel de acidez influye en la reacción no es el factor más importante para este fin, el tiempo de reacción permite obtener la segunda estructura, al pasar 24 horas, la segunda estructura es predominante,

como se puede observar en la figura 66, es aproximadamente un 66% de la estructura tipo lactona y un 33% de la tipo indandiona.

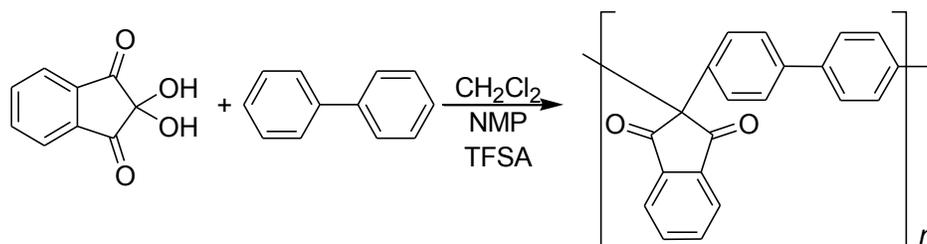


Figura 65. Polihidroalquilación con bifenilo y ninhidrina para obtener el polímero

1D.

Tabla 10: Reacciones de ninhidrina con bifenilo con NMP

Clave	[M]	Disolvente	mmolC/ vol	MmolC/ mmolN	Tiempo hrs	IR
1D09 *	0.50	CH ₂ Cl ₂ / 2.5mL	5.7/ 0.5 mL	3.8	5	Cetona
1D10	0.50	CH ₂ Cl ₂ / 1.5mL	17.0/ 1.5 mL	11.3	8	Cetona
1D11	0.50	CH ₂ Cl ₂ / 1.5mL	17.0/ 1.5 mL	11.3	24	Lac 66%/ Cet 33%
1D12	0.50	CH ₂ Cl ₂ / 1.2mL	20.4/ 1.8 mL	13.6	1.33	Cetona
1D13	0.50	CH ₂ Cl ₂ / 2.4mL	40.8/ 3.6 mL	13.6	24	Lac66%/ Cet33%
2D01	0.50	CH ₂ Cl ₂ / 2mL	45.3/ 4 mL	15.1	48	Lac

*Las reacciones se llevaron a cabo a 0° C al adicionar el catalizador y después a temperatura ambiente, está se mantuvo a 0° C toda la reacción. El orden de reacción general fue B, D, NMP, C, N.

En base a la observación de las reacciones anteriores se realizaron pruebas en las que se aumentaba la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción así como el cambio de orden de reacción para poder obtener ambas estructuras de forma independiente.

En el siguiente espectro de infrarrojo se muestran como la presencia de un tipo de carbonilo aumenta mientras que el otro disminuye. La presencia de ambos carbonilos sugiere la formación de un copolímero con ambas estructuras.

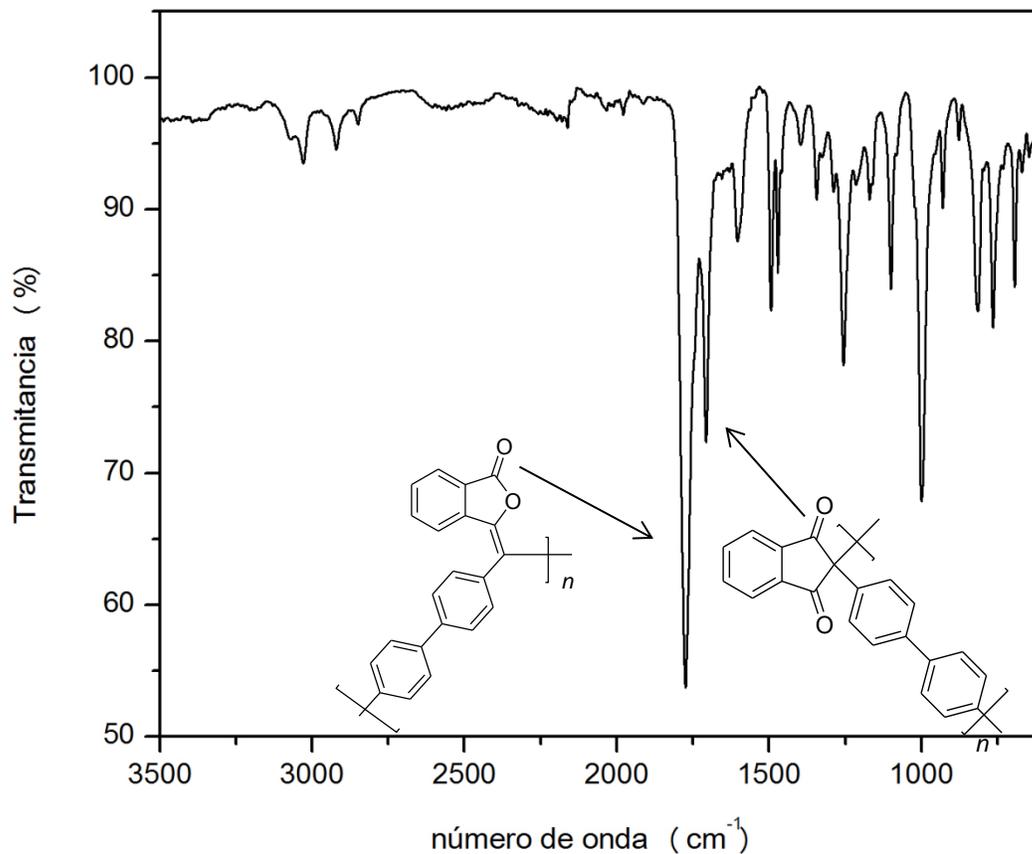


Figura 66. Espectro de infrarrojo del producto de la reacción **1D11**.

Como se puede observar en la tabla 10, para obtener el polímero con la estructura tipo indandiona es necesario un tiempo mayor, es decir, 48 horas de reacción.

El espectro de ^1H RMN fue fácil de asignar debido a que solo se observan cuatro señales, la señal del sistema a,b de la ninhidrina que se define muy bien como un ddd, y dos dobletes de la parte del bifenilo, debido a la simetría del polímero y la naturaleza de la estructura es fácil identificar cada protón (figura 67).

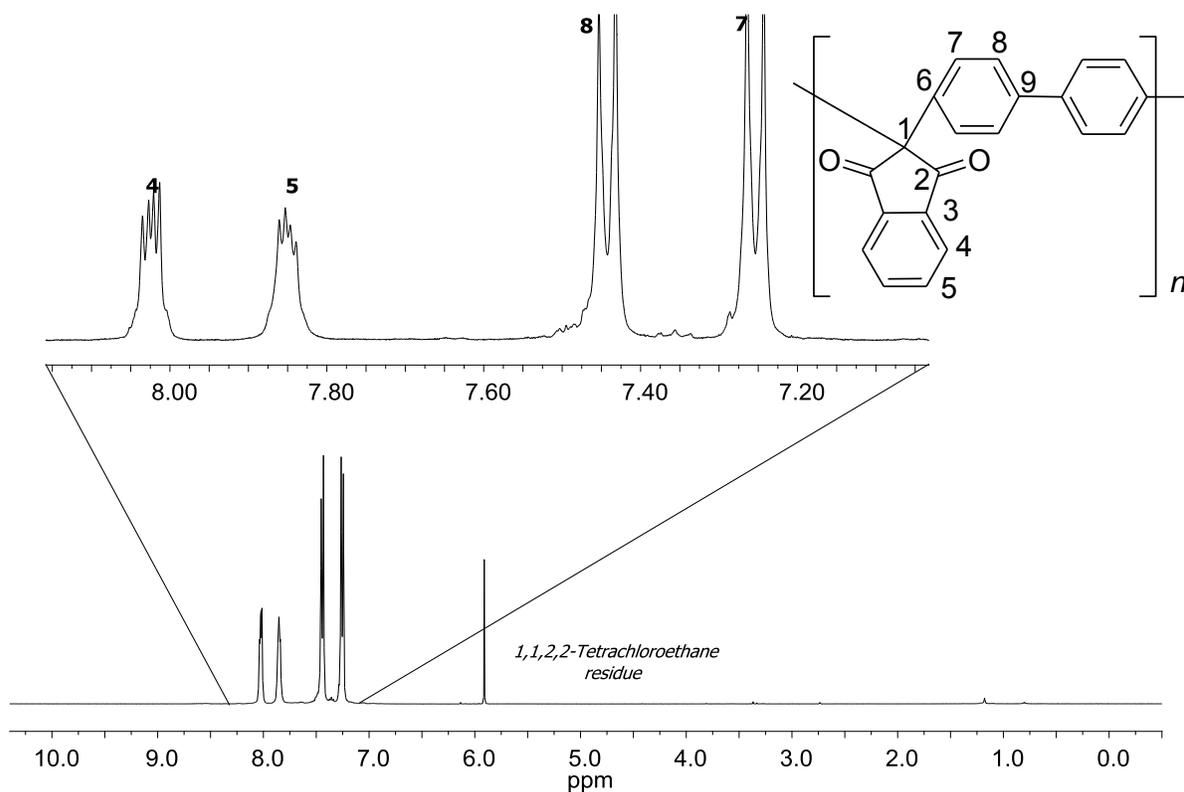


Figura 67. Espectro de ^1H RMN del polímero **1D** en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

El espectro de ^{13}C RMN muestra nueve tipos de carbono, donde es fácil identificar a los pertenecientes a la parte de la ninhidrina. Los carbonos pertenecientes al bifenilo también fueron asignados. Ambos espectros fueron realizados en tetracloroetano debido a la baja solubilidad del polímero en cloroformo (figura 68).

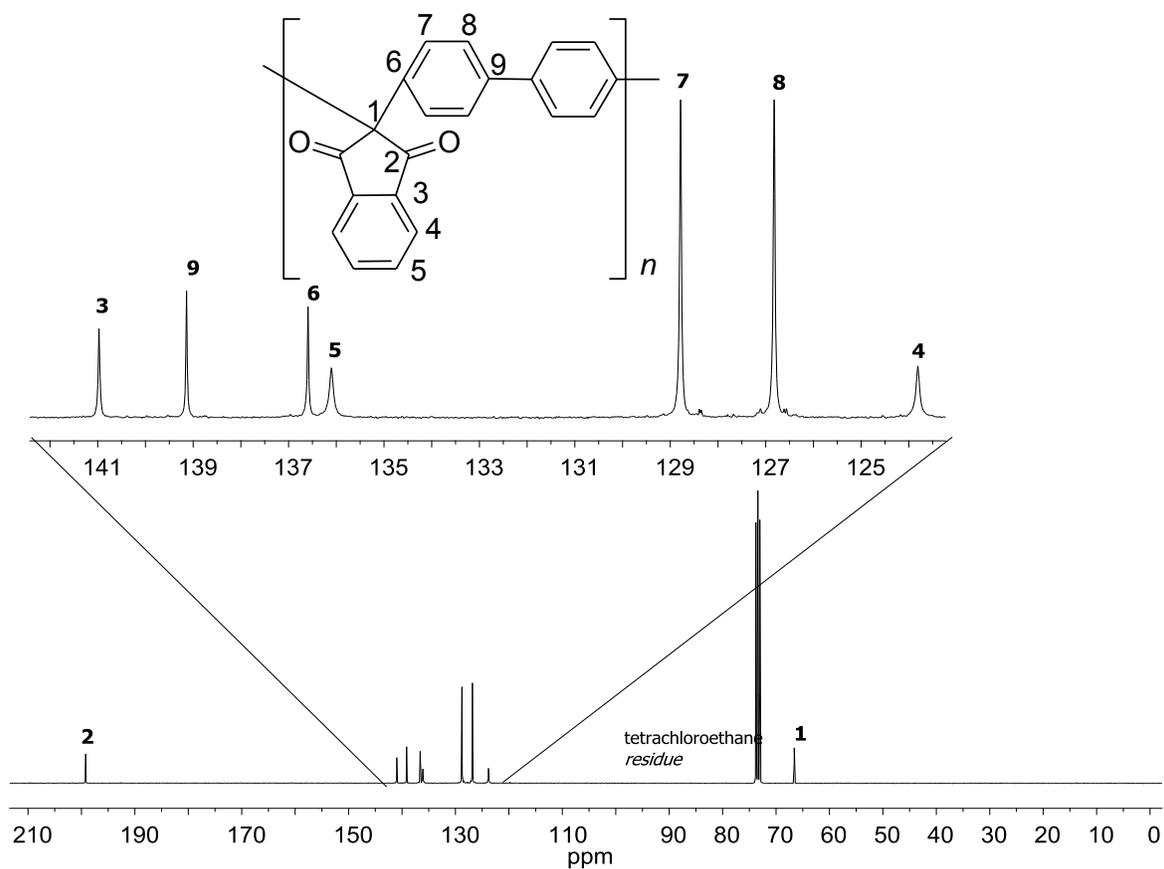


Figura 68. Espectro de ^{13}C RMN del polímero **1D** en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

Otra prueba realizada fue tomar un polímero de ninhidrina y bifenilo con estructura indandiona, se colocó en un matraz y se disolvió en TFSA, esta mezcla se dejó bajo agitación por 24 horas, después se terminó en metanol, se lavó por 8 horas en un baño de metanol caliente. El compuesto obtenido era de color morado y amarillo, para caracterizar este compuesto se realizó un análisis rápido de infrarrojo, el resultado fue que sólo se observó la banda de carbonilo del polímero con estructura tipo lactona (figura 69).

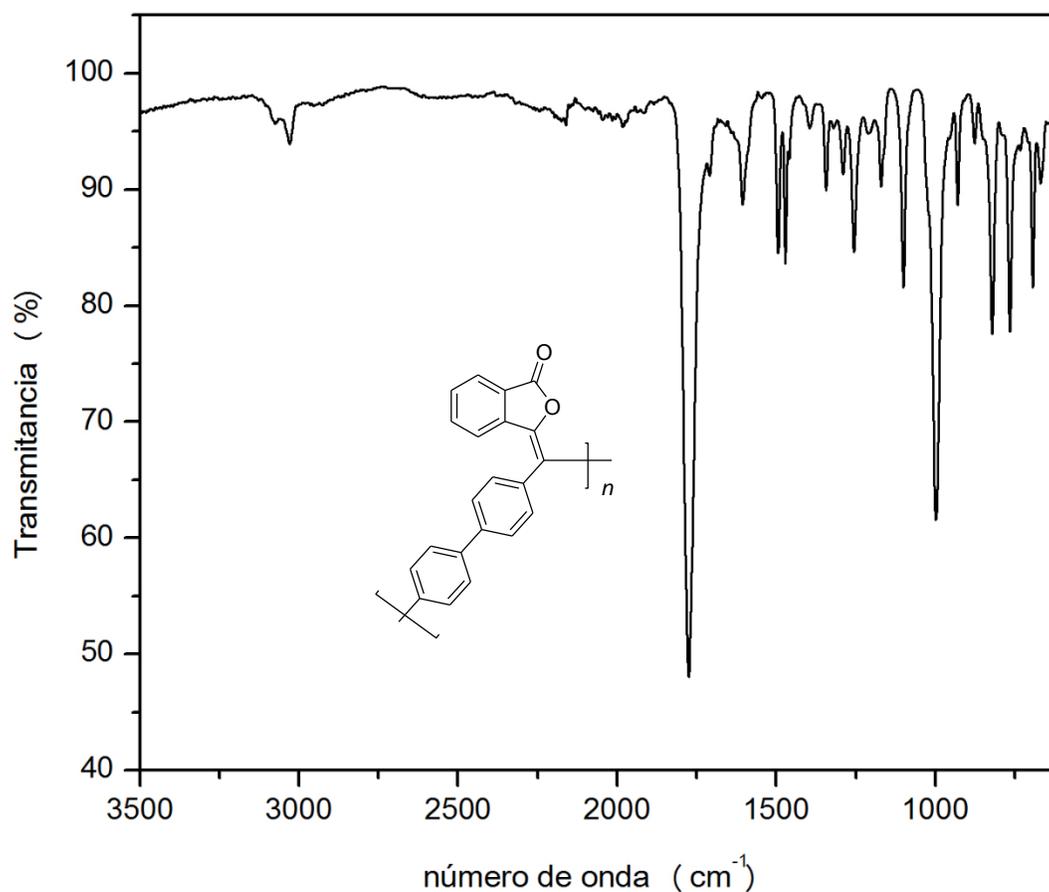


Figura 69. Espectro de infrarrojo, polímero de ninhidrina y bifenilo con estructura indandiona tratada en TFSA por 24 hrs.

Esto indica claramente que para la formación del polímero con la segunda estructura es necesario en primer lugar la polimerización con estructura tipo indandiona. Se propone el siguiente mecanismo de reacción.

5.6. Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción en medio ácido propuesto se basa en los resultados obtenidos de los cálculos teóricos realizados por el Dr. Sergei Fomine [30]. La reacción en ácido sulfúrico da lugar a la formación de la 2,2-diaril-1,3-indaneonas (**22**) sin embargo en presencia de ácido triflico, donde la acidez

aumenta, se forman estructuras del tipo izobenzofuranona (**25**) cuando se hacen reaccionar ninhidrina (**12**) con algún derivado aromático.

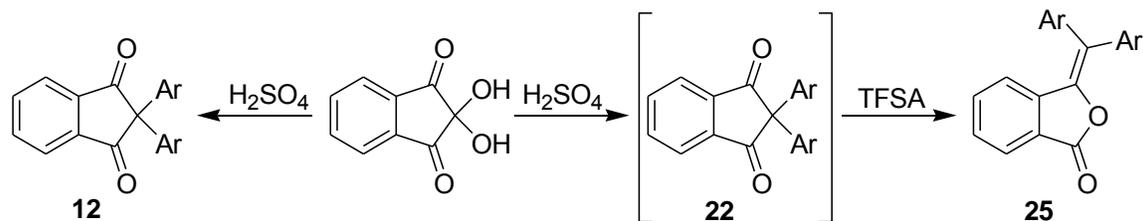


Figura 70. Reacciones de la ninhidrina con compuestos aromáticos en diferentes medios ácidos.

El mecanismo de reacción comienza con un equilibrio de la ninhidrina en medio superácido, en el cual se favorece la deshidratación formando un compuesto tricarbonílico (**13**). El compuesto deshidratado en medio ácido se puede monoprotonar tanto en la posición C1 (**15**) como en el C2 (**14**).

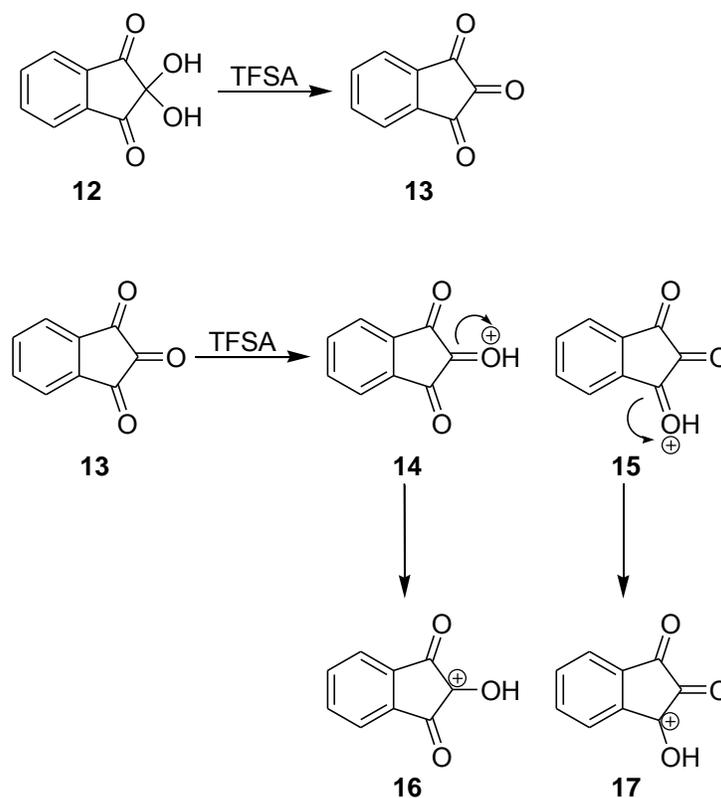


Figura 71. Reacciones de la ninhidrina en medio superácido.

La protonación que menor energía requiere es en el C1 (**15**), mientras que la diprotonación requiere de mayor energía, lo que lo hace poco favorable. Una vez protonado el compuesto un par de electrones pertenecientes al doble enlace del carbonilo para formar un hidroxilo y formar un carbocatión en el carbono afectado (**16**, **17**).

Los cálculos teóricos muestran que a pesar de ser más favorable la protonación en el C1 (**17**), es el compuesto protonado en la posición C2 (**16**) la más reactiva, por lo que la reacción de hidroxialquilación se lleva a cabo en esta posición. El carbocatión atrae especies con alta densidad electrónica como el bifenilo, el cual cede un par de electrones de un anillo aromático, formando el complejo sigma (**18**). Una vez formado este complejo el anillo pierde un protón para poder recuperar la aromaticidad formando un compuesto neutro (**19**).

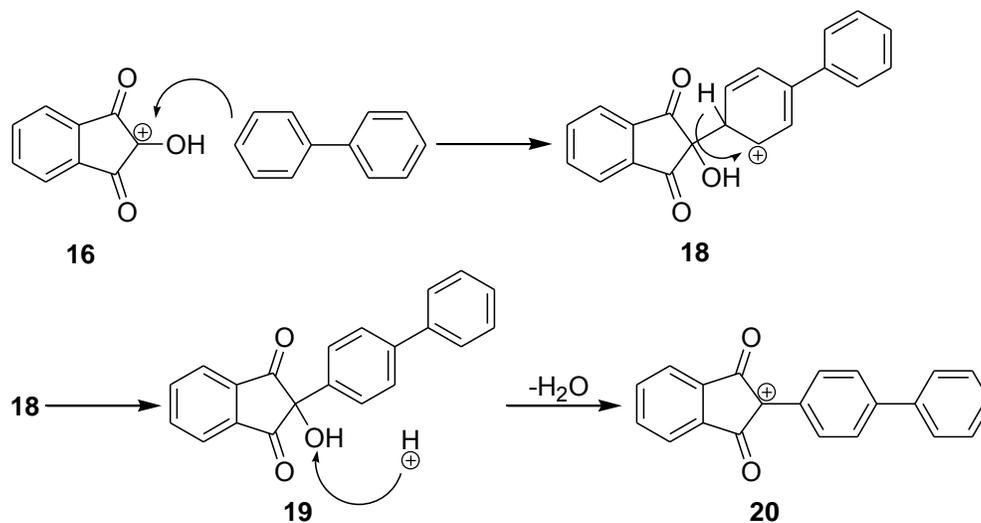


Figura 72. Reacción de la primera alquilación de la ninhidrina con bifenilo.

El compuesto (**19**) permanece en medio ácido, por lo que se favorece la protonación de hidroxilo presente, esto deriva en una pérdida de una molécula de agua, formando nuevamente un carbocatión en el C2 (**20**).

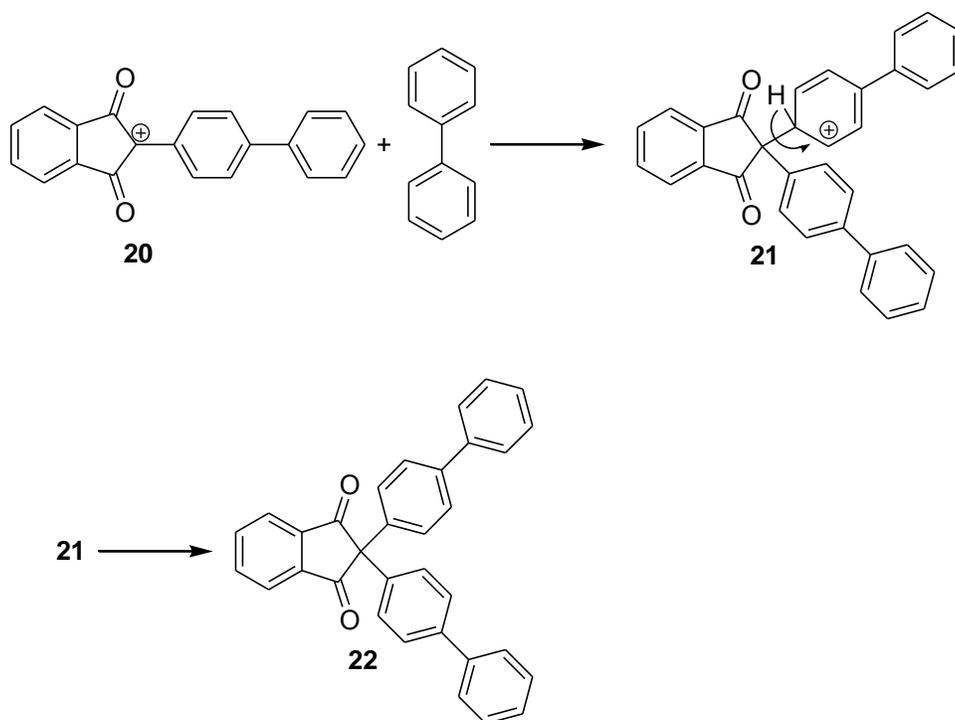


Figura 73. Segunda reacción de alquilación de ninhidrina con bifenilo.

En presencia de un segundo bifenilo, se repite el proceso de alquilación, en bifenilo cede un par de electrones para formar un nuevo enlace (**21**), el anillo pierde un protón para recuperar la aromaticidad y formar el compuesto tipo indaneona (**22**).

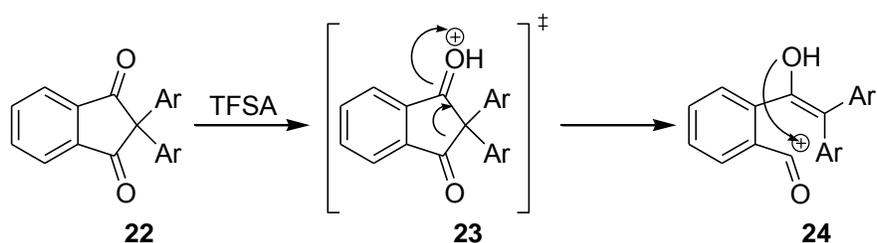


Figura 74. Rearreglo en TFSA del compuesto dicetonico de ninhidrina con bifenilo.

En medio superácido el compuesto (**22**) puede sufrir de una protonación en uno de los carbonilos, este intermediario (**23**) forma un carbocatión el cual abstrae un par de electrones rompiendo el ciclo de cinco miembros formando un doble enlace y dejando un carbocatión en el carbonilo restante (**24**). El carbocatión

abstrae un par de electrones del oxígeno para poder formar nuevamente un anillo de cinco miembros.

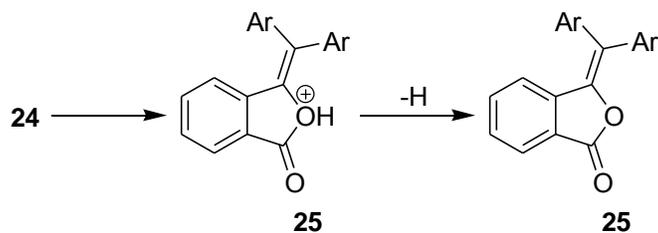


Figura 75. Desprotonación y formación del compuesto con estructura tipo izobenzofuranona de nihidrina con bifenilo.

Finalmente ocurre una desprotonación para dar lugar a un compuesto neutro y estable (**25**). Cabe señalar que este proceso lleva tiempo, y se puede pasar del compuesto (**22**) al (**25**) si este es tratado en medio superácido, es decir, no es necesario que el proceso sea en una sola reacción.

Capítulo 6: Propiedades de los polímeros

6.1. Solubilidad de los polímeros

Una vez obtenidos los polímeros fueron caracterizados, dentro de estas caracterizaciones se tienen, la solubilidad en disolvente orgánico. Los polímeros obtenidos formaron fibras de diferentes coloraciones y propiedades, por ello la importancia de estudiar sus propiedades.

La primera propiedad que se estudió de estos polímeros fue la solubilidad de estos en diferentes disolventes. La solubilidad depende de la interacción entre los polímeros y el disolvente, esta interacción depende de la estructura del polímero. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de estas pruebas de solubilidad.

Tabla 11. Resultados de las pruebas de solubilidad.

Disolvente	1A	1B	1C	1D
Cloroformo	+	+	+	+↑
Diclorometano	+	+	+	-
Tetracloroetano	+	+	+	+
DMFA	+	+	±	-
NMP	+	+	+↑	+↑
DMSO	+↑↓	+↑↓	+↑↓	+↑↓
DMAAC	+	+	-	-
THF	+	+	-	-
dioxano	+	+	-	-

+ : Soluble a temperatura ambiente, ± : hinchar, +↑ : soluble con calentamiento, +↑↓ : soluble con calentamiento y precipita al enfriar, - : insoluble.

En la tabla de solubilidad se puede observar que los polímeros obtenidos con la DFB y FFM son solubles en todos los disolventes orgánicos a temperatura ambiente, con la excepción de la prueba en DMSO, ya que una vez solubilizado en caliente, al enfriar precipita, formando pequeños cúmulos de polímeros y una

suspensión con partículas de polímeros. Estos polímeros presentan una buena solubilidad lo que permite su estudio y manipulación con facilidad.

En el caso del polímero con *p*-terfenilo, es soluble en los disolventes clorados pero en los disolventes orgánicos no, con excepción de la NMP calentando y DMSO aunque en este último precipita al enfriarse. Este polímero es más rígido comparado con los polímeros de DFB y FFM, los compuestos clorados en los cuales fueron solubles presentan son de menor constante dieléctrica, apróticos y de baja polaridad, esto tienen sentido si consideramos que el polímero es de estructura aromática principalmente, es decir, de baja polaridad.

En el caso de polímero de bifenilo con estructura dicetona, se observa que insolubles en la mayoría de los disolventes, siendo soluble en sólo tres disolventes, NMP, cloroformo y tetracloroetano. En el caso de cloroformo, es necesario calentar a ebullición para que este se disuelva, lo cual indica su baja solubilidad en este disolvente. Como se puede observar con estos resultados, al disminuir la presencia de anillos aromáticos en la cadena, la solubilidad disminuye, lo cual tiene sentido ya que la estructura es más rígida y el movimiento de las moléculas es más restringido.

6.2. Propiedades térmicas

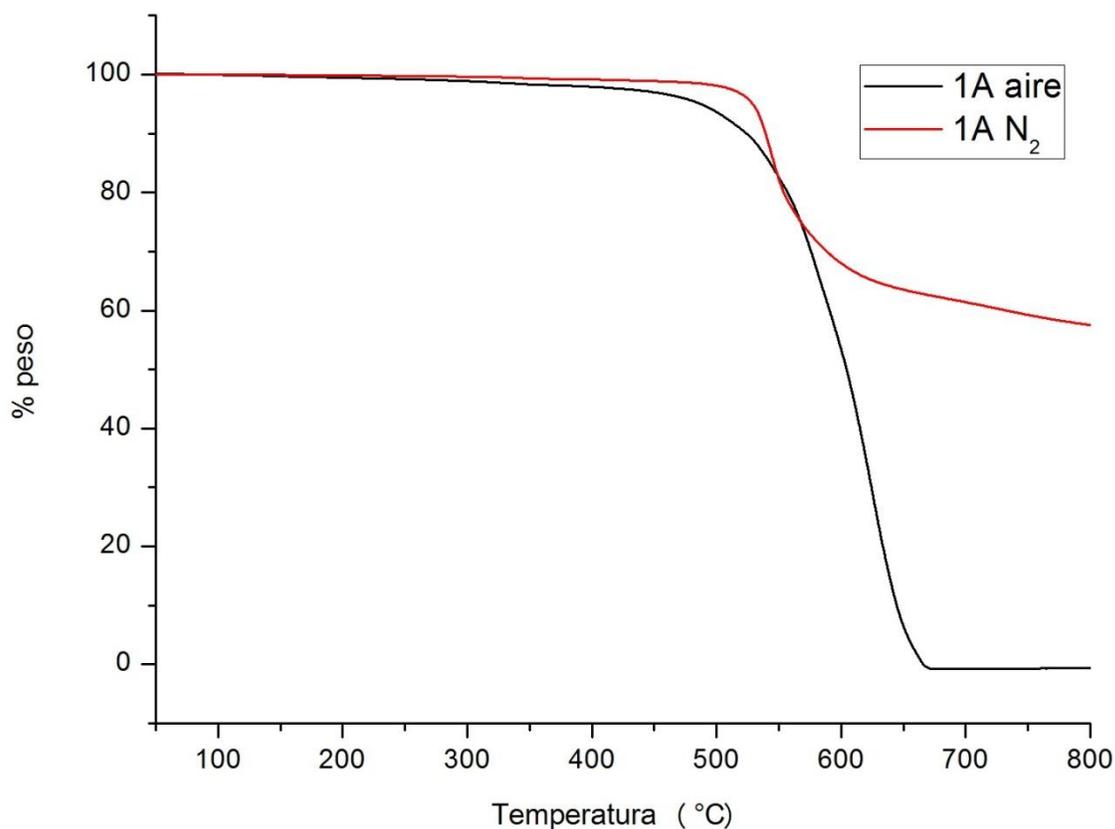
Los resultados de los análisis de TGA en atmósfera inerte y aire se muestran en la siguiente tabla, estos análisis se realizaron de 50 a 800 °C. En general los polímeros muestran un comportamiento similar.

Las pruebas realizadas de DSC fueron se realizaron de temperatura ambiente a 350 °C, por ello para los polímeros **1C** y **1D** sólo se indica que es superior a 400 °C.

Tabla 12. Resultados de análisis térmico.

Clave	T _g (°C)	Aire TGA (°C) onset	N ₂ TGA (°C) onset
1A	193	513.52	520.13
1B	214	515.12	524.39
1C	>400	502.31	513.73
1D	>400	506.38	513.35

Como se puede observar en la tabla todos los compuestos son bastante estables hasta los 500 °C, temperatura donde comienza la descomposición. En el caso de los polímeros 1A y 2A se puede observar que tiene una temperatura de transición vítrea, alrededor de 200 °C, esto significa que podría dárseles un tratamiento de moldeamiento por fusión. En el caso de los polímeros **1C** y **1D** la T_g es muy alta, lo cual dificulta este tipo de procedimiento para estos polímeros.

Figura 76. Termogramas en aire y N₂ del polímero 1A.

En la figura anterior se puede observar un ejemplo de los termogramas obtenidos para el polímero 1A en el cual se observa como las temperaturas de descomposición son mayores a 500 °C.

Un efecto importante y es fácilmente observable es que las temperaturas de descomposición en atmósfera inerte es siempre menor que en aire, esto se debe a que en la atmósfera de aire está presente el oxígeno, este elemento puede reaccionar con el polímero durante la descomposición térmica oxidando el polímero, por ello la temperatura de descomposición aumenta, también es por ello que en algunas ocasiones aparecen picos de ganancia de “% en peso”, sin embargo este fenómeno no se observó en ninguna de las muestras.

6.3 Pesos moleculares

La distribución de pesos moleculares de un polímero se puede reportar de diferentes maneras, así también como los índices de polidispersidad. En este caso se realizó una medición de pesos moleculares en GPC, para esto, sólo los polímeros solubles en THF pueden ser caracterizados ya que no se cuentan con otras columnas de separación para esta prueba.

Tabla 13. Resultados de las muestras analizadas por GPC.

Muestra	Mn	Mw	Polidispersidad
1A	25182	51590	2.049

Se puede observar que la polidispersidad medida para la muestra es alta, lo cual indica irregularidad en la longitud de cadenas, este tipo de polidispersidad es propia de las reacciones de condensación.

6.4 Medición de propiedades de transporte

Los materiales utilizados para estas pruebas deben cumplir con tres factores de gran importancia, los cuales son los siguientes.

1. Solubilidad en diferentes disolventes orgánicos.
2. Temperaturas de transición vítrea altas.
3. Descomposición a altas temperaturas (termoestables).

Tomando en cuenta los factores antes mencionados, los polímeros obtenidos derivados de ninhidrina, DFB y FFM son ideales para estas pruebas. Estos polímeros son solubles en varios disolventes orgánicos, sus temperaturas de transición vítrea es de 200 °C, mientras que la temperatura de descomposición es superior a los 500 °C.

Los coeficientes de permeabilidad de cada gas estudiado se obtuvieron en una celda de permeación de volumen constante construida en la Universidad Iberoamericana. Los gases permeados fueron hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano y dióxido de carbono. Los resultados obtenidos fueron los siguientes.

Tabla 14. Resultados de permeabilidad de gases para los polímeros **1A04** y **1B03** a 2 atm y 35 °C

Polímero	Permeabilidad (promedio)					Selectividad promedio (α)			
	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
1A	6.4	0.39	0.053	1.8	0.042	7.44	43.39	33.71	155.45
1B*	10.3	0.76	0.119	3.7	0.123	6.44	30.23	31.41	83.62

El polímero **1A** se secó al vacío por 24 horas a 80 °C. * El polímero se trató 24 horas a 80 °C y 30 horas a 180°C. α : factores de separación. Permeabilidad en

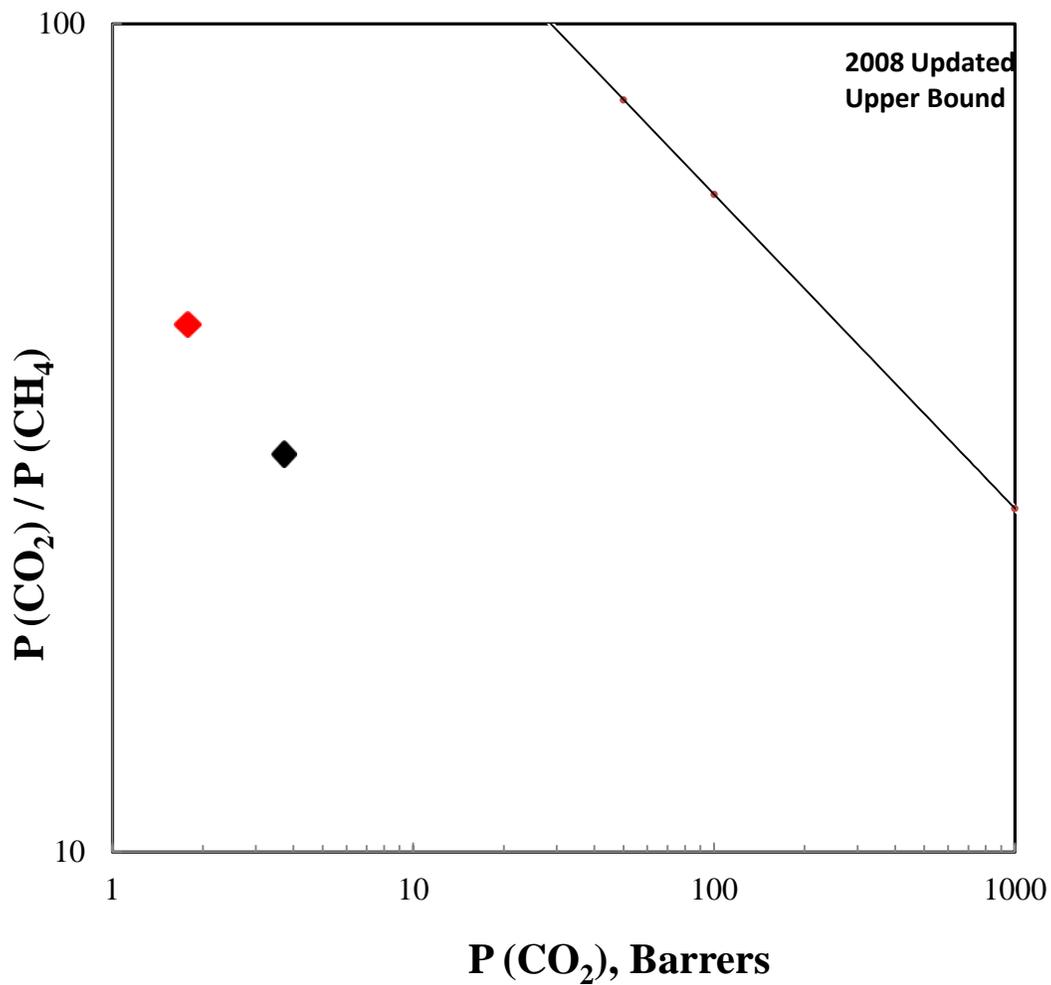
Barrers, 1 Barrer= $1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 \text{STP cm}}{\text{cm}^2 \text{ s mmHg}}$

Los resultados antes mostrados muestran que las dos muestras estudiadas son más permeables a H_2 como se esperaba ya que este es el gas que presenta menor diámetro cinético. El polímero **1A** es más permeable para CO_2 con respecto a los otros gases, siendo el oxígeno el tercer gas con mayor permeabilidad y el nitrógeno el de menor permeabilidad.

El polímero **1B** con tratamiento térmico muestra que es más permeable para todos los gases que el polímero **1A**, aumentando su permeabilidad para el H_2 y con mínima permeabilidad para el nitrógeno. Lo cual indica que la estructura más pequeña en su unidad repetitiva es más permeable, sugiriendo que en empaquetamiento de este polímero no es tan cerrado como el **1A**.

Los factores de selectividad (α) son importantes ya que con estos se puede obtener información si los polímeros estudiados podrían llegar a tener potenciales aplicaciones en la industria como membranas de separación, para esto se realizan gráficos en los cuales existen un límite el cual es conocido como *upper bound*, este límite indica que una vez sobrepasado la membrana o material presentan una alta eficiencia tecnológica, el primer *upper bound* se dio a conocer en 1991, mientras que el segundo *upper bound* se dio a conocer en el 2008.

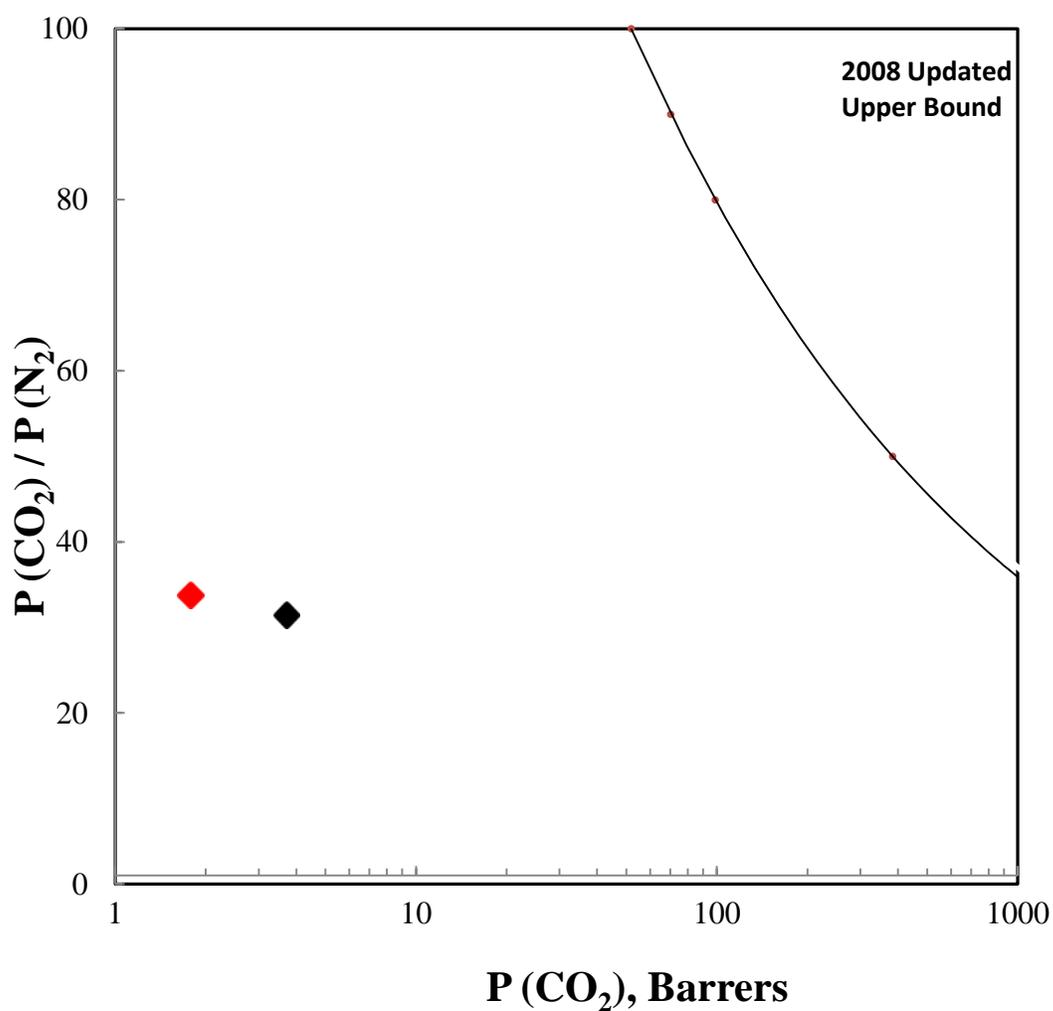
Las figuras siguientes muestran el comportamiento de las muestras entre la selectividad y permeabilidad de gases.



Polímero	Tratamiento	Icono
1A (B)	B	◆
1B (B+180x30)	B	◆

Figura 77. Selectividad vs permeabilidad de gases CO_2/CH_4 , donde B es un tratamiento térmico de 24 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados muestran que tanto la permeabilidad como la selectividad de ambos polímeros para CO_2 y CH_4 son relativamente bajas, lo cual los aleja del segundo *upper bound*, y aleja de posibles aplicaciones como membranas de separación de estos gases.



Polímero	Tratamiento	Icono
1A (B)	B	◆
1B (B+180x30)	B	◆

Figura 78. Selectividad vs permeabilidad de gases CO_2/N_2 , donde B es un tratamiento térmico de 24 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Las pruebas con muestran que los polímeros son poco permeables para ambos gases CO_2/N_2 , su selectividad es baja, ambos se encuentran muy alejados del *upper bound*, lo cual indica la poca viabilidad de estos polímeros como membranas de separación para estos gases.

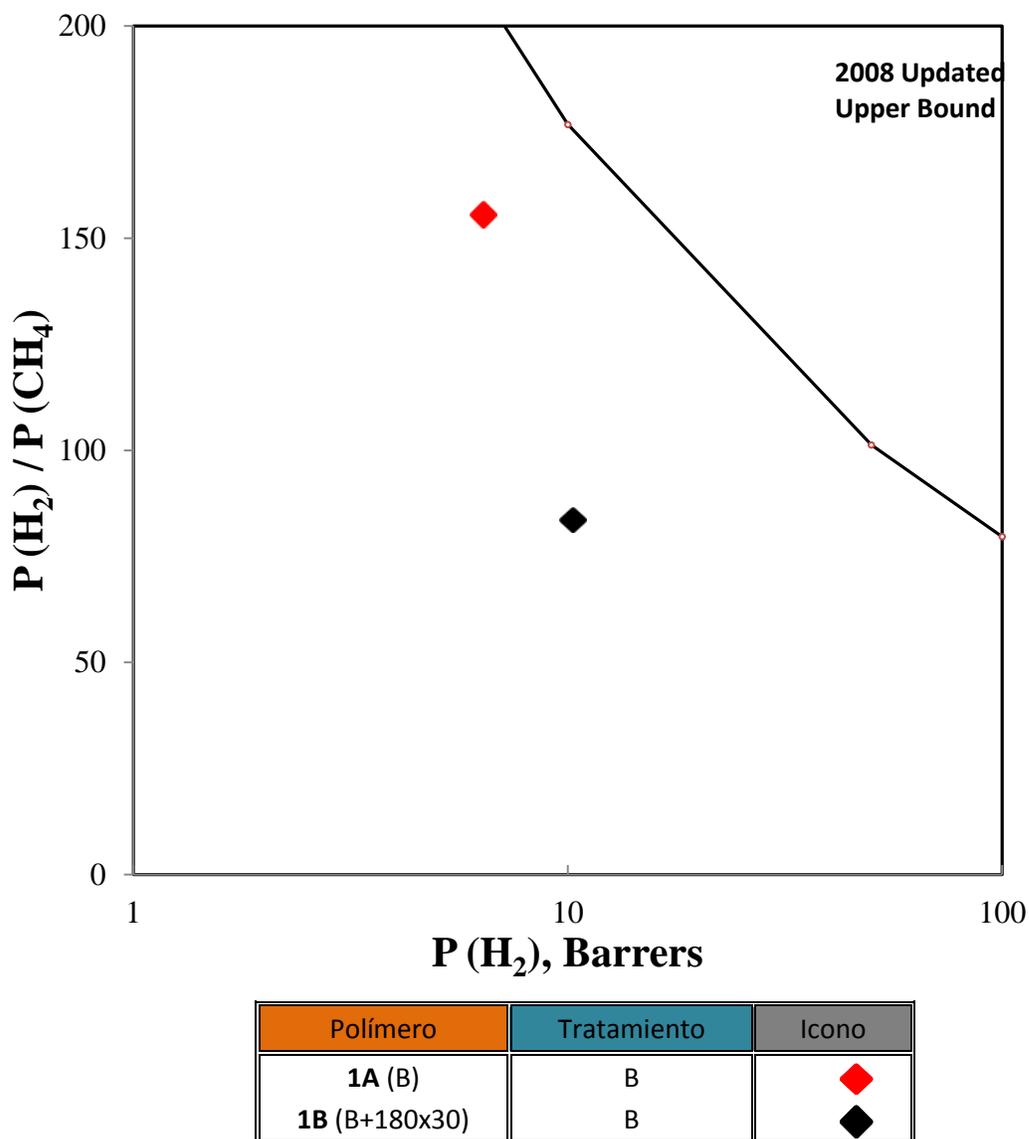
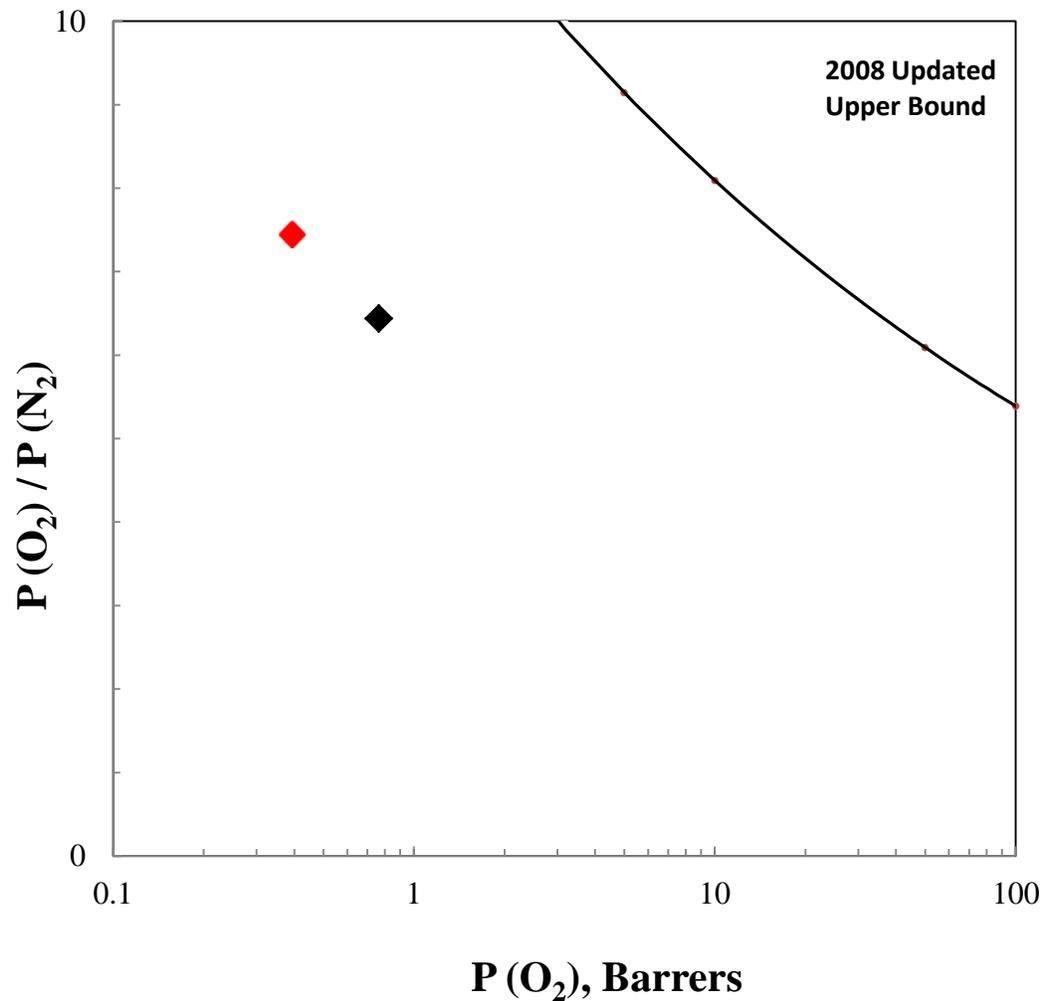


Figura 79. Selectividad vs permeabilidad de gases H_2/CH_4 , donde B es un tratamiento térmico de 24 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

La figura 79 muestra que el polímero **1A** y **1B** se encuentran cercanos al segundo *upper bound*, sin embargo es el polímero **1A** el que muestra mejores propiedades de selectividad. Estos resultados hacen prometedores estos polímeros como membranas de permeación de H_2/CH_4 .



Polímero	Tratamiento	Icono
1A (B)	B	◆
1B (B+180x30)	B	◆

Figura 80. Selectividad vs permeabilidad de gases O₂/N₂, donde B es un tratamiento térmico de 24 horas a 80 °C.

Los resultados obtenidos para los polímeros en el caso de sus selectividades para O₂/N₂, muestran que ambos polímeros están alejados del *upper bound*, aunque sus selectividades son buenas, su permeabilidad es baja.

Capítulo 7: Conclusiones

- ✓ Se obtuvieron polímeros basados en ninhidrina con distintos derivados aromáticos. Estos son los primeros polímeros obtenidos de ninhidrina. Además de ser sintetizados por el método de polihidroalquilación catalizada mediante superácidos. Las reacciones fueron catalizadas por MSA y ácido tríflico, las reacciones catalizadas por MSA se llevaron a cabo a temperatura ambiente mientras que las reacciones catalizadas por ácido tríflico se tuvieron que enfriar para disminuir reactividad.
- ✓ Los polímeros fueron caracterizados con pruebas espectroscópicas, la resonancia magnética nuclear de cada polímero es muy clara, por lo que las muestras son muy regulares en su estructura. Además se confirmó que cada sustitución realizada se dio en la posición *para*, lo cual indica una alta regioselectividad. En todos los casos se obtuvieron rendimientos altos, mayores al 90%.
- ✓ Para el caso de la reacción con bifenilo se pudo obtener un polímero con la estructura dicetónica, con facilidad, la espectroscopia confirma que un polímero con una estructura tipo indandiona puede ser sintetizado, sin embargo su dificultad para purificar y su baja solubilidad dificultan su estudio.
- ✓ Para obtener ambas estructuras se debe dejar reaccionar por más tiempo ya que se propone que primero se forma el polímero con estructura dicetónica y en medio ácido con el tiempo puede cambiar. Esto sólo se observó con el bifenilo, probablemente debido a impedimentos estéricos.
- ✓ Los polímeros mostraron buenas propiedades de permeabilidad y selectividad para H₂/CH₄, propiedad que los hace potencialmente aplicables como membranas permeadoras de gases en la industria.

Bibliografía

[1] J. Mc. Murry, *Química Orgánica*, 7a. ed. Cengage Learning, México, **2008**, 234,553.

[2] <http://www.plasticseurope.org>

[3] G. Ávila, et al. *Química Orgánica, Experimentos con un enfoque ecológico*, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, México, **2009**, 203.

[4] M. Zolotukhin, S. Fomine, L. M. Lazo, M. C. G. Hernández, M. T. Guzmán-Gutiérrez, A. Ruiz-Trevino, D. Fritsch, D. Cuellas, J. M. Fernández-G. *High Performance Polymers*, **2007**, 19, 638-648.

[5] NF Hall, JB. Conant . "A Study of Superacid Solutions". *Journal of the American Chemical Society*, **1927**, 49 (12): 3062–70.

[6] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, . *Science*, **1979**, 206, 13.

[7] R. J. Gillespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5173.

[8] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, A. Molnar, *Superacid Chemistry*, 2nd Edition, Wiley and Sons, USA, **2009**, 6,7.

[9] G. A. Olah *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 173.

[10] JE. Hofmann, A. Schriesheim, G. A. Olah. *Friedel–Crafts and Related Reactions*, **1964**, Wiley, New York, Vol. II, pp. 597–640

- [11] J. P. Hwang, G. K. S. Prakash and G. A. Olah, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 7199-7203.
- [12] G. A. Olah, P. Batamack, D. Deffieux, B. Török, Q. Wang, A. Molnár. G. K. S. Prakash. *Applied. Catalysis A: General* , **1996**, *146*, 107-117.
- [13] S. Saito, T. Ohwada, K. Shudo, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8089-8093.
- [14] M. J. O'Connor, K. N. Boblak, A. D. Spitzer, P. A. Gucciardo, A. M. Baumann, J. W. Peter, C. Y. Chen, R. Peter, A. A. Mitton, D. A. Klumpp., *Tetrahedron Letters*, **2010**, *51*, 4984–4987
- [15] T. Yamazaki, S. Saito, T. Ohwada, K. Shudo, *Tetrahedron Letters*,**1995**, *36*,. 32, 5749-5752.
- [16] D. A. Klumpp, Y. Zhang, D. Do, R. Kartika, *Applied Catalysis A: General*, 2008, *336*, 128–132.
- [17] D. A. Klumpp, K. Y. Yeung, G. K. S. Prakash, and G. A. Olah. *J.Org. Chem.* **1998**, *63*, 4481-4484.
- [18] H. M. Colquhoun, M. G. Zolotukhin, L. M. Khalilov, U: M: Dzhemilev. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1122-1124.
- [19] M. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, L. Khalilov. *Chem. Commun.*, **2004**, 1031-1031.
- [20] A. M. Díaz, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, O. Manero, G. Cedillo, V. M. Velasco, M. T. Guzman, D. Fritsch, A. Khalizov. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 183-187.

- [21] M. T. Gumán-Gutiérrez, D. R. Nieto, S. Fomine, S. L. Morales, M. Zolotukhin, M. C. G. Hernández, H. Kricheldorf and E. S. Wilks. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 194-202.
- [22] L. I. Olvera, M. T. Guzman-Gutierrez, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, J. Cardenas, F. A. Ruiz-Treviño, D. Villers, T. A. Ezquerro, E. Prokhorov. *Macromolecules*, **2013**, *46*, 7245-7256.
- [23] M. C. G. Hernández, M. Zolotukhin, S. Fomine, G. Cedillo, S. L. Morales, N. Fröhlich, E. Preis, U. Scherf, M. Salmón, M. I. Chávez, J. Cárdenas, A. Ruiz-Treviño. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6968-6979.
- [24] M. G. Zolotukhin, S. Fomine, L. M. Lazo, R. Salcedo, L. E. Sansores, G. G. Cedillo, H. M. Colquhoun, J. M. Fernandez-G, A. F. Khalizov. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 6005-6014.
- [25] G. Odian *Principles of polymerization*, 4th Edition, **2004**, 1-6.
- [26] Ruhemann, S. *Trans. Chem. Soc.* **1910**, *97*, 1438.
- [27] D. A. Klumpp, S. Fredrick, S. Lau, K. K. Jin, R. Bau, G. K. S. Prakash, G. A. Olah. *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 5152-5155.
- [28] C. B. Bottom, S. S. Hanna, D. J. Siehr, *Biochemical Education*, *6*, *1*, 4-6.
- [29] H. N. Song, M. R. Seong, J. S. Son, J. N. Kim, *Synthetic Communications*, **1988**, *28*(10), 1865-1870.
- [30] D. R. Nieto, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, *J. Phys. Org. Chem.*, **2010**, *23*, 1-7.

Apéndices

Apéndice A: Técnicas de purificación y caracterización

Recristalización con carbón activado en caliente

La recristalización por carbón activado es un método muy utilizado en la síntesis orgánica, consiste en encontrar un disolvente adecuado, dicho disolvente debe solubilizar la sustancia a purificar en caliente y en frío debe presentar una menor solubilidad, también puede llegar a ser necesario una mezcla de disolventes si es que es demasiado soluble en uno sólo, se disminuye su alta solubilidad adicionando un disolvente en el que sea insoluble, de tal manera que se favorezca la cristalización.

Antes que nada se debe prepara un filtro sinterizado con celita, esta se debe compactar con un agitador de vidrio con un extremo plano, una vez colocada la celita y compactada se debe colocar en un horno o estufa de calentamiento. Se coloca el compuesto en un contener adecuado a la cantidad a purificar, se adiciona el disolvente seleccionado y se calienta a ebullición bajo agitación. Una vez que todo el compuesto esta disuelto se adiciona carbón activado, tanto como sea necesario para su purificación, se deja bajo agitación durante 20 minutos al menos. Se debe calentar a su vez en un contenedor adecuado (vaso de precipitado) otra cantidad (50 mL aproximadamente) de disolvente puro.

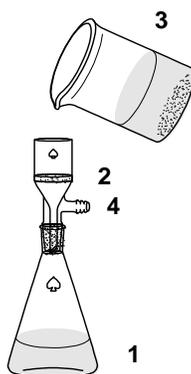


Figura 81. Sistema de recristalización en caliente donde 1: matraz Erlenmeyer, 2: Filtro sinterizado con celita, 3: Vaso de precipitado con disolución a purificar, 4: entrada de vacío.

Una vez que la disolución con carbón activado se ha dejado agitar en caliente, se debe colocar el filtro con celita caliente. Se hace pasar una pequeña cantidad de disolvente puro y caliente antes de pasar la disolución a purificar, es preferible dirigir la caída del disolvente con un agitador de vidrio. Se deja pasar la disolución por el filtro caliente. La celita debe retener todo el carbono activado (de lo contrario se debe repetir el procedimiento) y debe pasar la disolución purificada al matraz receptor, es importante mencionar que para permitir el paso de la disolución se debe utilizar un flujo de vacío.

La disolución que se filtro debe ser translúcida o en algunos casos de la coloración del compuesto puro, es decir, no debe observarse presencia alguna de carbón activado remanente. La disolución se debe trasvasar a un vaso de precipitado del volumen adecuado y se debe cubrir con un vidrio de reloj o una caja Petri, lo importante es evitar contaminación externa, después de esto se debe dejar la disolución sin perturbar para favorecer la formación de cristales. Una vez formados los cristales se filtran con un papel filtro, se seca y se guarda el compuesto purificado.

Destilación en atmósfera inerte.

La destilación en atmósfera inerte es análoga a la destilación simple, en cuanto al procedimiento de la destilación, sin embargo, para evitar la presencia de agentes no deseados como el agua u oxígeno se adapta un flujo de algún gas inerte, en este caso N_2 .

Como primer paso se monta el sistema como se muestra en el esquema: se coloca un matraz con el compuesto a destilar, este matraz debe tener una barra de agitación magnética, se coloca un refrigerante de rosario (1), en la salida de este debe colocarse el termómetro (2) y en la conexión debe estar un refrigerante (3), el cual debe estar conectado a una fuente y salida de agua. En la punta del refrigerante debe ir un adaptador de dos salidas, el primero debe recibir la cabeza

de la destilación y la segunda recibir el compuesto destilado (4), este adaptador a su vez debe estar conectado a una fuente de gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno o argón. Esta fuente de gas inerte debe estar conectada a su vez a un burbujeador (5).

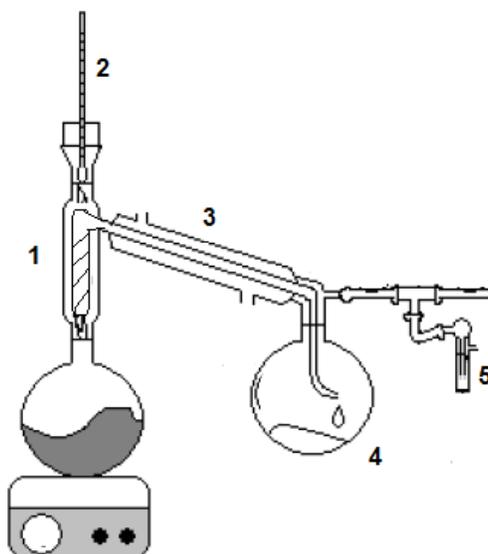


Figura 82. Equipo de destilación en atmósfera inerte.

Una vez montado el sistema se hace pasar un flujo de nitrógeno constante por todo el sistema, cuidando que este flujo no sea muy alto, esto se regula con el burbujeador. Se comienza a calentar el matraz con el compuesto a destilar, se recomienda cubrir con papel aluminio para mantener el calentamiento.

La temperatura se monitorea utilizando el termómetro presente, cuando comienza a destilar el compuesto, se recoge en un matraz la cabeza de la destilación, una vez que se recoge la cabeza (1 mL por cada 100 mL aprox.), posteriormente se cambia el matraz receptor para coleccionar el cuerpo de la destilación, finalmente se detiene el calentamiento cuando queda un fracción muy pequeña del compuesto en el matraz, ya que esta fracción será la cola de la destilación. Al terminar el calentamiento se deja que el sistema alcance la

temperatura ambiente. Se almacena de forma adecuada el compuesto destilado y se desmonta el sistema empezando con el flujo de nitrógeno.

Destilación al vacío

Este sistema de destilación es similar al sistema de destilación en atmósfera inerte, pero el sistema cuenta con una adaptación de vacío como se muestra en la siguiente figura. Este sistema es utilizado cuando el punto de ebullición de algún compuesto es alto y no se pueden alcanzar dichas temperaturas con una parrilla de calentamiento convencional.

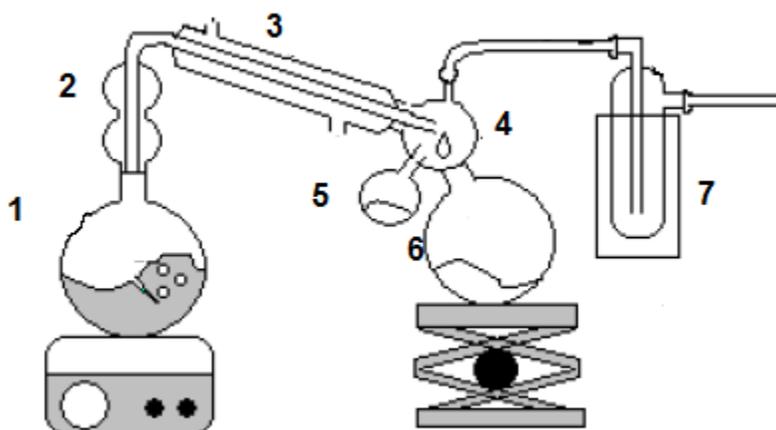


Figura 83. Equipo de destilación al vacío

En primer lugar se coloca un matraz (1) que contenga una barra de agitación magnética, adaptada a una columna tipo rosario (2), esta debe estar adaptada a un refrigerante (3), que a su vez debe estar conectado a un adaptador de dos boquillas y una salida (4), las boquillas deben tener cada una un matraz colector (5,6) y la salida debe estar conectada a una bomba de vacío, pero debe tener a menos una trampa de nitrógeno líquido.

El calentamiento debe ser uniforme, por lo que se cubre el matraz contenedor (1) con aluminio, al encender el vacío se comienza a recibir el

compuesto en el matraz de la punta de la destilación (5), después de recibir una cantidad pequeña de la punta se cambia el matraz y se recolecta el cuerpo de la destilación (6), si el vacío es muy fuerte la trampa de nitrógeno líquido debe impedir que el compuesto llegue a la bomba, sin embargo, se recomienda poner una segunda trampa en caso de que el compuesto sea muy volátil. Se debe detener la destilación cuando quede un poco del compuesto en el matraz contenedor (1) ya que no se debe llegar a sequedad.

Una vez finalizada la destilación, se debe desmontar el sistema guardando en un contenedor adecuado el compuesto destilado.

Espectroscopía de Infrarrojo

La radiación infrarroja una parte amplia del espectro electromagnético entre la región de la luz visible y la región de microondas. En la química orgánica se usa sólo una fracción limitada entre 4000 y 400 cm^{-1} , esta región es denominada como infrarrojo medio, ya que el infrarrojo cercano consta de $14,290$ a 4000 cm^{-1} y la región del infrarrojo lejano consta de 700 a 200 cm^{-1} .

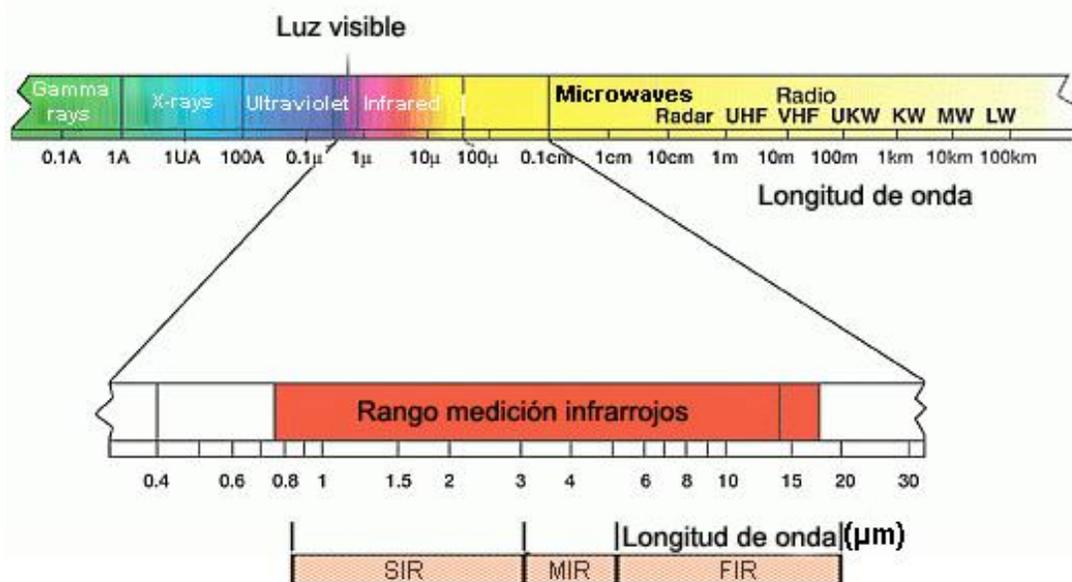


Figura 84. Espectro electromagnético, donde SIR: infrarrojo cercano, MIR: infrarrojo medio, FIR: infrarrojo lejano.

La radiación infrarroja en el rango de $10\,000$ a 100 cm^{-1} es absorbida y convertida por las moléculas orgánicas en energía molecular de vibración. Esta absorción es cuantizada, es decir, a través de un modelo matemático este fenómeno físico es transformado a una señal. La posición de las bandas es presentada como número de onda ($\tilde{\nu}$) en cm^{-1} . Cada grupo funcional absorbe energía de cierta longitud de onda, por lo que se puede determinar el tipo de grupo funcional con la región de absorción. La intensidad de las bandas es dada por el momento dipolar formado por el enlace entre átomos, es decir, a mayor momento dipolar, mayor intensidad de la banda. Esta técnica permite identificar grupos como: $-\text{CH}$ tanto alifáticos como aromáticos, $-\text{NH}$, $-\text{CO}$, $-\text{OH}$.

El equipo de FTIR (Infrarrojo de transformada de Fourier) presenta varias ventajas con respecto a sus predecesores, por ejemplo, el uso de espejos móviles hace que los monocromadores ya no sean requeridos, además de que el tiempo y resolución para obtener una muestra son mejores. En la siguiente figura se puede observar de forma general el funcionamiento de un equipo de FTIR.

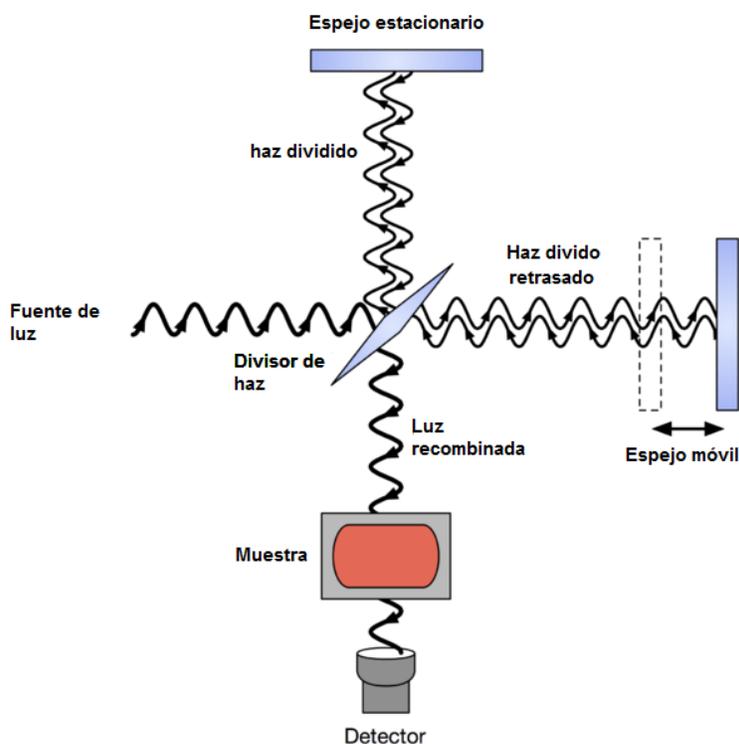


Figura 85. Funcionamiento de un equipo de FTIR.

La luz pasa a través de un divisor de haz, una parte es reflejada por un espejo fijo, mientras que otra parte es reflejada por un espejo móvil lo cual retrasa el haz y cuando es recombinado con el primer haz genera una interferencia constructiva para dar lugar a un haz de una longitud de onda deseada, esta luz pasa a través de la muestra y la parte que no es absorbida por la muestra llega a un detector. Posteriormente un procesador transforma la señal recibida para poder obtener el espectro deseado.

Resonancia magnética nuclear

La espectroscopía de RMN aprovecha una propiedad de los núcleos, el spin y su interacción con la radiofrecuencia perteneciente al espectro electromagnético. El spin de los átomos de una molécula es influenciado tanto por el medio externo a la molécula como por otros átomos pertenecientes a la misma molécula, esta técnica permite conocer la estructura y geometría de la molécula de forma confiable.

En primer lugar el spin puede ser orientado en cierta dirección cuando se aplica un campo magnético lo suficiente fuerte, aproximadamente la mitad de la población se orienta en favor del campo magnético (estado de menor energía) y la otra mitad en contra (estado de mayor energía). Al aplicar una radiofrecuencia en pulsos, la pequeña diferencia poblacional de espines cambia de orientación, sin embargo los espines que cambiaron de orientación tienden a relajarse, es decir, volver al estado de menor energía. Durante este proceso existen absorción de radiofrecuencia y estas absorciones son registradas por un detector. Finalmente toda la información recibida por el detector y procesada para dar lugar a los espectros utilizados.

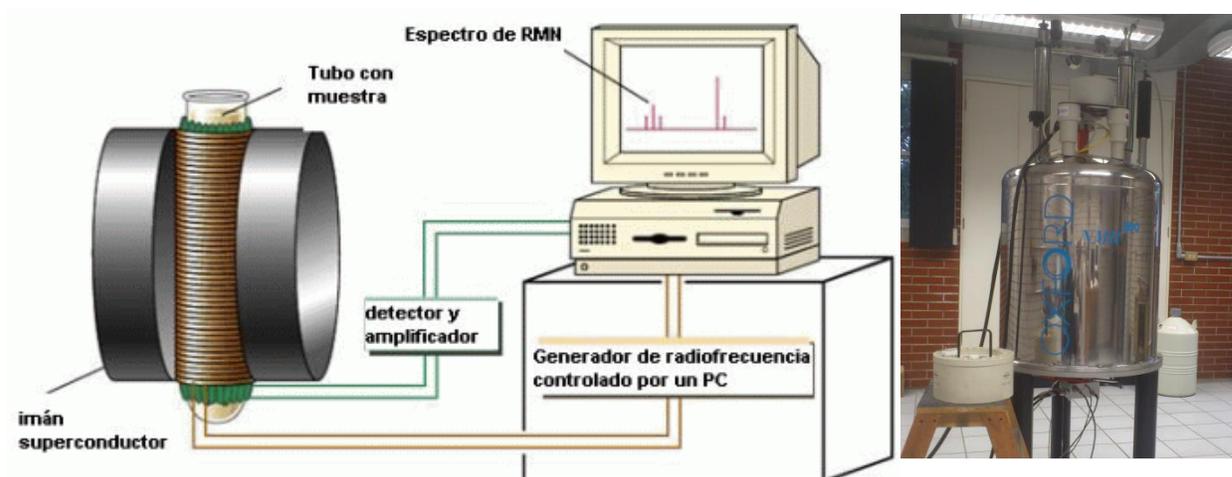


Figura 86. Izquierda; Funcionamiento general de un equipo de resonancia, derecha: Equipo de RMN de 300 MHz.

Las muestras pueden ser en sólido, líquido o gel, esto depende del tipo de sonda con que cuente el equipo, y de la muestra. Como se puede observar el equipo debe contar con un electroimán superconductor, un detector, un generador de radiofrecuencias y un ordenador.

Análisis termogravimétrico

El TGA es una técnica que registra de forma continua la pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura a una velocidad constante de calentamiento o como función del tiempo de calentamiento a una temperatura constante.

Esta técnica genera información de una muestra, en donde se puede observar el desprendimiento de compuestos volátiles atrapados en la muestra como lo son disolventes, también en algunos casos desprendimiento de subproductos generados por el aumento gradual de la temperatura, y finalmente la temperatura de descomposición de la muestra. Al estar en constante variación se necesitan hacer mediciones de las masas desprendidas. Todo esto se realiza en atmósferas controladas ya que en algunos casos la presencia de oxígeno puede

producir ganancia de pesos como resultado de reacciones de oxidación. A continuación se muestra como se obtiene el contenido porcentual de pérdida, G en cada medición.

$$G(\%_{\text{pérdida}}) = \frac{100 * D_m}{m}$$

En donde D_m es la pérdida de masa, m es la masa inicial

Este estudio permite en el caso de los polímeros conocer su temperatura de descomposición, pero también da conocimiento de la degradación oxidativa si el estudio es realizado en aire, el grado de humedad de una muestra y reacciones de estado sólido.

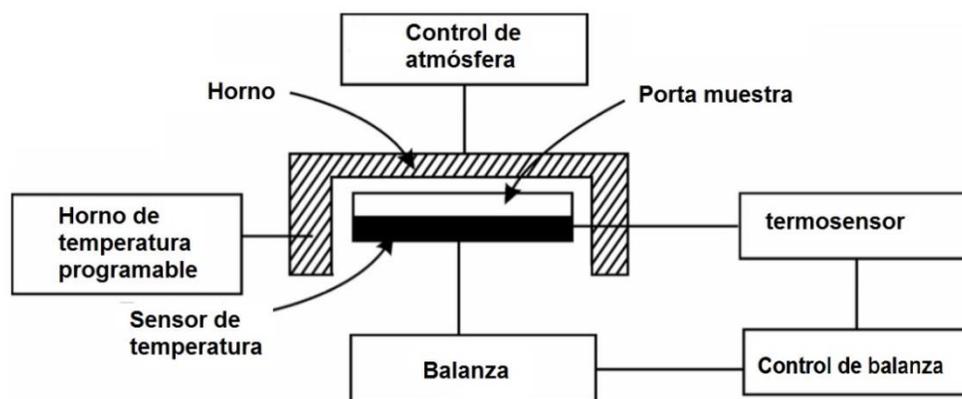


Figura 87. Componentes generales de un equipo de TGA.

Los resultados pueden variar de acuerdo a la atmósfera trabajada, por ello estos análisis deben realizarse en al menos dos atmósferas diferentes.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica de análisis térmico permite conocer propiedades de los polímeros como lo es la transición vítrea, la temperatura de cristalización, de descomposición, de fusión, de calor latente, el porcentaje de cristalinidad.

El análisis consiste en la medición de cualquier cambio en la absorción de energía térmica en función del tiempo, estos cambios son asociados a transiciones físicas o reacciones químicas de la muestra. Si una muestra requiere o libera energía durante una transición de fase esta es registrada ya sea exotérmica o endotérmica ya que un sensor mide la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de referencia dado por el sistema.

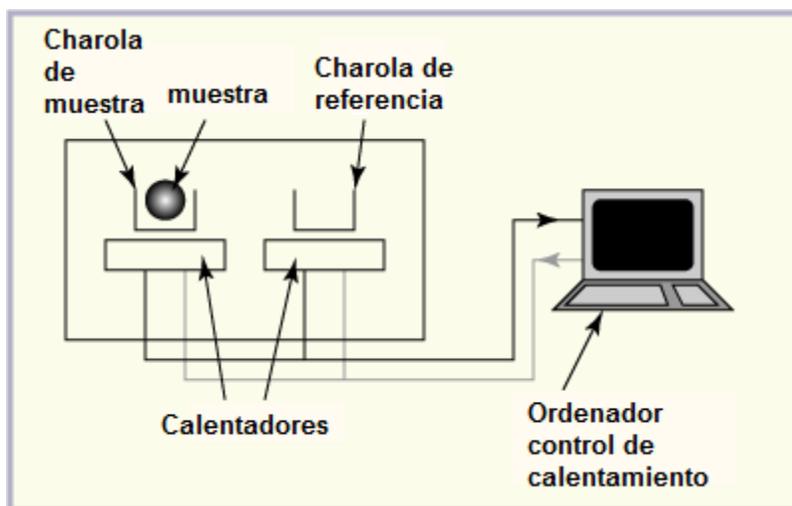


Figura 88. Vista general de un equipo para DSC.

Como se puede observar es necesario tener una charola de referencia y un equipo que controle la velocidad de calentamiento, así también esta técnica puede llevarse a cabo en más de una atmósfera. La velocidad de calentamiento utilizada generalmente es de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, esta se puede hacer de forma más lenta para poder observar cambios en intervalos cortos de temperatura.

Medición de viscosidad inherente

La viscosidad es la medida de la resistencia al flujo, esta propiedad es atribuida a los fluidos en general, en el caso particular de los polímeros, la viscosidad se presenta cuando las cadenas poliméricas tienen movimiento por estar en estado líquido o en disolución. La viscosidad se ve influenciada por las interacciones intermoleculares, presencia de aditivos, un factor que afecta la viscosidad de los polímeros es el entrecruzamiento de las cadenas.

La ecuación que permite conocer la viscosidad inherente es la que se muestra a continuación.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \left[\frac{T}{T_s} \right]}{C}$$

Ecuación de viscosidad inherente donde T: tiempo de caída del disolvente, T_s : tiempo de caída de la disolución, C: concentración de cada disolución (g/dL).

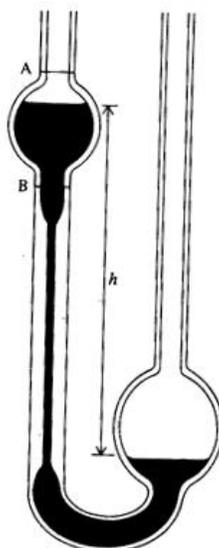


Figura 89. Viscosímetro de Ubbelohde.

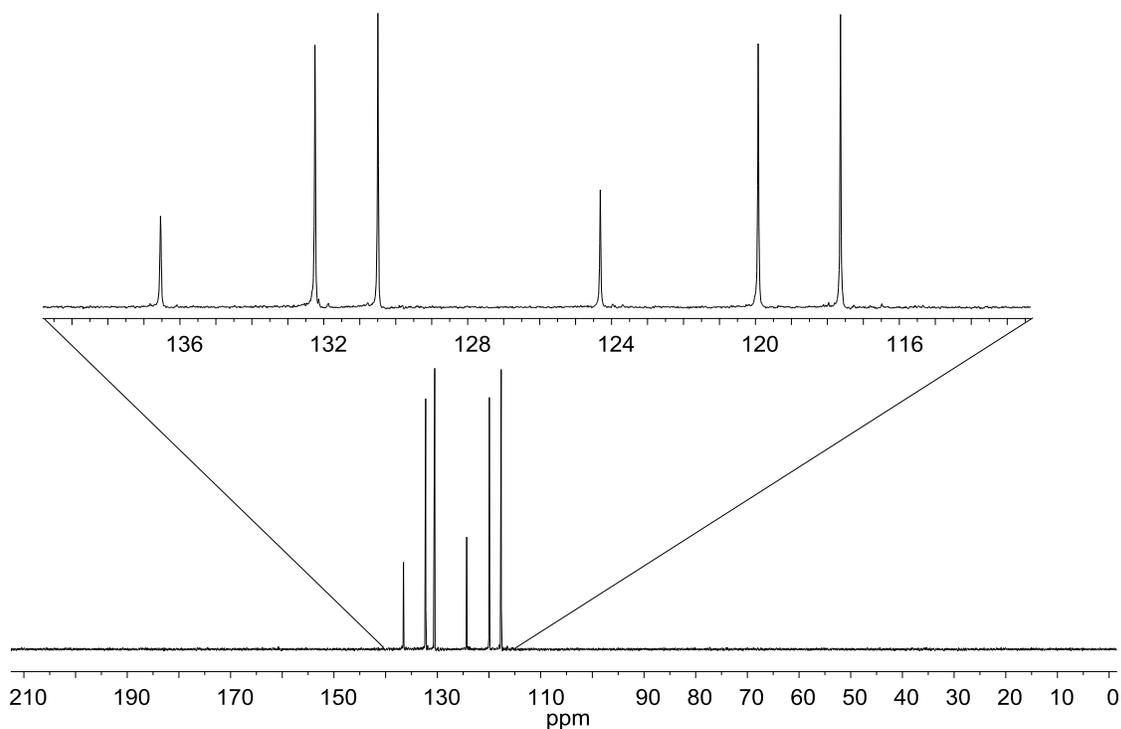
Primero se debe utilizar un disolvente de referencia, este debe ser el mismo en el que se disuelven los polímeros, por ejemplo, NMP, se coloca cierto volumen (aproximadamente 10 mL) los cuales se hacen subir por el viscosímetro como se muestra en la imagen, se colocan dos puntos de referencia, el punto A y el B, entonces se mide el tiempo que tarda el fluido en regresar, de esta manera se tiene una referencia. Posteriormente se repite el procedimiento con disoluciones poliméricas (se colocan 0.02 g de polímero en 10 mL de disolvente), el tiempo es medido a 25 °C, para asegurar esto, se puede colocar el viscosímetro en un baño de agua a dicha temperatura.

Apéndice B: Espectros de resonancia magnética nuclear complementarios

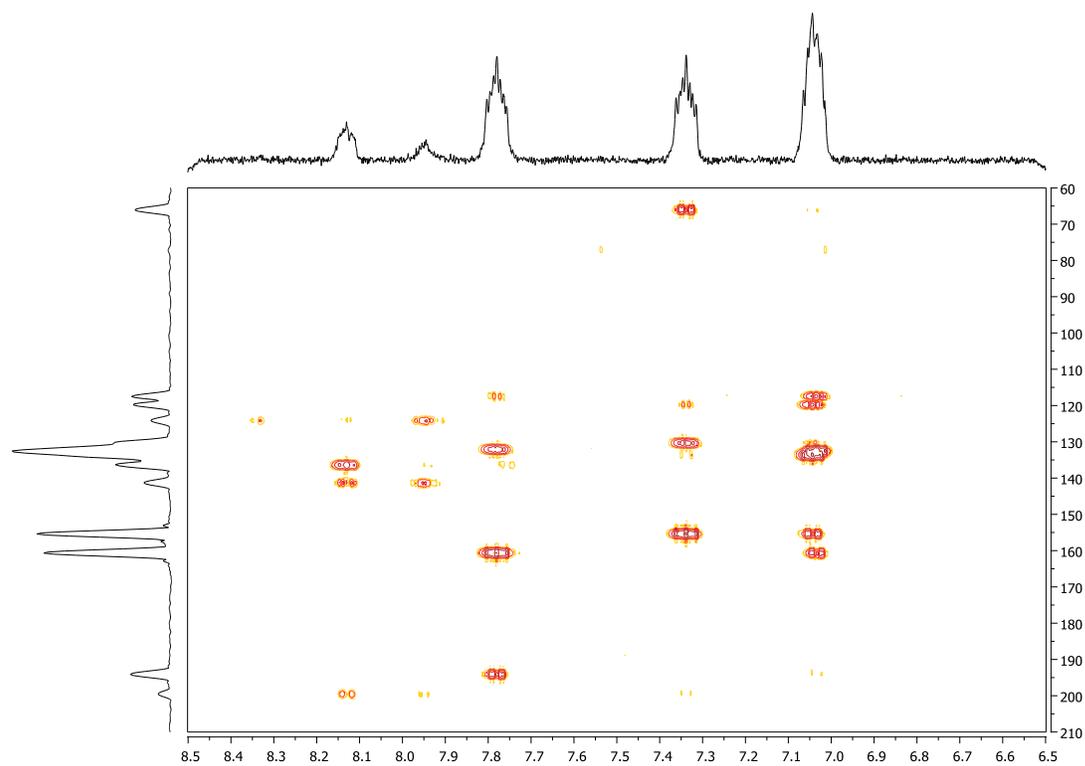
Los espectros presentados a continuación se realizaron para el apoyo de la interpretación y asignación de los espectros de carbono y protón. Todos los espectros que se muestran a continuación fueron tomados en el IIM en un equipo de 400 MHz así como también cada una de las muestras fue disuelta en CDCl_3 .

Se muestran espectros de DEP135 donde sólo se pueden observar carbonos con hibridación sp^2 en estos casos pertenecientes a los anillos aromáticos presentes en las muestras. El espectro NOESY muestra interacciones en el espacio entre carbonos y protones a 5 \AA , es decir, muestra acoplamiento a través del espacio. El espectro HMBC nos permite observar acoplamiento a 3 y hasta 5 enlaces de distancia carbono-protón.

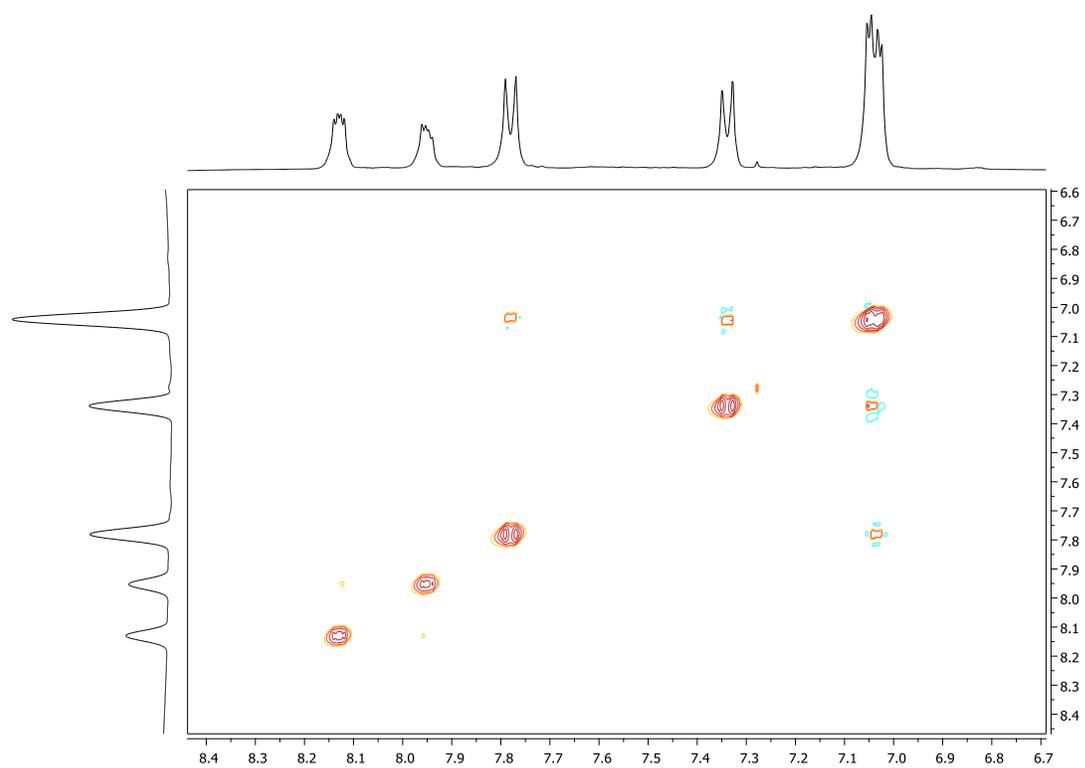
Polímero 1A Dept135

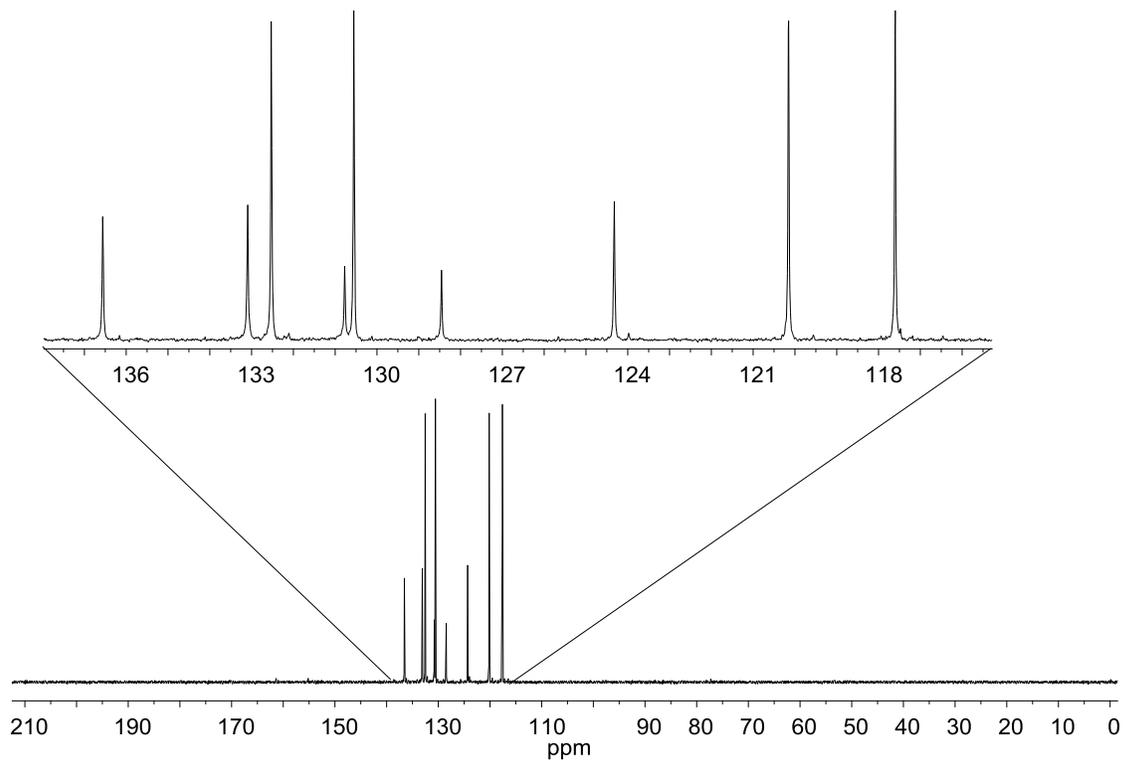
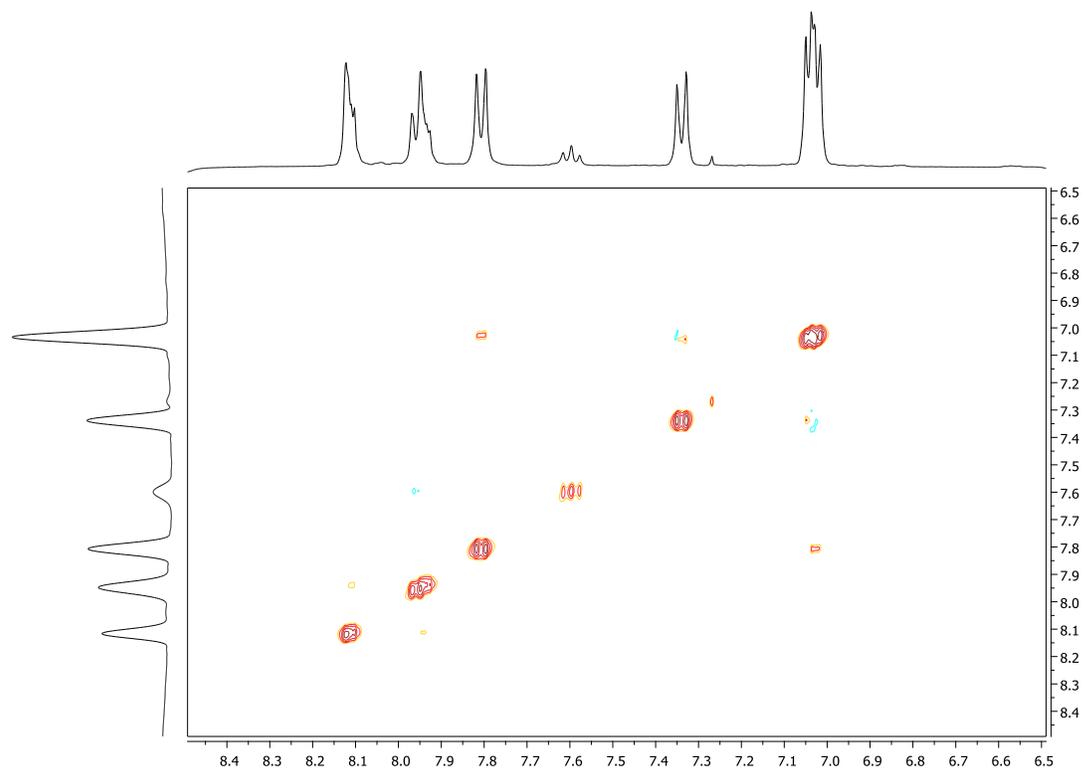


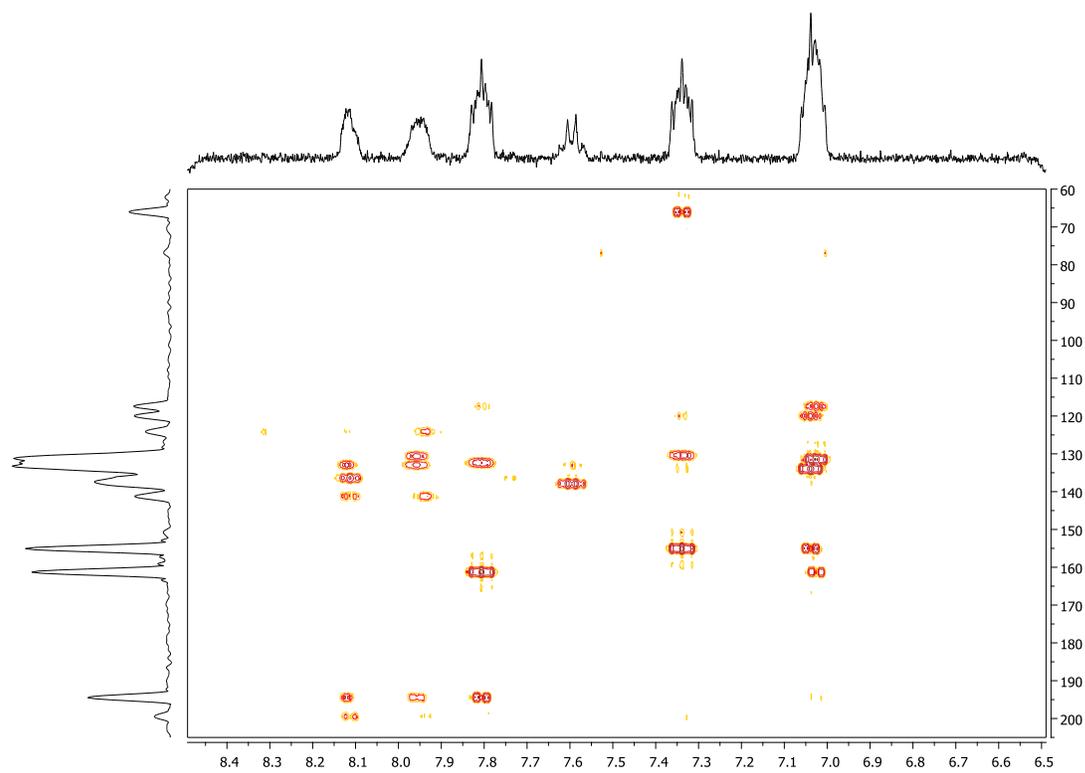
Polímero 1A HMBC



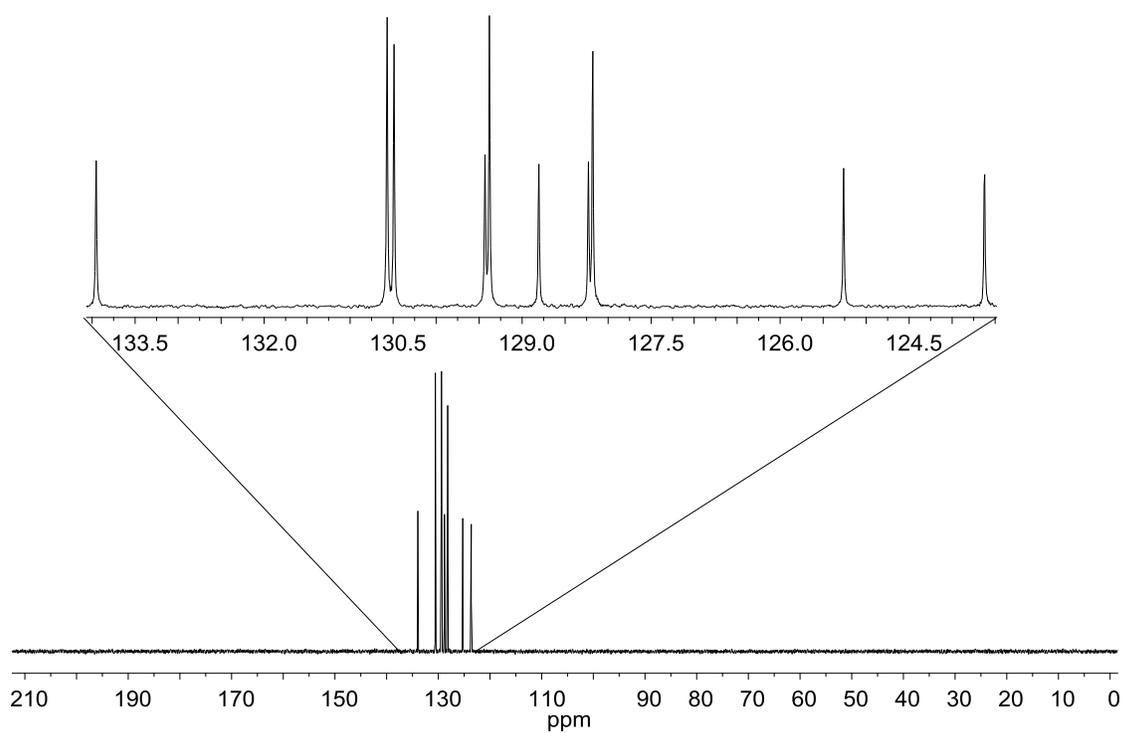
Polímero 1A NOESY



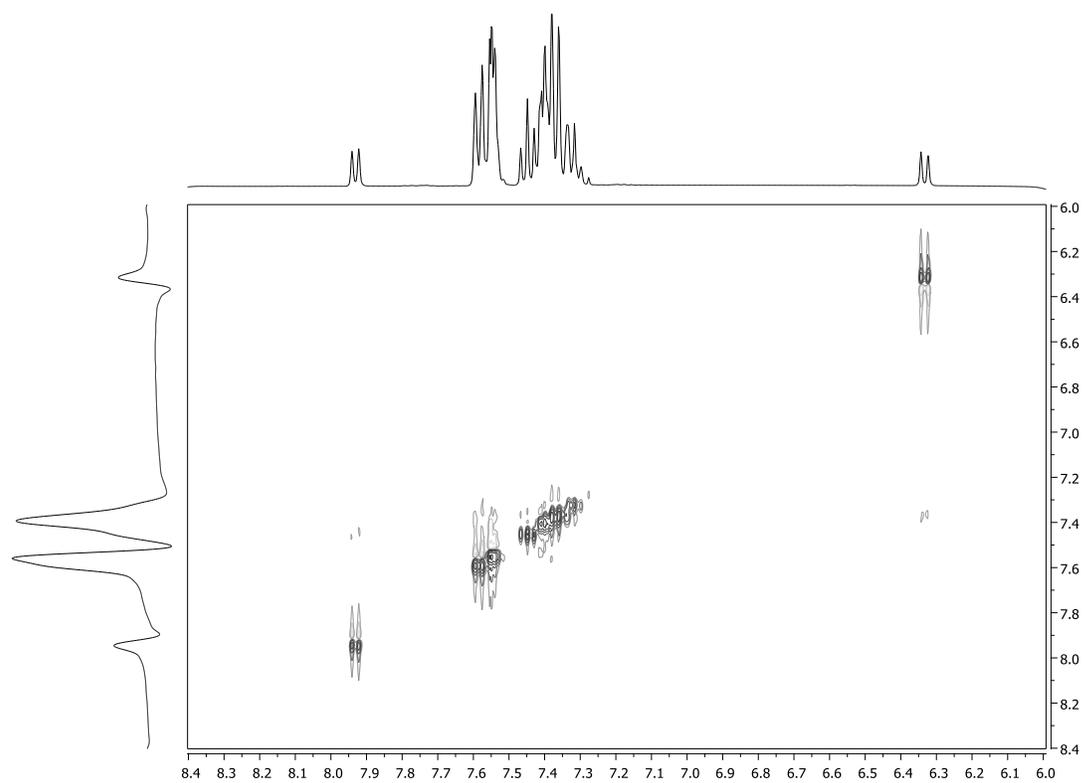
Polímero **1B** DEPT135Polímero **1B** NOESY

Polímero **1B** HMBC

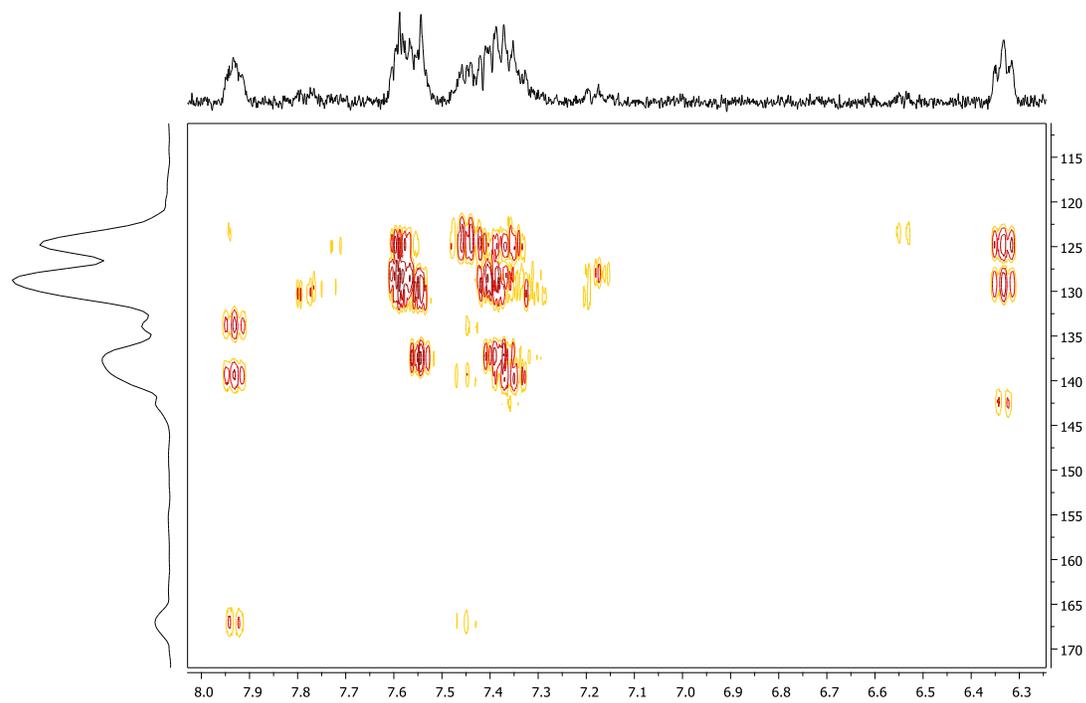
Modelo 2 DEPT135



Modelo 2 NOESY



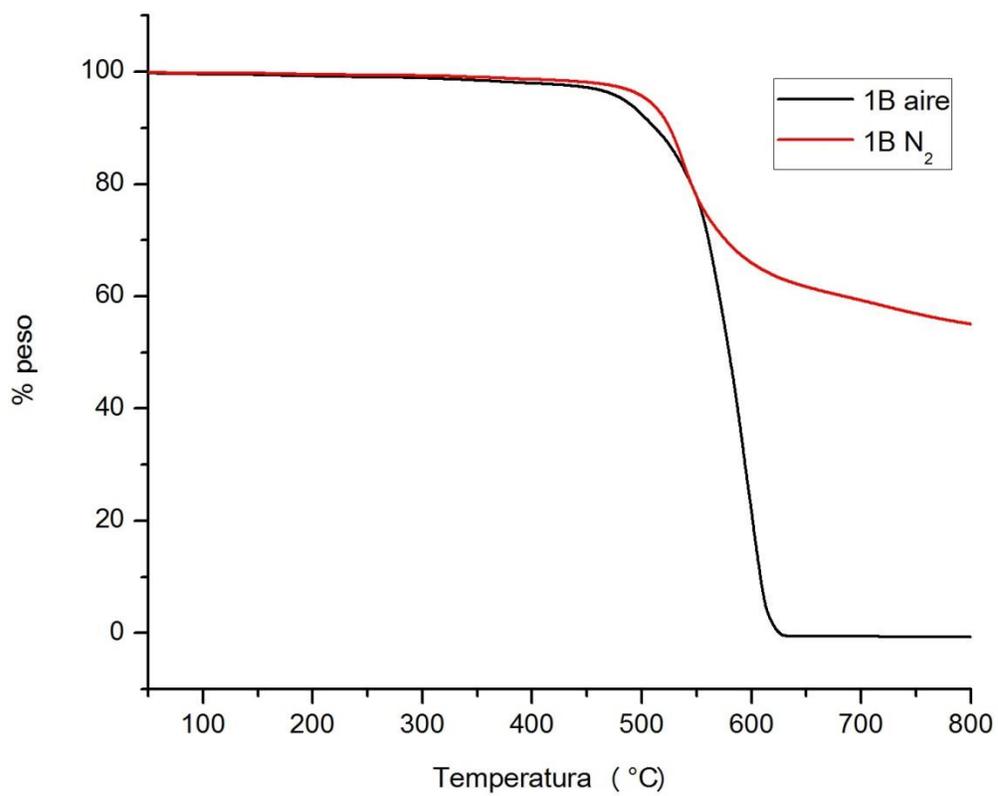
Modelo 2 HMBC



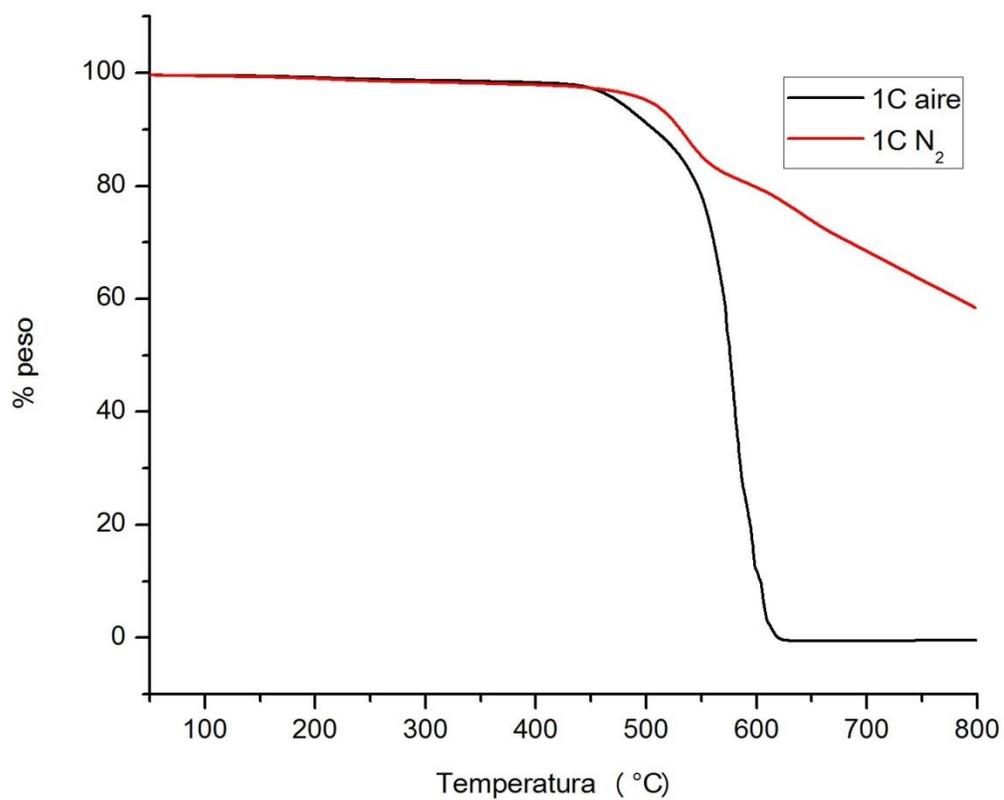
Apéndice C: Análisis térmico

Las pruebas de análisis térmico se llevaron a cabo en el IIM

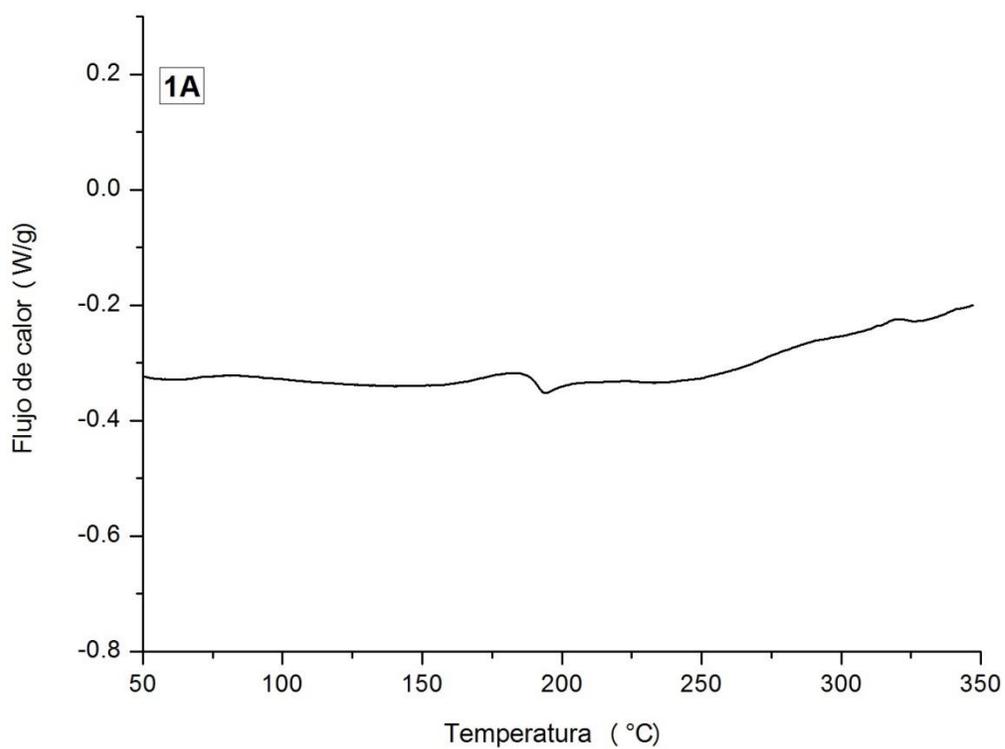
Termograma del polímero **1B** en aire y nitrógeno.



Termograma del polímero **1C** en aire y nitrógeno.



DSC del polímero **1A**



DSC del polímero **1B**