



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**POLIHIDROXIALQUILACIÓN NO ESTEQUIOMÉTRICA DE
 α -DICETONAS CON COMPUESTOS AROMÁTICOS CATALIZADA
POR SUPERÁCIDOS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. OLIVIA HERNÁNDEZ CRUZ

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. MIKHAIL ZOLOTUKHIN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. SERGUEI FOMINE
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DRA. MARÍA DEL PILAR CARREON CASTRO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

México, D.F. enero de 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente Dra. Martha Eugenia Albores Velasco

Secretario Dra. Betzabeé Marel Monroy Peláez

Vocal Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua

Vocal Dr. Serguei Fomine

Vocal Dr. Alberto Ruiz Teviño

Sitio donde se realizó la tesis:

LABORATORIO E009, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
EN MATERIALES, UNAM.



-¿Bonito? ¿Qué tan bonito? ¿Cómo caminar a media noche bajo un cielo estrellado?-le preguntó

-No sé, tal vez-respondió-. Investiguemos juntos.

A Deme, Gaby, Ros, Blan y Vic

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por su asesoría, apoyo y amistad brindada durante la realización de éste proyecto de tesis Doctoral.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular, al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por abrirme las puertas para alcanzar mis metas profesionales.

A CONACyT por la beca (No. 227109) otorgada para el desarrollo de mis estudios de Doctorado.

Al Dr. Gabriel Ramos, Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera, Dr. José Luis Maldonado y su equipo de colaboradores del Centro de Investigaciones en Óptica A.C. (CIO) por su asesoría y facilidades para realizar la caracterización de muestras poliméricas.

Al Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. (CICY), al Dr. Alberto Ruíz Treviño, al laboratorio de polímeros y membranas de la Universidad Iberoamericana por el apoyo en la caracterización de membranas de separación de gases.

A la Dra. Marel B. Monroy y mis compañeros del departamento de materiales de baja dimensionalidad por su ayuda en el uso y manejo de equipos de sputtering, además de otras técnicas y equipos de caracterización.

A la Dra. Carla Aguilar Lugo por el apoyo, disposición y asesoría para realizar copolimerizaciones ATRP, membranas de los polímeros sintetizados; así como, a la Dra. Larissa Alexandrova por las facilidades y recursos brindados.

Al M. en C. Jorge Cárdenas, Dr. Rubén Gaviño, M. en C. Isabel Chávez y al Q.I. Gerardo Cedillo por los análisis de Resonancia Magnética Nuclear.

A la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino por los análisis de caracterización térmica.

Al Fis. Josue Romero Ibarra, Dr. Omar Novelo del IIM-UNAM, Patricia Castillo de UAM-Iztapalapa y al Instituto de Física por el apoyo en microscopia SEM, TEM y STEM.

Al Dr. Raúl Montiel por los análisis e interpretación de los estudios de SAXS.

A la M. en C. Lizeth Ávila que sin su valiosa colaboración y aportaciones algunos resultados de ésta tesis no hubiesen sido posible ser mostrados.

Finalmente, un agradecimiento especial a mis compañeros del laboratorio LE009-IIM y a todas las personas que de alguna u otra manera han contribuido en la realización de éste proyecto, que con sus comentarios, críticas y compañía enriquecieron mi vida profesional y personal.

Artículos publicados

- **Hernández-Cruz, O.**; Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Alexandrova, L.; Ruiz-Treviño, F.; Ramos-Ortiz, A.; Maldonado, J.L.; Cadenas-Pliego, G. **High-Tg Functional Aromatic Polymers**. *Macromolecules*, **2015**, 48, 1026-1037.
- Olvera, L. I.; Zolotukhin, Mikhail; **Hernández-Cruz, Olivia**; Fomine, Sergei; Cárdenas, Jorge; Gaviño- Ramírez, Rubén; Ruiz-Treviño, F. Alberto. **Linear, single-strand heteroaromatic polymers from superacid catalyzed step-growth polymerization of ketones with bisphenols**. *A. C. S. Macro Letters*, **2015**, 4, 492-494.
- López, G.; **H.Cruz, O.**; Olvera, L.; Zolotukhin, M.; Fomine, S. **Mechanistic aspects of superacid mediated condensation of polyphenols with ketones. Implications for polymer synthesis**. *J.Mol. Model.*, **2014**, 20, 2474.

Congresos asistidos

- Frontier in polymer science. **Synthesis of novel functional polymers mediated a superacid catalyst**. Riva de Garda, Italia. 20-22 de mayo de 2015,
- QuimiUNAM 2015. **Síntesis de polímeros derivados de α -dicetonas funcionalizadas mediante catálisis superácida**. Ciudad de México 22-24 de abril de 2015.
- 2do simposium de estudiantes. IIM- UNAM, **Síntesis de polímeros funcionalizados mediante catálisis superácida**. Ciudad de México. 30 de julio al 1 de agosto de 2014.
- POLYMAT-2013. **Novel linear functional polymers based on aliphatic α -diketones and aromatic compounds**. Huatulco, Oaxaca, México. 13-17 de octubre de 2013.



Resumen

Dentro de la vida cotidiana existe una demanda constante de nuevos y mejores materiales que respondan a las necesidades del sector científico y tecnológico, como parte de ellos destacan los polímeros.

Por otro lado, la reacción de hidroxialquilación es una reacción muy versátil que permite el acoplamiento C-C mediante una reacción de condensación de un compuesto carbonílico y un compuesto aromático en presencia de un ácido como catalizador. A partir de los trabajos de G. Olah sobre activación superelectrófila la reacción de hidroxialquilación reacción cobró más relevancia debido a su alto potencial sintético y aplicaciones.

En la presente tesis, nosotros presentamos por primera vez la síntesis de una serie de polímeros derivados de α -dicetonas lineales, cíclicas y aromáticas con compuestos aromáticos, sintetizados mediante la reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos en condiciones estequiometrias y no estequiométricas. Además, también como parte del proceso experimental se desarrolló una técnica para estabilizar especies altamente reactivas en un medio superácido a cual nombramos *adición inversa*. Adicionalmente, polímeros funcionales aromáticos con altos valores de Tg y polímeros con fragmentos D-A-D fueron sintetizados durante el desarrollo de ésta tesis. La caracterización por diversas técnicas espectroscópicas FT-IR, ^1H y ^{13}C RMN; así como la caracterización térmica y de solubilidad son descritos en el capítulo 3.

Finalmente, las propiedades de los polímeros; así como, la potencial aplicación de éstos son descritas en el capítulo 4. Propiedades inesperadas como emisión de luz blanca, un interesante, inusual y dramático efecto de ciertos metales sobre la superficie de algunos polímeros, alta eficiencia cuántica de fluorescencia de algunos de nuestros polímeros sintetizados son algunos ejemplos que serán discutidos en ésta tesis doctoral.

Abstract

Within the 'daily life', there is a constant demand for new and better materials which respond the needs of the science and technology sector.as part can be found the polymers.

On another hand, the hydroxyalkylation reaction is a versatile method for the formation of the C-C-coupling by the condensation reaction of a carbonyl compound and aromatic compound in the presence of an acid as catalyst. From the works of G. Olah about superelectrophilic activation, the hydroxyalkylation reaction claimed more relevance because of its high synthetic potential and applications.

In this thesis, we first introduced the synthesis of a series of polymers derivated of linear, cyclic and aromatic α -diketones with aromatic compounds, synthesized by polyhydroxyalkylation reaction using superacids as catalyst, in stoichiometric and non-stoichiometric conditions. In addition, as part of experimental process, we developed a novel technique (*Inverse Addition*), in order to stabilize highly reactive species in superacid media.

In addition, aromatic functional polymers with high Tg values and polymers with D-A-D segments were synthesized during the development of this thesis. FT-IR, ^1H and ^{13}C NMR, thermal characterization and solubility data will be described in Chapter 3.

Finally, the polymers properties, as well as, the potential application of these will be described in Chapter 4. Unexpected properties as white light emission; an interesting, unusual and dramatic effect of certain metals on the surface of some polymers; high fluorescence quantum efficiency of some of our synthesized polymers are some examples that will be discussed in this thesis.



Índice General

Resumen	x
Abstrac	xi
Indice de abreviaturas	vii
CAPÍTULO 1	1
1. ANTECEDENTES	1
1.1. Polímeros, historia y panorama actual.	1
1.2. Reacción de hidroxialquilación.	3
1.3. Aplicaciones de la reacción de polihidroxialquilación en la síntesis de polímeros.....	5
1.4. Conceptos básicos de la teoría clásica de policondensación y efecto no estequiométrico.	8
1.5. α -Dicetonas, síntesis, reactividad y aplicaciones.	12
1.6. Tarea y trabajo de investigación.....	15
1.6.1. Objetivo general	19
1.6.2. Objetivos particulares	20
CAPÍTULO 2	21
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	21
2.1 Purificación de monómeros, catalizadores y disolventes utilizados.	21
2.2 Síntesis de polímeros.....	24
2.2.1. Síntesis de polímeros derivados de α-dicetonas lineales con diversos compuestos aromáticos.	25
2.2.1.1. Síntesis del polímero 2aA. (<i>Adición Directa</i>).	25
2.2.1.2. Síntesis del polímero 2aA. (<i>Adición Inversa</i>).	25
2.2.1.3. Síntesis del polímero 2aB. (<i>Adición Inversa</i>).	25
2.2.1.4. Síntesis del copolímero 2aAB. (<i>Adición Inversa</i>).	26
2.2.1.5. Síntesis del polímero 2aC. (<i>Adición Inversa</i>).	26
2.2.1.6. Síntesis del polímero 2aD. (<i>Adición Inversa</i>).	26
2.2.1.7. Síntesis del polímero 2bA. (<i>Adición Inversa</i>).	27
2.2.1.8. Síntesis del polímero 2bD. (<i>Adición Inversa</i>).	27

2.2.1.9. Síntesis del polímero 2cA. (<i>Adición Inversa</i>).....	27
2.2.1.10. Síntesis del polímero 2dA. (<i>Adición directa</i>).....	28
2.2.1.11. Síntesis del polímero 2eA. (<i>Adición directa</i>).....	28
2.2.1.12. Síntesis del polímero 2fA. (<i>Adición directa</i>).....	28
2.2.1.13. Síntesis del polímero 2fB. (<i>Adición directa</i>).....	28
2.2.1.14. Síntesis del polímero 2gA. (<i>Adición directa</i>).....	29
2.2.1.15. Síntesis del polímero 2hD. (<i>Adición directa</i>).....	29
2.2.1.16. Síntesis del polímero 2xA.....	29
2.2.1.17. Modificación química del polímero 2aA.....	29
2.2.2. Síntesis de polímeros derivados de α-dicetonas cíclicas con diversos compuestos aromáticos.....	30
2.2.2.1. Síntesis del polímero 2iA.....	30
2.2.2.2. Síntesis del polímero 2iD.....	30
2.2.2.3. Síntesis del polímero 2jA.....	30
2.2.2.4. Síntesis del polímero 2kA.....	31
2.2.2.5. Síntesis del polímero 2kD.....	31
2.2.3. Síntesis de polímeros derivados de α-dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos.....	31
2.2.3.1 Compuestos aromáticos.....	32
2.2.3.1.1. Síntesis del polímero 2/A.....	32
2.2.3.1.2. Síntesis del polímero 2/D.....	32
2.2.3.1.3. Síntesis del polímero 2/E.....	32
2.2.3.1.4. Síntesis del polímero 2mA.....	33
2.2.3.1.5. Síntesis del polímero 2mB.....	34
2.2.3.1.6. Síntesis del polímero 2mC.....	34
2.2.3.1.7. Síntesis del polímero 2mD.....	35
2.2.3.1.8. Síntesis del polímero 2mE.....	35
2.2.3.1.9. Síntesis del polímero 2mF.....	35
2.2.3.1.10. Síntesis del polímero 2mG.....	36
2.2.3.1.11. Síntesis del polímero 2mH.....	36
2.2.3.1.13. Síntesis del polímero 2mJ.....	36
2.2.3.1.14. Síntesis del polímero 2mK.....	37
2.2.3.1.15. Síntesis del copolímero 2mpD.....	37

2.2.3.1.16. Síntesis del polímero 2nA.	37
2.2.3.1.17. Síntesis del polímero 2nB.	38
2.2.3.1.18. Síntesis del polímero 2nD.	38
2.2.3.1.19. Síntesis del polímero 2nE.	38
2.2.3.1.20. Síntesis del copolímero 2npA.	38
2.2.3.1.21. Síntesis del copolímero 2npD.	39
2.2.3.1.22. Síntesis del polímero 2oA (<i>No estequiométrico</i>).	39
2.2.3.1.23. Modificación química del copolímero de 2npA- <i>tert</i> B.	39
2.2.3.1.24. Modificación química del copolímero de 2npA-P.	40
2.2.3.2 Compuestos aromáticos tipo D-A-D.	40
2.2.3.2.1. Síntesis del monómero M3.	40
2.2.3.2.2. Síntesis del monómero M4.	40
2.2.3.2.3. Síntesis del polímero 2mM3.	41
2.2.3.2.4. Síntesis del polímero 2nM3.	41
2.2.3.2.5. Síntesis del polímero 2pM3.	41
2.2.3.2.6. Síntesis del polímero 2qM3.	41
2.2.3.2.7. Síntesis del polímero 2mM4.	42
2.2.3.2.8. Síntesis del polímero 2nM4.	42
2.2.3.2.9. Síntesis del polímero 2pM4.	42
2.2.3.2.10. Síntesis del polímero 2qM4.	43
2.2.3.3 Compuestos bisfenólicos.	43
2.2.3.3.1. Síntesis del monómero N.	43
2.2.3.3.2. Síntesis del polímero 2aL.	43
2.2.3.3.3. Síntesis del polímero 2gL.	44
2.2.3.3.4. Síntesis del polímero 2fM.	44
2.2.3.3.5. Síntesis del polímero 2/L.	44
2.2.3.3.6. Síntesis del polímero 2mL.	44
2.2.3.3.7. Síntesis del polímero 2mM.	45
2.2.3.3.8. Síntesis del polímero 2mN.	45
2.2.4. Preparación de nanofibras.	45
2.3. Caracterización de polímeros.	45
2.3.1. Técnicas de caracterización de polímeros.	46
2.3.1.1. Solubilidad.	46

2.3.1.2 Viscosidad.	46	
2.3.2. Análisis estructural de los polímeros sintetizados.	46	
2.3.2.1. Espectroscopia FT-IR.	46	
2.3.2.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).	46	
2.3.3. Análisis térmico de los polímeros sintetizados.....	47	
2.3.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	47	
2.3.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	47	
2.4. Técnicas de evaluación de propiedades.....	47	
2.4.1. Espectros de absorción, reflexión, fotoluminiscencia y cálculos de eficiencia cuántica.	47	
2.4.2. Microscopia SEM, TEM y STEM.	48	
2.4.2. Análisis de SAXS.	48	
CAPÍTULO 3	49	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	49	
3.1	Polímeros derivados de α-dicetonas lineales con compuestos aromáticos.	49
3.1.1 Polímeros derivados de α -dicetonas alquílicas y análogos.....	50	
3.1.2. Polímeros derivados de ácidos carboxílicos.....	55	
3.1.4. Polímeros derivados de α -dicetonas alifáticas halogenadas.....	58	
3.1.5. Reactividad y accesibilidad de los grupos funcionales.....	61	
3.1.5. Mecanismo de polimerización de α -dicetonas alifáticas.	63	
3.1.6. Solubilidad y propiedades térmicas de los polímeros sintetizados a partir de α -dicetonas lineales con compuestos aromáticos.	67	
3.2 Polímeros derivados de α-dicetonas cíclicas con compuestos aromáticos.	69	
3.3 Polímeros derivados de α-dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos.	74	
3.3.1. Polímeros derivados de α-dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos.	75	
3.3.1.1 Polímeros derivados de Indan-1,2-diona.....	75	
3.3.1.2. Polímeros derivados de acenaftenoquinona.....	78	
3.3.1.2. Polímeros derivados de aceantrenoquinona.	87	
3.3.1.2. Polímeros derivados de fenantrenoquinona.	93	

3.3.1.3. Modificación química de los polímeros derivados de α -dicetonas con compuestos aromáticos.	94
3.3.1.4. Solubilidad y estabilidad térmica de los polímeros sintetizados a partir de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos.	96
3.3.2. Polímeros derivados de α-dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos tipo D-A-D.	100
3.3.2.1. Polímeros derivados de M3.	102
3.3.2.2. Polímeros derivados de M4.	107
3.3.2.3. Solubilidad y estabilidad térmica de los polímeros derivados de compuestos aromáticos tipo D-A-D.	112
3.3.3. Polímeros derivados de α-dicetonas con bisfenoles.	114
3.3.3.1. Polímeros derivados de α -dicetonas alifáticas y α -dicetonas aromáticas.	115
CAPÍTULO 4	122
4. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS SINTETIZADOS.	122
4.1. Polímeros con propiedades ópticas.	122
4.1.1. Polímeros con propiedades fotoluminiscentes.	122
4.1.2. Polímeros con emisión de luz blanca.	131
4.1.3. Formación de nanofibras.	133
4.2. Formación de nanopartículas Au.	136
4.3. Polímeros aplicados a la tecnología en membranas de separación de gases.	144
4.4. Polímeros como macroiniciadores para la copolimerización ATRP.	146
CAPÍTULO 5	151
5. CONCLUSIONES.	151
6. Bibliografía	153
Anexos	159
Anexo A: α -Dicetonas alifáticas	160
Anexo B: α -Dicetonas aromáticas	173
Apéndice C: Aromáticos tipo D-A-D	190
Anexo D: Propiedades Ópticas	207

Índice de abreviaturas.

AE	Afinidad electrónica
ATP	Trifosfato de adenosina
ATR	Reflexión Total Atenuada
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomo
D-A-D	Donador-aceptor-donador
DEPT	Aumento sin distorsión por transferencia de polarización.
DMAAC	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
ED	Energía de disociación
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
HMBC	Correlación heteronuclear a múltiples enlaces
HSQC	Coherencia múltiple cuántica heteronuclear
MSA	Ácido metanosulfónico
NMP	N-metilpirrolidona
PI	Potencial de ionización
PMMA	Polimetilmetacrilato
RMN	Resonancia magnética nuclear
SAXS	Dispersión de rayos X de bajo ángulo
SEM	Microscopía electrónica de barrido

SERS	Espectroscopia Raman de superficie mejorada
STEM	Microscopia electrónica de barrido y transmisión
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TCE	Tetracloroetano
TFA	Ácido trifluoroacético
TFSA	Ácido trifluorometanosulfónico
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano

CAPÍTULO 1

1. ANTECEDENTES.

1.1. Polímeros, historia y panorama actual.

Seleccionar y producir un material para alguna aplicación específica, involucra algunas consideraciones, por ejemplo; las propiedades del material (mecánicas, térmicas, ópticas y químicas); condiciones de servicio (temperatura de operación, humedad); tiempo de servicios; impacto ambiental, de salud y de seguridad; aspectos económicos; de apariencia (forma, color, superficie); tipo de producción (moldeo por inyección, extrucción, moldeo por compresión, etc); por mencionar algunos aspectos a considerar.

La selección del material, sin parecer drásticos, puede significar la vida o la muerte en algunos casos, por ejemplo; el accidente de transbordador espacial *Challenger*, que enero de 1986 se desintegró a 73 s después de su lanzamiento, aparentemente resultado de una incorrecta elección del material adecuado en el sistema de combustible¹.

Dentro de la ciencia e ingeniería de materiales, los materiales poliméricos han resultado ser primordiales en diversas aplicaciones del sector académico, comercial e industrial por sus múltiples propiedades.

Este tipo de materiales están constituidos por una serie de unidades repetitivas, las cuales son llamados monómeros, para formar moléculas más grandes llamadas polímero; de hecho, el nombre de polímero proviene del griego *-poli* muchos y *-meros* partes²; es decir, la unión de muchas partes. Con frecuencia a los polímeros se les suele llamar macromoléculas, dado el peso molecular que puede llegar alcanzar.

Los polímeros suelen clasificarse regularmente de acuerdo a su naturaleza de origen, por ejemplo, algunos de ellos, tales como las proteínas, celulosa se encuentran en la naturaleza, mientras que otros como, poliestireno y nylon se produce mediante alguna ruta sintética. También los polímeros pueden ser clasificados acorde a su respuesta térmica, entre algunas otras clasificaciones.

Los primeros datos conocidos sobre la síntesis de polímeros datan de 1839, cuando Eduard Simon, un farmacéutico en Berlín, al destilar una resina proveniente del “Árbol de Turquía” con una disolución de carbonato de sodio obtenía un aceite al cuál llamo *estírol*, éste aceite es lo que hoy llamamos estireno. Simon, después de algunos días observó que este aceite presentaba un aspecto espeso, como una gelatina, a lo que llamó *óxido de estírol*, actualmente se sabe que la observación de Simon fue polimerización de estireno³.

Uno de los avances más significativos en la historia de la síntesis de polímeros ha sido la invención de la bakelita, el primer polímero de naturaleza totalmente sintética (realizada por Leo Baekeland a partir de fenol y formaldehído en 1907) que llevó al desarrollo de la química en ésta área⁴.

Como se mencionó con anterioridad, los materiales poliméricos tienen mucha importancia en diversos ámbitos e incluso han llegado a desplazar o complementar algunos materiales tradicionales como la madera, metales, cerámicos y fibras naturales. Vale la pena recordar que la industria de los dispositivos médicos anteriormente se basaba en el uso de materiales de vidrio (tubos intravenosos, envases) y de metales (instrumentos de cirugía, prótesis); actualmente, muchos de estos dispositivos se hacen a base de polímeros: los catéteres están hechos de siliconas, algunos envases médicos están hechos de poliolefinas⁵, solo por mencionar un ejemplo.

En este contexto, queda en evidencia que diversos polímeros han demostrado que se pueden utilizar en diversos campos, desde el hogar, ingeniería, medicina, deportes, etc. Sin embargo, las nuevas necesidades presentan una demanda constante de nuevos materiales que cumplan y superen las expectativas de los ya existentes. Es por ello, que la investigación en esta área sigue siendo primordial en la ciencia.

La síntesis de estos nuevos materiales, implica la generación de metodologías que resulten ser muy eficientes. También implica realizar una ***búsqueda de nuevos procesos sencillos y materias primas asequibles y comercialmente disponibles, que generen materiales innovadores.*** En este sentido, el Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM ha participado arduamente en este tema; concretamente, nuestro grupo de investigación ha desarrollado una metodología novedosa y eficiente para la síntesis de nuevos polímeros. Dentro de este trabajo se hablará con más detalle al respecto.

1.2. Reacción de hidroxialquilación.

La reacción de hidroxialquilación, es una reacción de condensación entre un compuesto carbonílico y un compuesto aromático en presencia de un ácido como catalizador. Los primeros reportes de esta reacción datan de 1872, cuando Baeyer hace reaccionar al tricloroaldehído con benceno en presencia de ácido sulfúrico⁶. La reacción de hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática. En una reacción de hidroxialquilación, la especie alquilada genera un carbocation, usualmente la reacción no se detiene en el primer paso de generación del alcohol, sino continúa hasta generar un compuesto diarilado, dependiendo de las condiciones de reacción (*Fig. 1*).

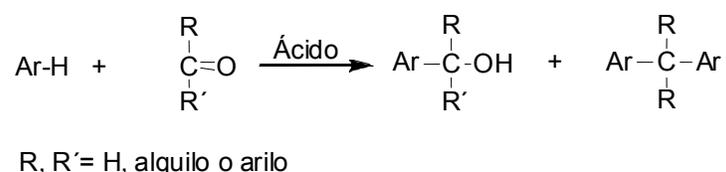


Fig. 1.1. Esquema general de la reacción de hidroxialquilación.

La versatilidad de esta reacción, permite el acoplamiento directo C-C, por lo que se ha convertido en reacción base para un número importante de conversiones sintéticas, tanto a nivel científico como industrial⁷. Un ejemplo claro de la aplicación de esta reacción es la síntesis de Bisfenol A, compuesto base para polímeros, pigmentos y tintes a partir de fenol y acetona en presencia de ácido sulfúrico como catalizador (*fig.2*).

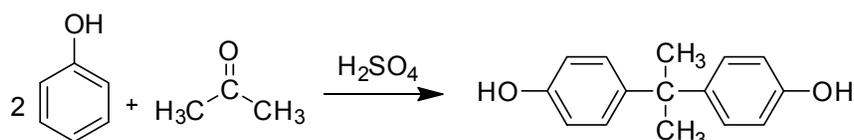


Fig. 1.2. Síntesis de Bisfenol A mediante la reacción de hidroxialquilación.

A pesar del amplio potencial y aplicaciones de esta reacción, se veía limitada a ciertos requerimientos como el uso de compuestos aromáticos activados (nucleofílicos) como fenoles o aril ésteres. Con arenos no activados o desactivados (benceno, clorobenceno, nitrobeneno) la reacción de hidroxialquilación no se lleva a cabo. A partir de los trabajos de G. Olah (premio Nobel de Química, 1994) sobre generación de superelectrófilos y el uso de superácidos⁶ para la generación de especies altamente reactivas, ha habido un gran avance en la química sintética, incluyendo las reacciones de

hidroxialquilación. Olah observó que un eficiente catalizador para éste y otro tipo de reacciones es el ácido trifluorometanosulfónico, un superácido, capaz de generar de manera muy eficiente especies superelectrofilicas altamente reactivas, lográndose obtener compuestos con altos rendimientos y alta selectividad en diversos casos. Acorde a la definición de Gilliespie, un superácido es cualquier sistema que presente mayor acidez al ácido sulfúrico concentrado al 100%⁹.

En la literatura se describen un sin fin de compuestos sintetizados a partir de cetonas y aldehídos con benceno. *T. Ohwada* en 1995, por ejemplo, reporta la reactividad de benceno con benzaldehído en presencia de de ácido triflico (ácido trifluorometanosulfónico) como catalizador, para formar trifenilmetano¹⁰ (Fig.3).

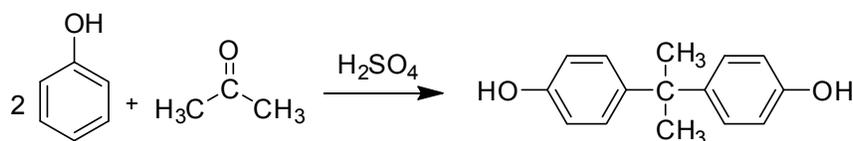


Fig. 1.3. Síntesis de trifenilmetano mediante la reacción de hidroxialquilación catalizada por ácido triflico.

También se ha descrito en la literatura la reacción de aril trifluoroacetonas con benceno utilizando ácido triflico como catalizador para generar compuestos diarilados con rendimientos superiores al 70%¹¹ (Fig.4).

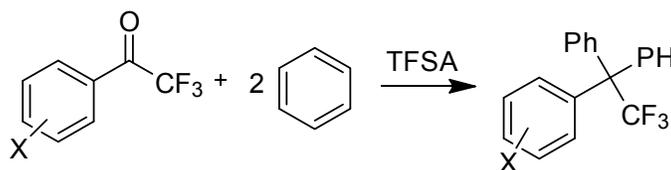


Fig. 1.4. Reacción de hidroxialquilación de aril trifluoroacetonas con benceno catalizada por ácido triflico.

Un ejemplo más de la aplicación de la reacción de hidroxialquilación es la síntesis de 3,3,3- diariloxindoles derivados de isatinas¹² (ver. Fig. 5). Los derivados de oxindoles son conocidos por poseer actividad biológica como antibacteriales, antiprotozoarios y antiinflamatorios.

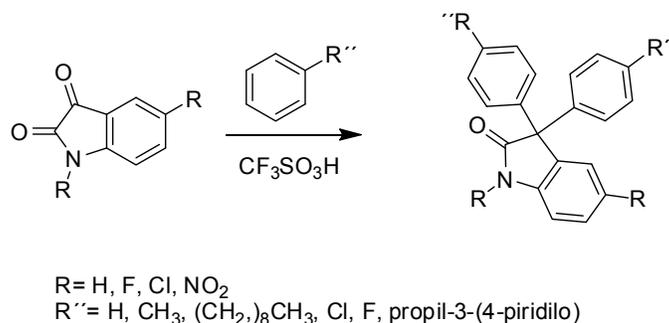


Fig. 1.5. Síntesis de 3,3,3-diariloxidoles derivados de isatinas mediante la reacción de hidroxialquilación catalizada por superácidos.

De esta manera, la reacción de hidroxialquilación utilizando superácidos como catalizadores han sido parteaguas para la generación de un gran avance dentro de la química sintética y de nuevos materiales como se verá continuación.

1.3. Aplicaciones de la reacción de polihidroxialquilación en la síntesis de polímeros.

Dentro de la química sintética las reacciones de acoplamiento directo C-C resultan de gran utilidad no solo en la generación de moléculas orgánicas pequeñas sino también en la generación de materiales poliméricos. Algunas de las reacciones más empleadas para la generación de polímeros mediante esta vía de acoplamiento es a través de las reacciones de Suzuki, Stille, Heck, Buchward-Hartwig o Sonogashira¹³, que si bien por años han resultado ser muy eficientes, la inclusión de un metal dentro de la ruta de síntesis o la estabilización y/o eficiencia de los catalizadores, así como la purificación de los monómeros y productos generados pueden ser una limitante costosa para algunas aplicaciones.

Como se mencionó en el apartado anterior, la reacción de hidroxialquilación es una reacción muy versátil que permite el acoplamiento C-C directo y a partir de los trabajos de Olah sobre la activación superelectrofilica, es posible hacer reaccionar diversos compuestos, entre ellos compuestos diarilados. Recientemente, en el instituto de investigaciones en materiales de la UNAM se logró sintetizar por primera vez polímeros utilizando la reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos (Fig. 6); haciendo reaccionar isatina, un compuesto dicarbonílico y diversos compuestos aromáticos para generar polímeros del tipo de los poliarileneoxidoles¹⁴(Fig.7). De ésta manera se abre una nueva línea de investigación dentro de la síntesis de polímeros, concretamente nuestro grupo de trabajo ha participado activamente en la generación de conocimiento alrededor de ésta novedosa metodología.

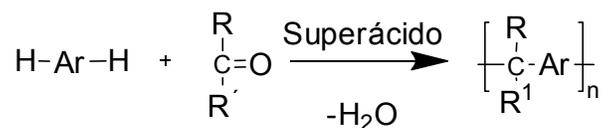


Fig. 1.6. Esquema general de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos.

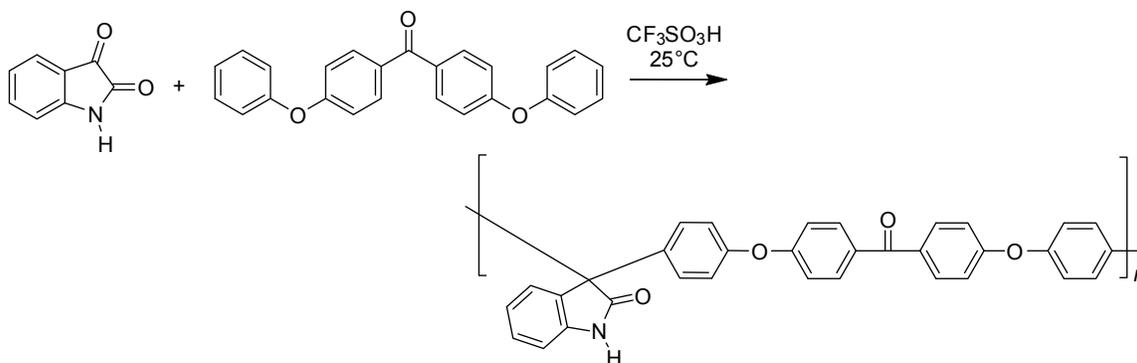


Fig. 1.7. Síntesis de un polímeros (derivado isatina y 4,4'-difenoxybenzofenona) tipo poliarileneoxidol sintetizado mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos.

Utilizando la reacción de polihidroalquilación se ha podido generar polímeros derivados de fluorocompuestos, que han resultado ser eficientes al emplearse en la elaboración de membranas de permeación de gases¹⁵.

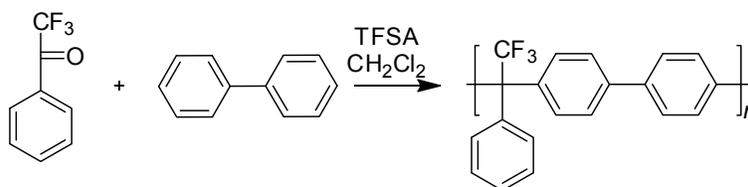


Fig. 1.8. Polímero derivado de 2,2,2-trifluoroacetofenona con bifenilo sintetizado mediante polihidroalquilación catalizada por superácidos.

En 2012, A. R. Cruz y colaboradores publicaron la síntesis de polímeros lineales de ultra alto peso molecular derivados de isatina y compuestos aromáticos utilizando ácido triflúrico como catalizador¹⁶ (Fig. 9), con bajas polidispersidades, lo cual demuestra que la reacción de polihidroalquilación no solo permite obtener polímeros en un solo paso de reacción sino que también es una reacción selectiva.

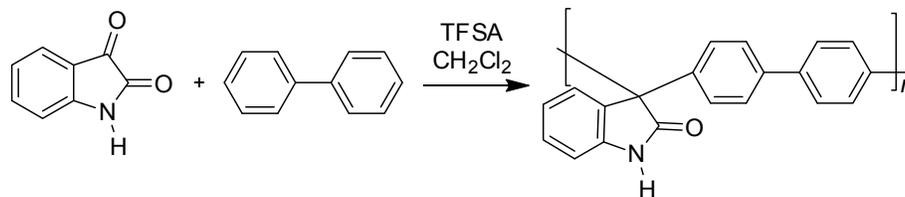


Fig. 1.9. Polimerización catalizada por superácidos de isatina con bifenilo.

Utilizando esta reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos no sólo ha sido posible la generación de polímeros lineales sino también hiperramificados, estos polímeros tienen una especial atención debido a que pueden ser una atractiva alternativa como sustitutos de dendrímeros, ya que los polímeros hiperramificados pueden ser generados en un sólo paso de reacción. En ésta dirección, *Smet y colaboradores* publicaron la síntesis de polímeros hiperramificados a partir de un monómero base isatina utilizando ácido triflico como catalizador con un grado de hiperramificación del 100%¹⁷.

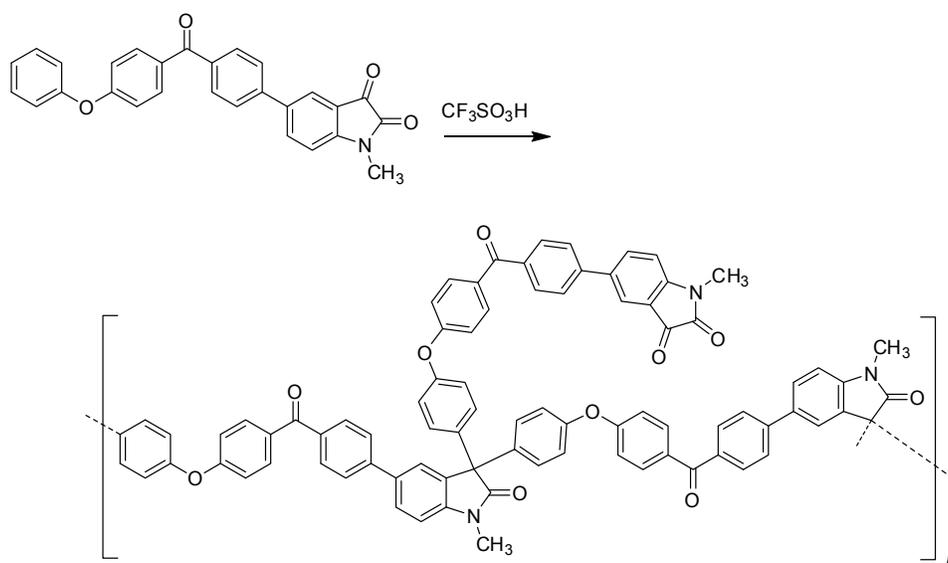


Fig. 1.10. Polímero hiperramificado base isatina.

Con lo anterior queda en evidencia la efectividad de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos para la generación de diversas estructuras poliméricas; sin embargo, la exploración de esta reacción hacia otros monómeros, así como la generación de nuevos materiales, propiedades y su potencial aplicación continua siendo un potente campo de investigación.

1.4. Conceptos básicos de la teoría clásica de policondensación y efecto no estequiométrico.

Dentro de la teoría clásica de policondensación se plantean dos conceptos fundamentales:

1. **Igual reactividad entre los grupos funcionales**, es decir; en cualquier etapa de la polimerización todos los grupos funcionales presentan la misma reactividad sin considerar el tamaño de la molécula a la que se unirán.
2. **Estequiometría de los monómeros**, esto significa; que un imbalance estequiométrico decrece el grado de polimerización y para poder obtener polímeros lineales de alta masa molecular se deben utilizar cantidades estequiométricas exactas¹⁸.

Al respecto, podemos decir, que en la literatura se reportan algunas excepciones. En cuanto a la reactividad, se han reportado casos, donde el grupo funcional que presenta mayor reactividad es el que reacciona primero, por ejemplo, monómeros asimétricos como: toluen-2,4-diisocianato, propano-1,2-diol y butan-1,3-diol¹⁹.

Generalmente, se han publicado ejemplos de reacciones de polimerización, donde el primer paso de reacción es más rápido que el segundo, empero; también existen ejemplos donde sucede lo opuesto, tal es el caso de la polimerización de 2,2-dicloro-1,3-benzodioxazole y 4,4'-isopropilidendifenol donde se incrementa la velocidad del segundo paso de reacción cuando dos grupos funcionales están presentes sobre un mismo átomo²⁰.

En cuanto a la estequiometría de la reacción, como se enumeró en párrafos anteriores, acorde a la teoría, para que dos monómeros reactivos puedan generar polímeros de alta masa molecular vía policondensación debe existir estequiometría en la reacción. Si la estequiometría de la reacción está fuera de balance por la contaminación de impurezas por ejemplo, decrece el grado de polimerización, sin embargo, una vez más encontramos que existen algunas excepciones.

Un ejemplo reciente y que concierne a la reacción de polihidroxiálquilación catalizada por superácido es reportado por *M. T. Guzmán-Gutiérrez*. En éste trabajo se describe como al hacer reaccionar trifluoroacetona con 4,4'-dihidroxibenzofenona utilizando ácido triflico como catalizador se obtiene un polímero lineal (*Fig. 11*), y además, se observa que al agregar un exceso del compuesto carbonílico disminuyen dramáticamente los tiempos de reacción, así

como hay un incremento muy significativo en la masa molecular del polímero²¹ (Fig. 12).

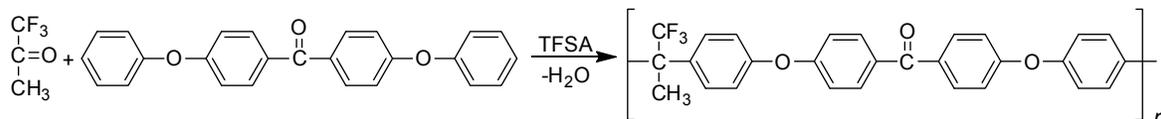


Fig. 1.11. Polímero derivado de trifluoroacetona y 4,4'-dihidroxibenzofenona.

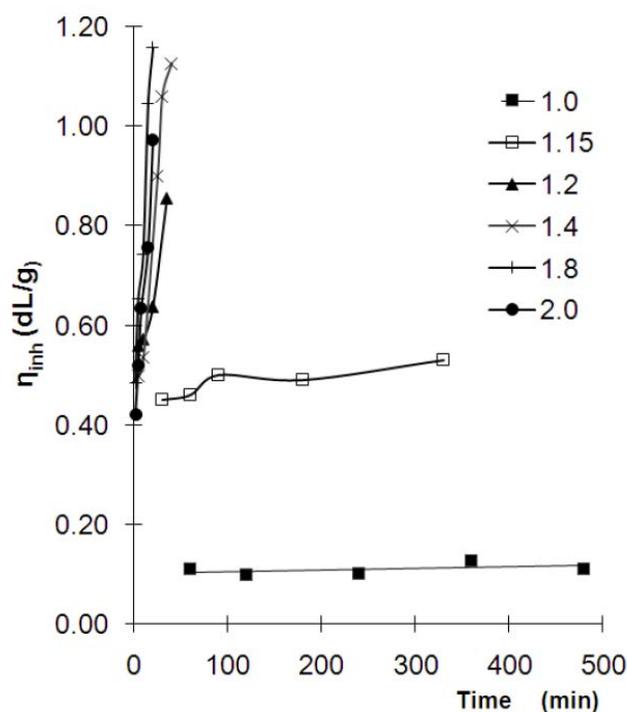


Fig.1.12. Relación de la viscosidad con respecto de la variación estequiométrica de la reacción de polihidroalquilación de trifluoroacetona y 4,4'-difenoxibenzofenona.

La teoría clásica de policondensación predice que la distribución de la masa molecular obtenida de un polímero a altas conversiones es de 2, lo cual significa que en este tipo de polimerizaciones no se puede obtener polímeros de baja polidispersidad. Recientes estudios han demostrado que una limitante es la formación de macrociclos²², obviamente, la supresión de estos es necesaria para obtener polímeros lineales de alta masa molecular. En esta dirección se han realizado numerosas investigaciones, las cuales han conducido a encontrar que, creando una diferencia en la reactividad de los grupos funcionales, es posible

transformar el mecanismo de polimerización de crecimiento por pasos a crecimiento en cadena en sistemas de polimerización AB^{23, 24}.

Trabajos recientes sobre sistemas de polimerización A₂ + B₂ han demostrado que la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos, además de permitir obtener polímeros con alta masa molecular, también pueden tener bajas polidispersidades (*Tabla 1*) (el sistema de estudio fue isatina-bifenilo, *Fig. 9*), e incluso se demuestra que a pesar de la aparente complejidad de la reacción de polihidroalquilación, el hecho de que el segundo paso de reacción sea más rápido que el primero es fundamental para poder generar polímeros de alta masa molecular utilizando el efecto no estequiométrico, debido principalmente, a que los oligómeros o polímeros obtenidos tienen un grupo arilo terminal que no puede ciclarse, predominando estos en la mezcla de reacción lo que reduce el proceso de ciclización¹⁵.

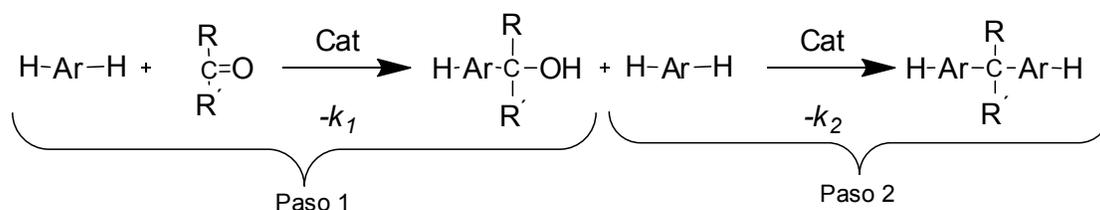


Fig. 1.13. Esquema detallado de la reacción de reacción de polihidroalquilación.

Tabla 1.1. Polimerización no estequiométrica de isatina con bifenilo.

Isatina/bifenilo (mol/mol)	M _w × 10 ⁻³ Da	M _n × 10 ⁻³ Da	PDI	η _{inh} (dL/g)*
1.00	90.95	80.40	1.18	0.76
1.10	770.84	670.73	1.15	2.37
1.15	1320.46	1138.32	1.16	3.02
1.30	1220.30	810.40	1.50	2.98
1.70	1170.20	720.95	1.61	2.78
2.0	1030.20	580.45	1.76	2.97

*Disolución de polímero en 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) al 2% m/V.

En esta misma publicación realizada por A. R. Cruz, se propone que en un sistema de polihidroalquilación ocurre lo siguiente; un compuesto carbonílico (**1**) en presencia de un superácido reacciona con un compuesto aromático (**2**) para dar el derivado carbinol (**3**). Este intermediario puede reaccionar con otra molécula para formar un derivado diarilado (**4**) (dimero) o reaccionar con otro compuesto carbonílico para producir un dicarbinol (**5**). Puesto que el carbinol (**3**) es más

reactivo que el compuesto carbonílico (1), se puede obtener un dímero (4). También, el compuesto carbonílico puede reaccionar con otro aromático o el dímero. La reacción con el aromático podría dar otra molécula de dímero (4) de ésta manera manteniendo la estrecha polidispersidad, mientras que la reacción con el compuesto carbonílico con el dímero (4) conduce al carbinol (6), lo que lleva a un incremento de la masa molecular. De esta manera, las moléculas de compuesto carbonílico (1) deberían preferentemente reaccionar con todo compuesto aromático para dar dímeros (4) en el medio de reacción. De manera similar, todo el compuesto carbonílico debería reaccionar con dímeros (4), tetrámeros (7), octámeros, etcétera¹⁵ (Fig. 14).

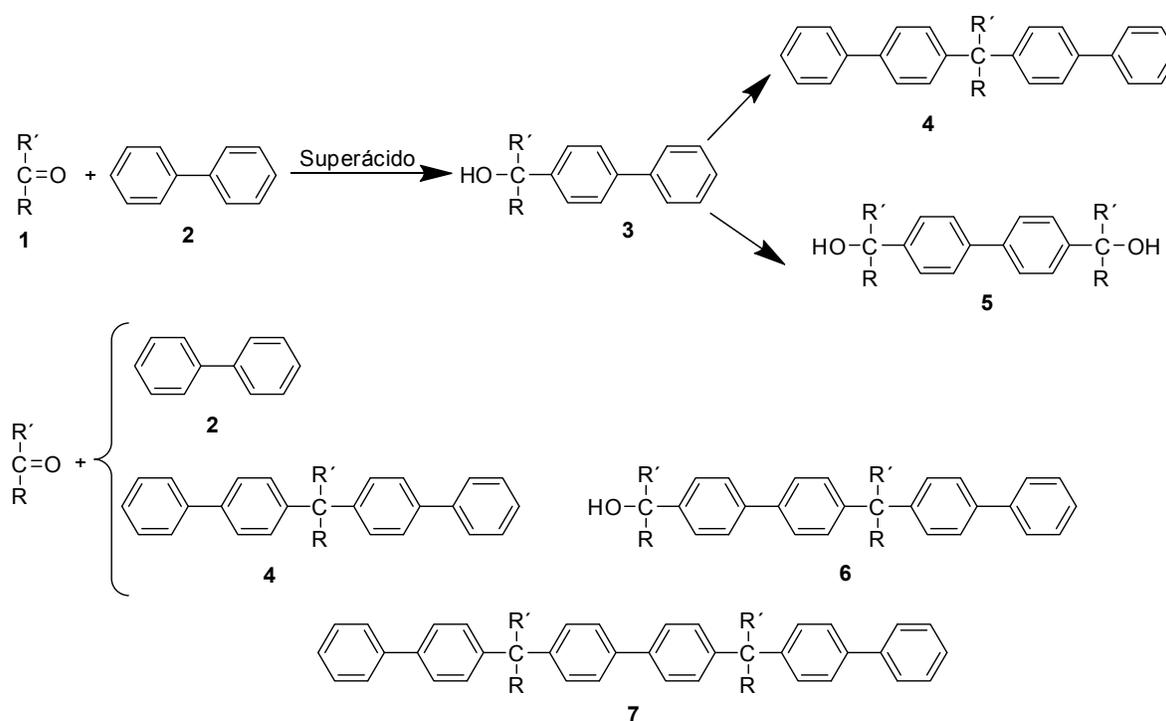


Fig. 1.14. Mecanismo de la reacción de polihidroxiálquilación catalizada por superácidos.

Para que todo esto se lleve a cabo, es necesario que la reacción sea selectiva y esto implica que haya una disminución de la reactividad de los oligómeros. En este mismo documento se enuncia que la reactividad de los oligómeros y cadenas de polímeros es independiente de la masa molecular, lo que significa, que la reactividad no cambia en el transcurso de la reacción. Como resultado, se pueden obtener polímeros de alta masa molecular pero amplia polidispersidad. Sin embargo, si existe un heteroátomo el cual pueda protonarse decrece la reactividad

del oligomero con el peso molecular (*Fig. 15*), lo cual contribuye a la disminución de la polidispersidad¹⁵.

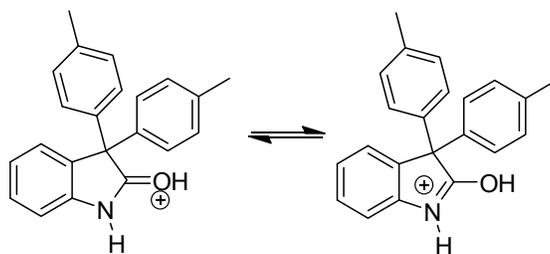


Fig. 1.15. Protonación del fragmento indol en una reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos la cual reduce la reactividad del oligomero formado.

De ésta manera, podemos decir que *la reacción de polihidroalquilación es un novedoso método de síntesis que nos permite obtener polímeros con distintas arquitecturas y que además, en condiciones no estequiométricas es posible obtener polímeros con ultra alta masa molecular, con bajas polidispersidades, con lo que se han roto paradigmas de la teoría clásica de policondensación. No obstante, empieza un nuevo camino de investigación en este rubro.*

1.5. α -Dicetonas, síntesis, reactividad y aplicaciones.

Las α -dicetonas son compuestos dicarbonílicos que han sido muy estudiados en la literatura. Un importante grupo de éstas ha sido ampliamente utilizado a nivel industrial como aromatizante o saborizantes, por ejemplo, 2,3-butanodiona ha sido utilizado por años como saborizante de productos derivados de la mantequilla. Si bien muchas de las α -dicetonas provienen de fuentes naturales, existen muchas rutas sintéticas con las que puede ser posible obtenerlas.

Entre las reacciones usuales para obtener compuestos 1,2-dicarbonílicos están las reacciones de acoplamiento que usualmente son catalizadas por metales, los precursores pueden ser aldehídos²⁵, ácidos carboxílicos²⁶, α -oxonitrilos²⁷, halogenuros de alquilo o arilo²⁸, ésteres²⁹ y cloruro de oxalilo³⁰. En la figura siguiente se muestra un ejemplo de síntesis de 1,2-dicetonas utilizando cloruro de oxalilo en una acilación Friedel-Crafts.

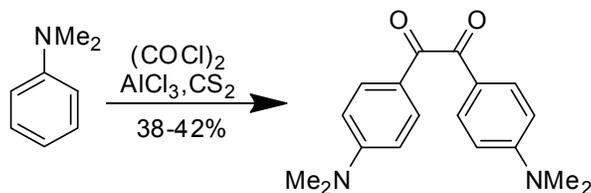


Fig. 1.16. 1,2-dicetona por acilación Friedel-Crafts utilizando cloruro de oxalilo.

También es posible obtener 1,2-dicetonas por sustitución de heteroátomos, por ejemplo, por hidrólisis de α -oxocetales³¹, α -oxotiocetales³², α -oxoiminas³³, α,α -dihalocetonas³⁴ o de α -diazocetonas³⁵. A continuación, se muestra la obtención de un compuesto 1,2-dicarbonílico mediante la hidrólisis de una α,α -dihalocetona.

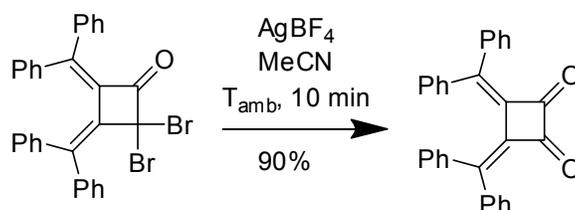


Fig. 1.17. Hidrólisis de una α,α -dihalocetona.

Otro método de síntesis de α -dicetonas mediante oxidación de cetonas³⁶, α -hidroxicetonas³⁷, 1,2-dioles³⁸, alquenos³⁹, alquinos⁴⁰, arenos, fenoles o catecoles⁴¹, α -bromocetonas⁴², de enonas por ozonólisis⁴³. A continuación se muestra la síntesis de un α -dicetona a través de la oxidación de un alquino.

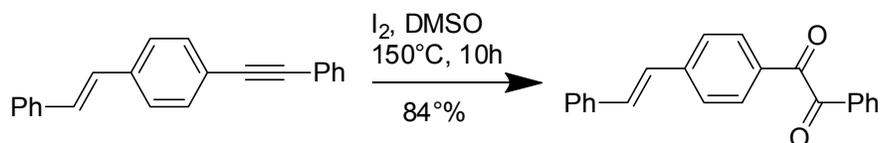


Fig. 1.18. Oxidación de un alquino con Iodo/Dimetilsulfóxido.

Algunos métodos más son la adición de bromo a 1,2-Bis(siloxi)alquenos⁴⁴ y rearrreglos de α,β -epoxicetonas⁴⁵.

Las α -dicetonas son compuestos dielectrofilicos cuya reactividad del un grupo carbonilo se ve incrementado por la presencia del segundo grupo carbonilo. Las 1,2-dicetonas reaccionan rápidamente con nucleofilos como aminas, alcoholes, tioles y carbaaniones⁴⁶. Un ejemplo de reacción de 1,2-dicetonas con aminas es la reacción de 1,2-pentanodiona con isatina para dar derivados de furano⁴⁷:

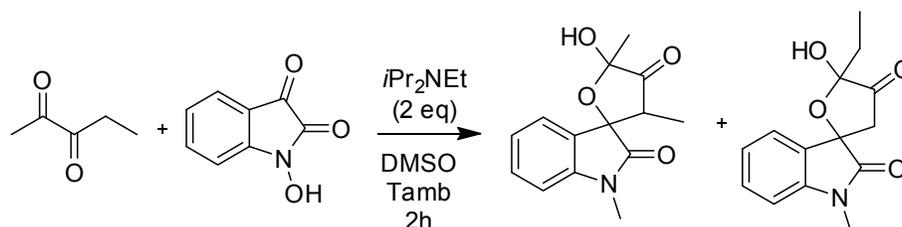


Fig. 1.19. Reacción Aldólica de 1,2-dicetona con isatina catalizada por *N,N*-diisopropiletilamina (DIPEA).

Recientemente se han publicado muchos artículos que involucran reacciones de condensación catalizada por superácidos de compuestos 1,2-dicarbonílicos con benceno y otros arenos. *Ohwada* ha encontrado que la 2,3-butanodiona reacciona con benceno en presencia de ácido trifílico da productos diarilados de condensación con rendimientos superiores al 90%⁴⁸ (Fig. 20). También, Klumpp y colaboradores reportan la reacción de α -cetoácidos con benceno utilizando como catalizador éste mismo ácido⁴⁹.

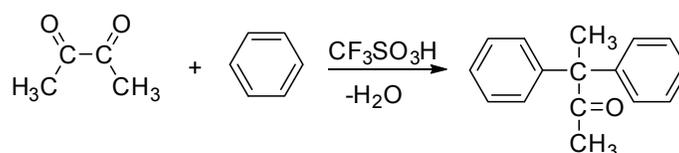


Fig. 1.20. Reacción de hidroxialquilación de 2,3-butanodiona con benceno en presencia de ácido trifílico.

Otras 1,2-dicetonas han sido estudiadas en la literatura, por ejemplo, indan-1,2-diona con benceno utilizado ácido trifílico como catalizador⁵⁰ (Fig. 21).

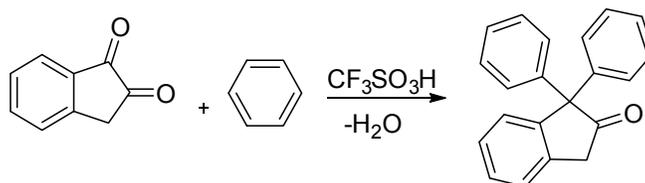


Fig.1.21. Reacción de hidroxialquilación de inda-1,2-diona con benceno en presencia de ácido trílico.

Así mismo, Klumpp y colaboradores han reportado que acenaftenoquinona y aceantrenoquinona reacciona con arenos moderadamente desactivados con buenos rendimientos en presencia de superácidos⁵¹.

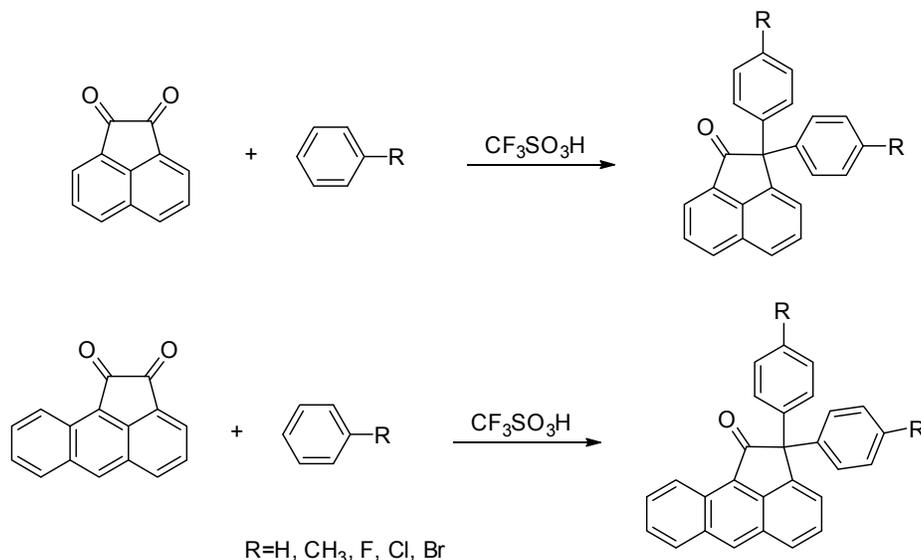


Fig. 1.22. Reacción de acenftenoquinona y aceantrenoquinona con diversos arenos en presencia de ácido trifílico.

Finalmente, dentro de las aplicaciones de las α -dicetonas podemos mencionar que algunas de ellas son utilizadas en la fotooxidación de olefinas en presencia de oxígeno y otras como la camforquinona con aminas terciarias ha sido empleado en sistemas libres de oxígeno para resinas dentales base acrilatos⁵².

Los 1,2-cetoácidos juegan un papel fundamental en procesos bioquímicos, por ejemplo, el ácido α -bromopiruvico se utiliza como agente alquilante para terapia contra cáncer debido a su estructura similar al lactato, el 3-BrPA puede entrar en las células cancerosas de la misma forma que se transforma el lactato e induce a la depleción del ATP⁵³.

Por lo tanto, **la química sobre α -dicetonas ha sido muy amplia acorde a la información recopilada, sin embargo, en sistemas superácidos existe mucho campo por explorar. Además, es posible que compuestos 1,2-dicarbonílicos reaccionen con más aromáticos que benceno y puedan formar estructuras poliméricas, éste trabajo de tesis trata sobre éste tema.**

1.6. Tarea y trabajo de investigación.

Tomando como antecedentes los trabajos previos de polimerización en nuestro grupo de investigación, y lo reportado en la literatura sobre 1,2-dicetonas, se propuso como objeto de estudio en este proyecto de investigación doctoral

estudiar la reacción de polihidroalquilación estequiométrica y no estequiométrica de α -dicetonas con diversos compuestos aromáticos utilizando superácidos como catalizadores; a fin de obtener materiales poliméricos con potencial aplicación en diversos campos de investigación.

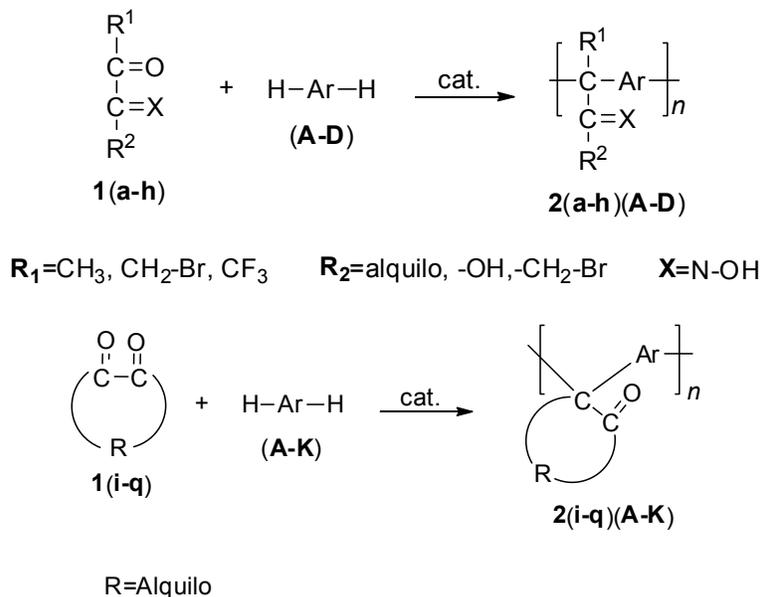


Fig. 2.1 Reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos de α -dicetonas y compuestos aromáticos.

Para éste tipo de estudios se eligieron compuestos 1,2-dicarbonílicos que cumplieran con las siguientes características:

- ❖ Compuestos comercialmente disponibles.
- ❖ Compuestos 1,2-dicarbonílicos potencialmente reactivos en la reacción de polihidroalquilación.
- ❖ Grupos funcionales adicionales a los grupos carbonilo: halógenos, oximas, ácidos carboxílicos, ésteres, grupos alquílicos y/o aromáticos e iones.
- ❖ Compuestos que sean estables en medios superácidos.
- ❖ Compuestos estables térmicamente.
- ❖ Monómeros que nos puedan proporcionar algunas características deseables para una potencial aplicación; por ejemplo, grupos voluminosos en el caso de membranas de permeación de gases, grupos reactivos que puedan ser susceptibles a reacciones de modificación química, por mencionar.

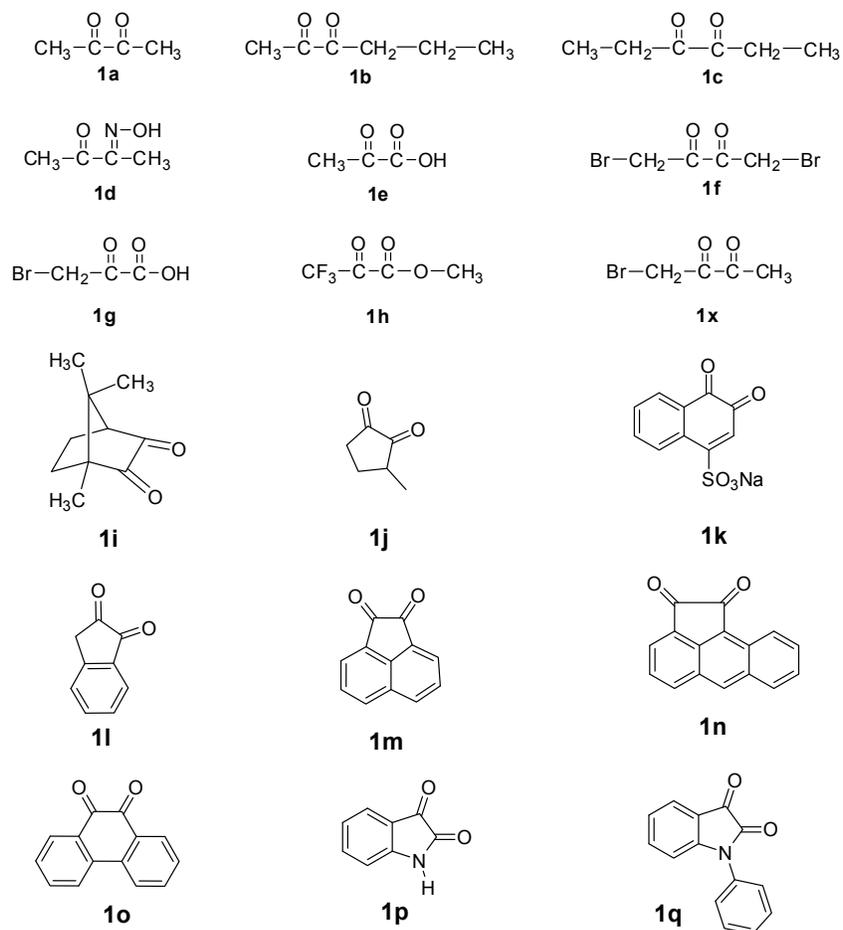


Fig. 2.2. α -Dicetonas estudiadas.

En ésta misma dirección, los compuestos aromáticos fueron elegidos bajo los siguientes criterios:

- ❖ Compuestos comercialmente disponibles.
- ❖ Compuestos aromáticos que sean susceptibles a reacciones de sustitución electrofílica aromática.
- ❖ Aromáticos que nos puedan proporcionar alta estabilidad térmica a la cadena principal del polímero.
- ❖ Monómeros que contengan grupos funcionales, que no sean reactivos en medios superlectrofílicos y que permitan mantener este grupo funcional después de la polimerización en la cadena principal.

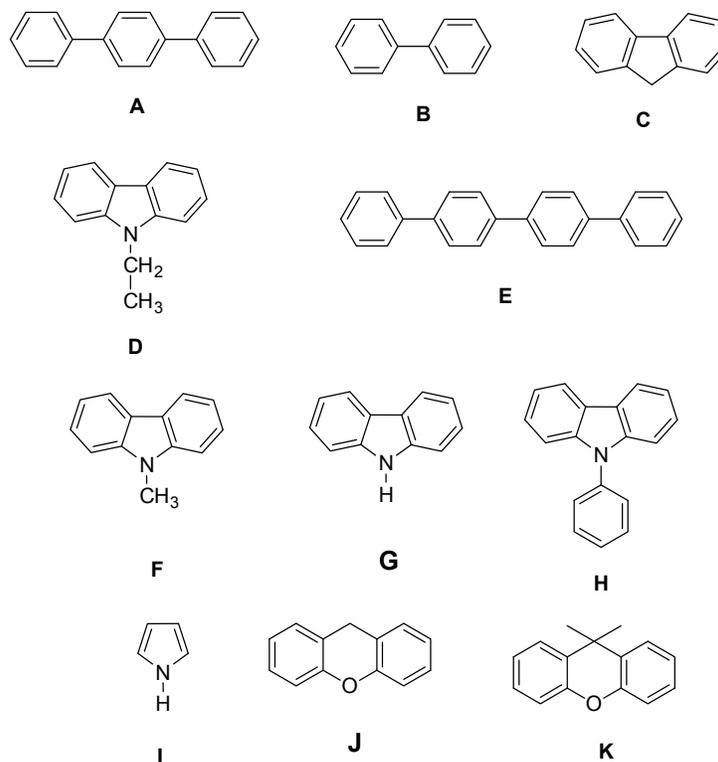


Fig. 2.3. Compuestos aromáticos estudiados en la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos.

Adicionalmente, parte de nuestro trabajo de investigación Doctoral fue el diseño y síntesis de nuevos compuestos aromáticos, capaces de generar nuevas y novedosas estructuras poliméricas. En nuestro caso y en colaboración la Universidad de Wüppental, Alemania, se sintetizaron los monómeros aromáticos tipo D-A-D, que dentro de su estructura principal contienen al grupo benzotiazol (Fig. 2.4) y que podrían ser candidatos de estudios de fotoluminiscencia.

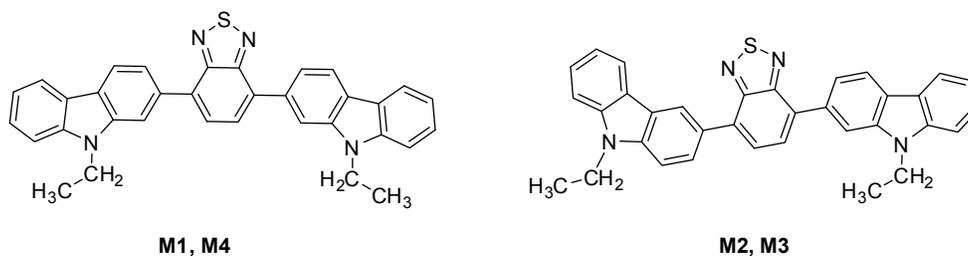


Fig.2.4. Compuestos aromáticos que contienen en su estructura al grupo benzotiazol.

Los monómeros M1 y M4 presentan la misma estructura, la diferencia radica en la forma en la que fueron recristalizados, sucede lo mismo con M2 y M3. Como podemos observar en las estructuras mostradas resultan ser isómeros, una

sustitución en *orto* y *para* dentro del compuesto D-A-D podría cambiar la reactividad o diferir en propiedades.

Finalmente, se pretende sintetizar una serie de polímeros derivados de α -dicetonas y compuestos bisfenólicos, con el objeto de ampliar los estudios sobre el potencial sintético de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos. En las siguientes figuras se muestra el esquema general de reacción y los compuestos bisfenoles empleados.

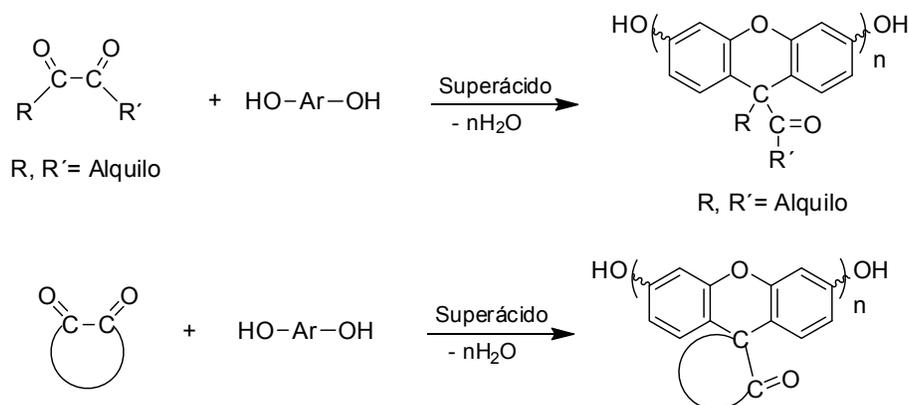


Fig. 2.5. Esquema general de la reacción de polihidroalquilación entre α -dicetonas y compuestos bisfenólicos.

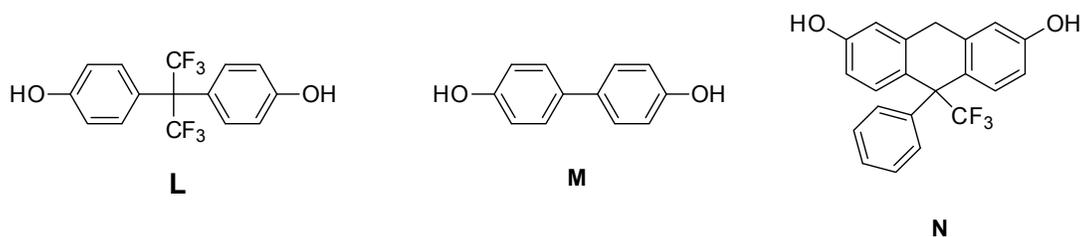


Fig.2.6. Bisfenoles estudiados en la reacción de polihidroalquilación con 1,2-dicetonas aromáticas.

1.6.1. Objetivo general

Realizar la síntesis y caracterización de polímeros derivados de α -dicetonas con diversos compuestos aromáticos mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos en condiciones estequiométricas y no estequiométricas.

1.6.2. Objetivos particulares

- Estudiar y optimizar las condiciones de polimerización de α -dicetonas lineales, cíclicas y aromáticas con diversos monómeros aromáticos utilizando superácidos como catalizador.
- Obtener polímeros de alta masa molecular por ésta vía de polimerización.
- Estudiar el efecto de la relación estequiométrica y no estequiométrica de los monómeros en la polihidroalquilación catalizada por superácidos.
- Realizar la modificación química de los polímeros generados para obtener nuevas estructuras poliméricas.
- Caracterizar los polímeros obtenidos.
- Evaluar las propiedades de los polímeros obtenidos en membranas de separación de gases.
- Evaluar las propiedades optoelectrónicas de los polímeros obtenidos.

CAPÍTULO 2

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se discutirán los procedimientos experimentales, técnicas y equipos utilizados para obtener los datos presentados en esta tesis. La información de disolventes y reactivos empleados será presentada primero, seguida del procedimiento experimental. Finalmente se comentará de las técnicas de caracterización empleadas para el desarrollo de este trabajo de tesis.

La descripción detallada de métodos de purificación y caracterización de los monómeros y polímeros obtenidos serán enunciadas en la sección de anexos.

2.1 Purificación de monómeros, catalizadores y disolventes utilizados.

Los monómeros, catalizadores y disolventes empleados son comercialmente disponibles. Las α -dicetonas estudiadas fueron divididas en 3 categorías: α -dicetonas lineales, α -dicetonas cíclicas y α -dicetonas aromáticas.

Los datos generales, pureza, propiedades físicas y técnicas de purificación de las α -dicetonas lineales empleadas se muestran en la *Tabla 2.1.1*. En la *Tabla 2.1.2* y en la *Tabla 2.1.3* se encuentra la información de las α -dicetonas cíclicas y aromáticas, respectivamente. Todos los reactivos se compraron en Sigma-Aldrich, a excepción de 1-bromo-2,3-butanodiona que fue comprada a Matrix Scientific.

Tabla 2.1.1. α -Dicetonas lineales estudiadas.

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física		
				PM (g/mol)	ρ (g/mL)	T _{eb} (°C)
2,3-butanodiona	C ₄ H ₆ O ₂	Destilación	97	86.09	1.1	88
2,3-hexanodiona	C ₆ H ₁₀ O ₂	Destilación	95	114.14	0.93	128
3,4-hexanodiona	C ₆ H ₁₀ O ₂	Destilación	90	114.14	0.94	131
2,3-butanodiona monoxima	C ₄ H ₇ NO ₂	--	98	101.10	--	--
Ácido α -bromopiruvico	C ₃ H ₄ O ₃	--	97	88.06	--	--

(Continuación) *Tabla 2.1.1. α -Dicetonas lineales estudiadas.*

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física		
				PM (g/mol)	ρ (g/mL)	T _{eb} (°C)
1,4-dibromo-2,3-butanodiona	C ₄ H ₄ Br ₂ O ₂	--	99	243.88	--	--
Ácido pirúvico	C ₃ H ₃ BrO ₃	--	98	166.96	--	--
Metil-3,3,3-trifluoropiruvato	C ₄ H ₃ F ₃ O ₃	--	97	156.06	1.53	86
1-bromo-2,3-butanodiona	C ₄ H ₅ BrO ₂	--	95	164.99	1.62	148

Tabla 2.1.2. α -Dicetonas cíclicas estudiadas.

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física	
				PM (g/mol)	T _{p.f.} (°C)
Camforquinona	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	Recristalización	97	166.22	193-203
3-metilciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂	--	99	112.13	104-108
1,2-naftenoquinona-4-sulfonato de sodio	NaC ₁₀ H ₅ O ₅ S	--	97	260.20	289

Tabla 2.1.3. α -Dicetonas aromáticas estudiadas.

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física	
				PM (g/mol)	T _{p.f.} (°C)
Indan-1,2-diona	C ₉ H ₆ O ₂	--	97	146.14	117-124
Acenaftenoquinona	C ₁₂ H ₆ O ₂	Recristalización	90	182.17	249-252
Acenatrenoquinona	C ₁₆ H ₈ O ₂	Recristalización	96	232.23	270-273
9,10-fenantrenoquinona	C ₁₄ H ₈ O ₂	--	95	208.21	209-212

En cuanto a los compuestos aromáticos empleados, la información se detalla en la *Tabla 2.1.4*. Algunos compuestos aromáticos fueron sintetizados, la descripción del método de síntesis empleado será descrita más adelante.

Tabla 2.1.4. Monómeros aromáticos estudiados comerciales.

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física	
				PM (g/mol)	T _{p.f.} (°C)
<i>p</i> -terfenilo	C ₁₈ H ₁₄	--	99.5	230.30	212-214
Bifenilo	C ₁₂ H ₁₀	--	99	154.21	68-70
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	--	98	166.22	111-114
N-etilcarbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	Recristalización	97	195.26	68-70
<i>p</i> -cuaterfenilo	C ₂₄ H ₁₈	--	98	306.40	>300
9-metilcarbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	Recristalización	99	181.23	90-92
9 <i>H</i> -Carbazol	C ₁₂ H ₉ N	Recristalización	95	167.21	243-246
9-fenilcarbazol	C ₁₈ H ₁₃ N	Recristalización	97	243.30	95-97
9 <i>H</i> -xanteno	C ₁₃ H ₁₀ O	--	99	182.22	101-102
9,9'-dimetilxanteno	C ₁₅ H ₁₄ O	--	96	210.27	35-38
Pirrol	C ₄ H ₅ N	--	98	67.09	--
Resorcinol	C ₆ H ₆ O ₂	--	99	110.11	109-112
Bisfenol AF	C ₁₅ H ₁₀ F ₆ O ₂	--	97	336.23	160-163
4,4'-dihidroxibifenilo	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	--	97	186.21	280-282
4,4'-hidroxibenzofe nona	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	--	99	214.22	213-215

Los disolventes empleados fueron grado técnico de Sigma-Aldrich y otros como etanol, metanol y acetona fueron adquiridos grado técnico de proveedor científico, más datos al respecto son dados en la siguiente tabla.

Tabla 2.1.5. Catalizadores y Disolventes

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física		
				PM (g/mol)	ρ (g/mL)	T _{eb} (°C)
Ácido trifluorometanosulfónico	CF ₃ SO ₃ H	Destilación	99	150.08	1.696	167
Ácido metanosulfónico	CH ₃ SO ₃ H	Destilación	99.5	96.11	1.48	167
Ácido trifluoroacético	CF ₃ COOH	Destilación	99	114.02	1.49	72.4
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Destilación	99	84.9	1.36	40
1-metil-2-pirrolidona	C ₅ H ₉ NO	Destilación	99.5	99.13	1.03	202
1,2,2,2-Tetracloroetano	C ₂ H ₂ Cl ₄	Destilación	98	167.85	1.58	147
Etanol	C ₂ H ₅ OH	--	85	46.07	0.79	78.4
Metanol	CH ₃ OH	--	85	32.04	0.79	64.07
Acetona	C ₃ H ₆ O	--	99	58.04	0.79	56.3

La información respecto a la metodología en cómo fueron realizadas los procedimientos de recristalización y destilación son descritos en la sección de anexos.

2.2 Síntesis de polímeros.

Los polímeros se sintetizaron usando la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos y como se mencionó en la sección anterior, las α -dicetonas empleadas en las reacciones de polimerización se dividieron de acuerdo a su estructura química en α -dicetonas: lineales, cíclicas y aromáticas.

Así mismo, los compuestos aromáticos estudiados en las reacciones de polihidroalquilación se dividieron en dos categorías, se nombró compuestos aromáticos a aquellos compuestos que no tuvieran grupos funcionales en las extremidades de la molécula, y como bisfenoles a aquellos compuestos que tienen fenol como grupo funcional.

2.2.1. Síntesis de polímeros derivados de α -dicetonas lineales con diversos compuestos aromáticos.

A continuación se describirá la metodología empleada en la síntesis de cada uno de los polímeros derivados de éstas 1,2-dicetonas. Debido a la alta reactividad de algunas α -dicetonas lineales fue necesario agregar gota a gota la α -dicetona estudiada en el medio de reacción; a éste tipo de reacciones se les denominó adición inversa; cuando no fue necesario realizar ésta acción, se denominó adición directa.

2.2.1.1. Síntesis del polímero 2aA. (*Adición Directa*).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se agregaron 0.13 mL (1.5 mmol) de 2,3-butanodiona, 0.3455 g (1.5 mmol) de *p*-terfenilo y 2 mL de cloruro de metileno y 2 mL de TFSA. Esta mezcla de reacción se puso en agitación magnética y en un baño de nitrógeno/etanol enfriando a -3°C por 20 minutos. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción fue precipitada en metanol.

El producto obtenido se filtró, lavado con un flujo constante de metanol frío y posteriormente se secó. Se obtuvo un polvo blanco (**2aA**) (0.3688 g, 82.4 %) con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.06 dLg^{-1} en NMP.

2.2.1.2. Síntesis del polímero 2aA. (*Adición Inversa*).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3455 g (1.5 mmol) de *p*-terfenilo, 1 mL de cloruro de metileno, 1.5 mL de TFA y 2.8 mL de TFSA. Esta mezcla de reacción se puso en un baño de hielo. A continuación, a la mezcla de reacción se agregaron gota a gota y lentamente (alrededor de 30 min fue la duración del proceso de adición), una disolución de 0.13 mL (1.5 mmol) de 2,3-butanodiona y 1 mL de diclorometano. La reacción continuó por 2 h en un baño de hielo y agitación magnética constante. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se precipitó de metanol.

Se obtuvo una fibra amarilla después de filtrar, lavar con un flujo constante de metanol caliente y posteriormente secar. La fibra amarilla **2aA** presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.5 dL/g^{-1} en NMP.

2.2.1.3. Síntesis del polímero 2aB. (*Adición Inversa*).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1850 g (1.2 mmol) de bifenilo, 0.3 mL de TFA y 1.2 mL de TFSA. Ésta mezcla de reacción se puso en un baño de hielo. A continuación, a la mezcla de reacción se agregó gota a gota y

lentamente (alrededor de 5 min fue la duración del proceso de adición) una disolución de 0.10 mL (1.2 mmol) de 2,3-butanodiona y 0.5 mL de cloruro de metileno. La reacción continuó por 20 h en un baño de hielo y agitación magnética constante. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se precipitó de metanol.

El producto obtenido se filtró, se lavó con un flujo constante de metanol frío y posteriormente se secó. Se obtuvieron oligómeros blancos (**2aB**) (0.2395 g, 89.8 %) con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.26 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.1.4. Síntesis del copolímero 2aAB. (*Adición Inversa*).

Una disolución de 2,3-butanodiona (0.13 mL, 1.5 mmol) y 0.5 mL de cloruro de metileno se añadió gota a gota a un matraz de 5 mL que contenía una mezcla de bifenilo (0.0771 g, 0.5 mmol), *p*-terfenilo (0.2303 g, 1.0 mmol), TFA (1.5 ml) y TFSA (1.0 mL). La adición de la 1,2-dicetona al matraz de reacción se hizo manteniendo la temperatura a 0 °C por un baño de hielo. La reacción prosiguió bajo agitación magnética constante y baño de hielo por 6.30 h, posteriormente se precipitó de metanol. El copolímero formado se filtró, se lavo con un flujo constante de metanol caliente y se secó. El copolímero **2aAB** obtenido (0.3526 g, 86.1g) presento una viscosidad inherente η_{inh} de 0.22 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.1.5. Síntesis del polímero 2aC. (*Adición Inversa*).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2493 g (1.5 mmol) de fluoreno, 0.75 mL de cloruro de metileno, 1.5 mL de TFA y 0.5 mL de MSA. Esta mezcla de reacción fue puesta en un baño de hielo. A continuación, a la mezcla de reacción se agregó gota a gota una disolución de 0.13 mL (1.5 mmol) de 2,3-butanodiona y 0.75 mL de diclorometano. La reacción continuó por 20 h en un baño de hielo y agitación magnética constante. Después de este tiempo, la mezcla de reacción fue precipitada en metanol.

El producto obtenido se filtró, se lavó con un flujo constante de metanol frío y posteriormente se seco. Se obtuvo un oligómero blanco (**2aC**)(0.3257 g, 82.4 %) con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.24 dLg⁻¹ en NMP .

2.2.1.6. Síntesis del polímero 2aD. (*Adición Inversa*).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó una mezcla de N-etilcarbazol (0.3515 g, 1.8 mmol) y TFA (2 mL). Esta mezcla fue puesta en un baño de hielo. A continuación se agregó gota a gota una disolución de 2,3-butanadiona (0.18 mL, 2.3 mmol) en cloruro de metileno (1 mL) en un periodo de 5 min. La mezcla

de reacción se agitó por 4 h en un baño de hielo y posteriormente se vertió en metanol, se obtuvo una fibra blanca, que se filtró y se lavó con metanol caliente. Después de secarse, se obtuvo una fibra blanca (**2aD**) 0.4700 g (99.1%) con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.59 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.1.7. Síntesis del polímero 2bA. (*Adición Inversa*).

Una disolución de 2,3-henanodiona (0.24 mL, 2.0 mmol) y 1 mL de cloruro de metileno se añadió gota a gota a un matraz de 5 mL que contenía una mezcla de *p*-terfenilo (0.4606 g, 2.0 mmol), TFA (0.5 ml) y TFSA (2.0 mL). La adición de la 1,2-dicetona al matraz de reacción se hizo manteniendo la temperatura a 0 °C por un baño de hielo. La reacción prosiguió bajo agitación magnética constante y baño de hielo por 24 h, posteriormente precipitada en metanol. El polímero verde formado se filtró, se lavó con un flujo constante de metanol caliente y se secó a temperatura ambiente. Se obtuvo un polímero beige (**2bA**) (0.6148 g, 94.1g) presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.18 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.1.8. Síntesis del polímero 2bD. (*Adición Inversa*).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2343 g (1.2 mmol) de N-etilcarbazol y 2.5 mL de TFA. Esta mezcla de reacción se puso en un baño de hielo. A continuación, a la mezcla de reacción se agregaron gota a gota y lentamente (alrededor de 5 min fue la duración del proceso de adición) una disolución de 0.19 mL (1.5 mmol) de 2,3-hexanodiona y 0.5 mL de cloruro de metileno. La reacción continuó por 5 h en un baño de hielo y agitación magnética constante. Después este tiempo, la mezcla de reacción fue precipitada en metanol.

Se formó un polímero verde quebradizo, que se filtró, se lavó en un flujo constante de metanol caliente y se secó al aire libre, como resultado se obtuvo una fibra quebradiza **2bD** (0.3300 g, 99.4g) que presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.26 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.1.9. Síntesis del polímero 2cA. (*Adición Inversa*).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3293 g (1.4 mmol) de *p*-terfenilo, 1.0 mL de TFA y 2.0 mL de TFSA. Esta mezcla de reacción se puso en un baño de hielo. A continuación, a la mezcla de reacción se agregó gota a gota y lentamente a una disolución de 0.19 mL (1.6 mmol) de 3,4-hexanodiona y 1 mL de diclorometano. La reacción continuó por 24 h en un baño de hielo y agitación magnética constante. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se precipitó con metanol.

Se obtuvo un polvo verde, después de filtrar, lavar con un flujo constante de metanol caliente y posteriormente secar. El polvo verde **2cA** obtenido presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.16 dL/g-1 en NMP.

2.2.1.10. Síntesis del polímero 2dA. (Adición directa).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1516 g (1.5mmol) de 2,3-butanodiona monoxima, 0.3454 g (1.5 mmol) de *p*-terfenilo, 0.5 mL de cloruro de metileno y 2.5 mL de TFSA. Esta mezcla de reacción se puso en agitación magnética a temperatura ambiente por 24 h. La mezcla de reacción se precipitó en metanol. La fibra blanca obtenida se filtró, lavó con un flujo constante de metanol caliente y posteriormente se seco. Se obtuvo una fibra blanca **2dA** (0.4688 g, 99.7%) con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.87 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.1.11. Síntesis del polímero 2eA. (Adición directa).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.10 mL (1.5 mmol) de ácido pirúvico, 0.3454 g (1.5 mmol) de *p*-terfenilo, 2.0 mL de cloruro de metileno y 1 mL de TFSA. Esta mezcla de reacción se puso en agitación magnética a temperatura ambiente por 6 min. Así mismo, se colocó un sistema para la liberación del gas generado. La mezcla de reacción se precipitó en agua. La fibra obtenida se filtró, se lavó con un flujo constante de metanol caliente y posteriormente se secó. Se obtuvo una fibra verde **2eA** (0.3432 g, 71.8 %). La fibra resultante fue insoluble en disolventes orgánicos comunes.

2.2.1.12. Síntesis del polímero 2fA. (Adición directa).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3658 g (1.5 mmol) de 2-dibromo-2,3-butanodiona, 0.3454 g (1.5 mmol) de *p*-terfenilo, 3.2 mL de cloruro de metileno y 0.2 mL de TFSA. Esta mezcla de reacción se puso en agitación magnética en un baño de hielo por 4 min e inmediatamente vertida en metanol. La fibra obtenida se filtró, lavó con un flujo constante de metanol caliente y posteriormente se secó. La fibra resultante **2fA** (0.4978 g, 72.6 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.61 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.1.13. Síntesis del polímero 2fB. (Adición directa).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3658 g (1.5 mmol) de 2-dibromo-2,3-butanodiona, 0.2313 g (1.5 mmol) de bifenilo, 3.0 mL de cloruro de metileno y 0.45 mL de TFSA. Esta mezcla de reacción fue puesta en agitación magnética en un baño de hielo por 4.2 h y posteriormente se vertió en metanol. Se obtuvo una fibra, la fibra la cuál se filtró, se lavó con un flujo constante de

metanol caliente y posteriormente secada. La fibra amarilla resultante **2fB** (0.5502 g, 96.5 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.21 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.1.14. Síntesis del polímero 2gA. (Adición directa).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2410 g (1.5 mmol) de ácido bromopiruvico, 0.3462 g (1.5 mmol) de *p*-terfenilo, 3.0 mL de cloruro de metileno y 0.45 mL de TFSA. Esta mezcla de reacción se puso en agitación magnética en un baño de hielo por 10 min e inmediatamente fue vertida en metanol. Se obtuvo un polímero blanco que se filtró, se lavó con un flujo constante de metanol caliente y se secó. La fibra blanca resultante **2gA** (0.5171 g, 90.7 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.32 dLg⁻¹ en THF.

2.2.1.15. Síntesis del polímero 2hD. (Adición directa).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2293 g (1.5 mmol) de ácido bromopiruvico, 0.2343 g (1.2 mmol) de N-etilcarbazol, 0.5 mL de cloruro de metileno, 0.7 mL de TFA y 0.7 mL de MSA. Esta mezcla de reacción se puso en agitación magnética a temperatura ambiente por 1.3 h. La reacción se precipitó en metanol. Se obtuvo un polímero blanco que se filtró, lavó en un flujo constante de metanol caliente y se secó. La fibra blanca resultante **2hD** (0.3404 g, 85.0 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.56 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.1.16. Síntesis del polímero 2xA.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.15 mL (1.5 mmol) de 1-bromo-2,3-butanodiona, 0.3455 g (1.5 mmol) de *p*-terfenilo, 2 mL de cloruro de metileno, 1.5 mL de TFA y 1.0 mL de TFSA. Esta mezcla de reacción se puso en agitación magnética en un baño de hielo por 24 h y posteriormente se precipitó en metanol. El polímero se filtró, se lavó con un flujo constante de metanol caliente y se secó a temperatura ambiente. Se obtuvo una fibra café quebradiza **2xA** (0.4739 g, 83.7 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.15 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.1.17. Modificación química del polímero 2aA.

A un matraz Erlenmeyer de 5 mL que contenía una mezcla del polímero **2aA** (0.100 g), cloruro de metileno (0.5 mL) y MSA (1 mL) se añadió gota a gota 1 mL de trietilsilano en un periodo de 3 min. La mezcla de reacción se puso en agitación magnética constante a temperatura ambiente por 24h. Posteriormente, esta mezcla de reacción se vertió en metanol. Se obtuvo un sólido café, que se filtró y lavó con un flujo constante de metanol caliente. El polímero modificado (0.0808 g, 81 %) resultó ser insoluble en disolventes orgánicos comunes.

2.2.2. Síntesis de polímeros derivados de α -dicetonas cíclicas con diversos compuestos aromáticos.

A continuación se describirá la metodología empleada en la síntesis de cada uno de los polímeros derivados de estas 1,2-dicetonas cíclicas y compuestos aromáticos, polimerizados mediante la reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos.

2.2.2.1. Síntesis del polímero 2iA.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3241 g (1.9 mmol) de camforquinona, 0.4490 g (1.9 mmol) de *p*-terfenilo, 0.5 mL de cloruro de metileno y 0.5 mL de TFA. Ésta mezcla fue provista de agitación magnética y un baño de hielo. A continuación se adicionaron 2 mL de TFSA, luego de unos minutos de reacción se retiró el baño de hielo, para continuar la reacción a temperatura ambiente por 24 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción se retiró eñ baño de metanol. El producto obtenido se filtró en un embudo Büchner, se lavó con metanol y puesto a secar. Se obtuvo un polvo amarillo claro **2iA** (0.4472 g, 99.5 %) con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.02 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.2.2. Síntesis del polímero 2iD.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1994 g (1.2 mmol) de camforquinona, 0.1953 g (1 mmol) de N-etilcarbazol, 0.5 mL de cloruro de metileno y 1.5 mL de TFA. Esta mezcla fue provista de agitación magnética y un baño de hielo. Luego de unos minutos de reacción se retiró el baño de hielo, para continuar la reacción a temperatura ambiente por 31 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El producto obtenido se filtró en un embudo Büchner, se lavó con metanol y se puso a secar. Se obtuvo el oligómero **2iD** (0.1918 g, 55.8 %) con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.08 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.2.3. Síntesis del polímero 2jA.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1681 g (1.5 mmol) de 3-metilciclopentano-1,2-diona, 0.3454 g (1.5 mmol) de *p*-terfenilo, 1.5 mL de cloruro de metileno y 1.5 mL de TFSA. Esta mezcla se agitó en un baño de hielo. Luego de unos minutos de reacción se retiró el baño de hielo, para continuar la reacción a temperatura ambiente por 26 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción se vertió en metanol. El producto obtenido se filtró en un embudo Büchner, se

lavó con metanol y se secó posteriormente. Se obtuvo un polvo blanco **2jA** (0.3071 g, 63.1 %) con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.10 dLg^{-1} en NMP.

2.2.2.4. Síntesis del polímero 2kA.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3903 g (1.5 mmol) de 1,2-naftenoquinona-4-silfonato de sodio, 0.345 g (1.5 mmol) y 0.8 mL de cloruro de metileno. A continuación se colocó la mezcla de reacción en un baño de hielo y se agregaron 0.8 mL de TFA y 1.72 mL de ácido trifluorometanosulfónico. Luego de unos minutos de iniciada la reacción se retiró el baño de hielo para continuar la reacción a temperatura ambiente por 5 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en metanol. El producto obtenido se filtró, lavó en un embudo Büchner con metanol. Los oligómeros obtenidos **2kA** (0.5101 g, 72.0 %) fueron insolubles en los disolventes orgánicos convencionales.

2.2.2.5. Síntesis del polímero 2kD.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se pusieron 0.3382 g (1.3 mmol) de 1,2-naftenoquinona-4 sulfonato de sodio, 0.1953 g (1.3 mmol) de N-etilcarbazol, 0.5 mL de cloruro de metileno y 1.5 mL de TFA. Esta mezcla se agitó en un baño de hielo. Luego de unos minutos de reacción se retiró el baño de hielo, para continuar la reacción a temperatura ambiente por 20 h. La mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El producto obtenido se filtró en un embudo Büchner, se lavó con metanol y posteriormente se secó al aire libre. Se obtuvieron oligómeros **2kD** de color naranja (0.3632 g, 83 %) que resultaron ser insolubles en disolventes orgánicos convencionales.

2.2.3. Síntesis de polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos.

La selección de las α -dicetonas aromáticas empleadas en este proyecto doctoral se realizó con base en la potencial aplicación de los posibles polímeros generados y por bloques de estudio acorde a la composición química de los compuestos aromáticos.

De ésta manera los monómeros aromáticos estudiados se dividen en 2 rubros:

- 1) **Compuestos aromáticos**, los cuales contienen en su fragmento principal anillos aromáticos; algunos de ellos contiene dentro de su estructura al grupo benzotiadiazol.
- 2) **Compuestos bisfenólicos**, se nombró así a aquellos compuestos que tuvieran dentro de su estructura a grupos fenólicos.

A continuación se describirá la metodología empleada en la síntesis de cada uno de los polímeros derivados de estas 1,2-dicetonas aromáticas.

2.2.3.1 Compuestos aromáticos.

En esta sección se describirán los polímeros y copolímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos no activados y se describirá a detalle el procedimiento utilizado para la generación de los polímeros con estos compuestos.

2.2.3.1.1. Síntesis del polímero 2/A.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se pusieron 0.1401 g (1.4 mmol) de indan-1,2-diona, 0.2303 g (1.0 mmol) de *p*-terfenilo, 1 mL de cloruro de metileno y 1.0 mL de TFSA. Ésta mezcla fue provista de agitación magnética. La reacción se llevo a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 5 min. Después de este tiempo la reacción se vertió en un baño de metanol. El polímero obtenido fue lavado en un flujo constante de metanol caliente, se secó y se reprecipitó de NMP. El polímero obtenido **2IA** (0.2673 g, 75.8 %) presenta una viscosidad inherente η_{inh} de 0.3 en NMP.

2.2.3.1.2. Síntesis del polímero 2/D.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1822 g (1.3 mmol) de indan-1,2-diona, 0.1953 g (1.0 mmol) de N-etilcarbazol, 1 mL de cloruro de metileno y 1.0 mL de TFA. Esta mezcla fue provista de agitación magnética. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 3h. Después de este tiempo la reacción se vertió en un baño de metanol. El polímero obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente, se secó y reprecipitó de NMP. El polímero obtenido **2ID** (0.3353 g, 99.9 %) presenta una viscosidad inherente η_{inh} de 0.63 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.1.3. Síntesis del polímero 2/E.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se pusieron 0.0841 g (0.6 mmol) de indan-1,2-diona, 0.1837 g (0.6 mmol) de *p*-cuaterfenilo, 1.5 mL de cloruro de metileno y 0.5 mL de TFSA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente en agitación magnética constante por 45 min. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol, posteriormente se lavó en flujo de metanol caliente, se secó y se puso a sublimar a una temperatura de 200 °C a presión reducida para retirar el *p*-cuaterfenilo residual. Finalmente se logró obtener un

polímero ligeramente amarillo (**2/E**) (0.2323 g, 90.9 %) que resultó insoluble en disolventes orgánicos convencionales.

2.2.3.1.4. Síntesis del polímero 2mA.

Para este sistema de polimerización que nos resulto de gran interés para nosotros debido al potencial de aplicación de este polímero. Para ello se realizaron diferentes consideraciones que serán discutidas con más detalle en la sección de discusión de resultados, en esta sección describiremos la metodología general para la obtención del polímero en condiciones estequiométricas y no estequiométricas.

- a) **Polimerización estequiométrica.** En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1093 g (0.6 mmol) de acenaftenoquinona, 0.1381g (0.6 mmol) de *p*-terfenilo, 1.3 mL de cloruro de metileno y 1.0 mL de TFA. La mezcla de reacción se colocó en agitación magnética constante y dentro de un baño de hielo. A continuación se agregó 0.18 mL de TFSA y luego de aproximadamente 1 min de iniciada la reacción se retiró del baño de hielo para proseguir la reacción a temperatura ambiente por 7h. Pasando este tiempo de reacción se agregó al medio 2 mL de una mezcla 1:1 de TFA:CH₂Cl₂ como disolvente, se esperó hasta que el medio estuviera homogéneo para precipitar el polímero en metanol. El polímero obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente, se reprecipitó de NMP, se filtró y se lavó nuevamente con metanol. Al final de este proceso, se obtuvo una fibra naranja (0.2315 g, 97.8 %), la cual presenta una viscosidad inherente η_{inh} de 0.39 dLg⁻¹ en NMP.
- b) **Polimerización no estequiométrica.** En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1803 g (0.99 mmol) de acenaftenoquinona, 0.2072 g (0.9 mmol) de *p*-terfenilo, 1.37 ml de cloruro de metileno y 1.37 mL de TFA. La mezcla de reacción se puso en agitación magnética constante y dentro de un baño de hielo. A continuación se agregó 0.26 mL de TFSA y luego de aproximadamente 1 min de iniciada la reacción el baño de hielo fue retirado para proseguir la reacción a temperatura ambiente por 7h. Pasando éste tiempo de reacción se agregó al medio 2 mL de una mezcla 1:1 de TFA: CH₂Cl₂ como disolvente, se esperó hasta que el medio estuviera homogéneo para precipitar el polímero en metanol. El polímero obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente, se reprecipitó de NMP, se filtró y lavó nuevamente con metanol. Se obtuvo un polímero (0.3538 g, 99.7%) que presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 2.64 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.1.5. Síntesis del polímero 2mB.

De igual que con el sistema anterior, para los estudios de polimerización acenaftenoquinona-bifenilo se realizaron polimerizaciones estequiométricas y no estequiométricas que serán descritas a continuación.

- a) **Polimerización estequiométrica.** En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3279 g (1.8 mmol) de acenaftenoquinona, 0.2775 g (1.8 mmol) de bifenilo, 0.7 mL de cloruro de metileno, 1.0 mL de TFA y 1.28 mL de TFSA. La reacción se llevó a cabo en agitación magnética constante y a temperatura ambiente por 6 h. Pasando éste tiempo de reacción se agregó al medio 2 mL de una mezcla 1:1 de TFA: CH₂Cl₂ como disolvente, se esperó hasta que el medio estuviera homogéneo para precipitar el polímero en metanol. El polímero obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente, se reprecipitó de NMP, se filtró y lavó nuevamente con metanol. Al final de éste proceso, se obtuvo una fibra (0.5881 g, 99.9 %), la cual presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.79 dLg⁻¹ en NMP.
- b) **Polimerización no estequiométrica.** En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.4591 g (2.52 mmol) de acenaftenoquinona, 0.2775 g (1.8 mmol) de bifenilo, 0.7 mL de cloruro de metileno, 1 mL de TFA y 1.28 mL de TFSA. La reacción se llevó a cabo en agitación magnética constante y a temperatura ambiente por 6 h. Pasando este tiempo de reacción se agregó al medio 2 mL de una mezcla 1:1 de TFA:CH₂Cl₂ como disolvente, se esperó hasta que el medio estuviera homogéneo para precipitar el polímero en metanol. El polímero obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente, se reprecipitó de NMP, se filtró y se lavó nuevamente con metanol. Al final de éste proceso, se obtuvo una fibra (0.5927 g, 99.9 %), la cual presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 1.09 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.1.6. Síntesis del polímero 2mC.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3552 g (1.9 mmol) de acenaftenoquinona, 0.2266 g (1.9 mmol) de fluoreno y 1.45 mL de cloruro de metileno. Esta mezcla se puso en un baño de hielo y agitación magnética constante, A continuación se adicionaron 1.45 mL de TFA y 0.15 mL de ácido triflico. Inmediatamente después de iniciada la reacción se retiró el baño de hielo y se dejó proseguir la reacción a temperatura ambiente por 2.5 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El polímero

obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente y se reprecipitó de NMP. Se obtuvo el polímero **2mC** (0.4470 g, 79.6 %) que presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.75 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.1.7. Síntesis del polímero 2mD.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.4263 g (2.3 mmol) de acenaftenoquinona, 0.3515 g (1.8 mmol) de N-etilcarbazol. Esta mezcla se puso en un baño de hielo y agitación magnética constante, A continuación se adicionaron 3 mL de DCA. Luego de unos minutos de iniciada la reacción se retiró el baño de hielo y se dejó proseguir la reacción a temperatura ambiente por 2 h 40 min. Después de éste tiempo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El polímero obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente y se reprecipito de NMP. Se obtuvo el polímero **2mD** (0.6615 g, 99.9 %) que presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.90 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.1.8. Síntesis del polímero 2mE.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1093g (0.6 mmol) de acenaftenoquinona, 0.1837 g (0.6 mmol) de *p*-cuaterfenilo, 1.4 mL de cloruro de metileno, 0.3 mL de TFA y 0.3 mL de TFSA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente a temperatura ambiente en agitación magnética constante por 2 h 40 min. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol, posteriormente se lavó en flujo de metanol caliente, se secó y se puso a sublimar a una temperatura de 200 °C a presión reducida para retirar el *p*-cuaterfenilo residual. Finalmente se logró obtener un polímero amarillo (0.2017 g, 71.5 %) que resultó insoluble en disolventes orgánicos convencionales.

2.2.3.1.9. Síntesis del polímero 2mF.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2186 g (1.3 mmol) de acenaftenoquinona, 0.1812 g (1.0 mmol) de N-metilcarbazol y 0.5 mL de tetracloroetano. Esta mezcla se puso en un baño de hielo y agitación magnética constante. A continuación se adicionaron 1.5 mL de TFA. Luego de unos minutos de iniciada la reacción se retiró el baño de hielo y se dejó proseguir la reacción a temperatura ambiente por 7 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El producto obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente y se reprecipitó de NMP. Al final de este proceso se pudo obtener oligómeros (0.3796 g, 84.5 %) con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.13 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.1.10. Síntesis del polímero 2mG.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2368 g (1.3 mmol) de acenaftenoquinona, 0.1672 g (1.0 mmol) de carbazol y 0.5 mL de cloruro de metileno. El matraz se puso en un baño de hielo y una vez estabilizado el baño, se agregaron al matraz 1.5 mL de DCA. A continuación se retiró el baño de hielo y se dejó transcurrir la reacción a temperatura ambiente por 26 h. Después de este tiempo de reacción, se vertió la mezcla sobre un baño de metanol. El producto obtenido se lavó en un embudo Büchner con metanol. Se obtuvo un polímero (0.607 g, 80.3 %) que resultó ser insoluble en los disolventes estudiados.

2.2.3.1.11. Síntesis del polímero 2mH.

En un matraz de 3 mL se colocaron 0.1420 g (0.78 mmol) de acenaftenoquina, 0.1498 g (0.6 mmol) de fenilcarbazol, 1.0 mL de cloruro de metileno, 0.5 mL de ácido dicloroacético y 0.3 mL de ácido trifluoroacético. La reacción prosiguió bajo agitación magnética constante y a temperatura ambiente por 6 h 20 minutos. Después de éste tiempo, la reacción se vertió sobre un baño de metanol. El polímero amarillo se secó y lavó con metanol caliente. Se obtuvo el polímero **2mH** (0.2411 g, 95.6 %) que presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.33 dLg^{-1} en NMP.

2.2.3.1.12. Síntesis del polímero 2ml.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3789 g (2.0 mmol) de acenaftenoquinona, 0.11 mL (1.6 mmol) de pirrol, 1.0 mL de cloruro de metileno y 2 mL de TFA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 7h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El producto obtenido se filtró y se lavó en un embudo Büchner con metanol. Se obtuvieron oligómeros (0.4099 g, 91.29 %) que presentaron una viscosidad inherente η_{inh} de 0.01 dLg^{-1} en NMP.

2.2.3.1.13. Síntesis del polímero 2mJ.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2732 g (1.5 mmol) de acenaftenoquinona, 0.2733 g (1.5 mmol) de xanteno, 1.0 mL de cloruro de metileno y 2 mL de TFSA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 23 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El producto obtenido se filtró y se lavó

en un embudo Büchner con metanol. Los oligómeros obtenidos (0.2000 g, 38.4 %) resultaron ser insolubles bajo las condiciones de estudio.

2.2.3.1.14. Síntesis del polímero 2mK.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se agregaron 0.2732 g (1.5 mmol) de acenaftenoquinona, 0.29 mL (1.5 mmol) de 9,9'-dimetilxanteno, 1.0 mL de cloruro de metileno. Esta mezcla de reacción se puso en un baño de hielo y agitación magnética constante. A continuación se agregó 1 mL de TFA y 1 mL de TFSA. La reacción se llevó a cabo en el baño de hielo por 2 horas y por 21 h solo en un baño de agua fría. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El producto obtenido se filtró y se lavó en un embudo Büchner con metanol. Se obtuvieron oligómeros (0.5353 g, 96.4 %) que presentaron una viscosidad inherente η_{inh} de 0.41 dLg^{-1} en NMP.

2.2.3.1.15. Síntesis del copolímero 2mpD.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1776 g (0.78 mmol) de acenaftenoquinona, 0.1434 g (0.78 mmol) de isatina y 0.2929 g (1.5 mmol) de N-etilcarbazol. La mezcla de reacción se puso en un baño de hielo y agitación magnética constante. A continuación se agregaron al matraz 0.5 mL de cloruro de metileno, 2 mL de DCA y 0.5 mL de TFA. Luego de aproximadamente 1 min de iniciada la reacción se retiró el baño de hielo para proseguir la reacción a temperatura ambiente por 1 h 40 min. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El producto obtenido se filtró, se lavó en un flujo constante de metanol caliente, se secó y reprecipitó de NMP. Las fibras del copolímero **2mpD** (0.5013 g, 92.97 %) presentaron una viscosidad inherente η_{inh} de 1.22 dLg^{-1} en NMP media a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.3.1.16. Síntesis del polímero 2nA.

En un matraz Erlenmeyer de 10 mL se colocaron 0.3483 g de aceantrenoquinona, 0.3454 g de *p*-terfenilo, 1.5 mL de cloruro de metileno y 1.5 mL de TFSA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 5 min. La reacción se precipitó en metanol. Las fibras de este polímero se filtraron y lavaron en un flujo constante de este mismo disolvente. Las fibras de polímero **2nA** (0.3503 g, 95.0%) resultaron ser insolubles en los disolventes orgánicos convencionales.

2.2.3.1.17. Síntesis del polímero 2nB.

En un matraz Erlenmeyer de 15 mL se colocaron 1.0032 g (4.3 mmol) de aceantrenoquinona, 0.5551 g (3.6 mmol) de bifenilo, 4.6 mL de cloruro de metileno y 3.4 mL de ácido triflico. La reacción transcurrió a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 8 h. Pasando este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El polímero obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente, filtró y reprecipitó de NMP. Las fibras de polímero **2nB** (1.3452 g, 99.0%) presentaron una viscosidad inherente η_{inh} de 0.75 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.1.18. Síntesis del polímero 2nD.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.5434 g (2.3 mmol) de aceantrenoquinona, 0.3515 g (1.8 mmol) de N-etilcarbazol. Esta mezclas se colocó en un baño de hielo y agitación magnética constante. A continuación se adicionaron 3 mL de DCA. Luego de unos minutos de iniciada la reacción se retiró el baño de hielo y se dejó proseguir la reacción a temperatura ambiente por 4 h 30 min. Después de este tiempo, la mezcla de reacción fue vertida en un baño de metanol. El polímero obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente y se reprecipitó de NMP. Se obtuvo el polímero **2nD** (0.7470 g, 99.9 %) que presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 1.07 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.1.19. Síntesis del polímero 2nE.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1393g (0.6 mmol) de acenaftenoquinona, 0.1837 g (0.6 mmol) de *p*-cuaterfenilo, 1.0 mL de cloruro de metileno, 0.5 mL de TFA y 0.5 mL de TFSA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente a temperatura ambiente en agitación magnética constante por 5 h 30 min. Después de éste tiempo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol, posteriormente se lavó en flujo de metanol caliente, se secó y se puso a sublimar a una temperatura de 200 °C a presión reducida para retirar el *p*-cuaterfenilo residual. Finalmente se logró obtener fibras de polímero color naranja (0.1869 g, 78.9 %) que resultaron ser insoluble en los disolventes orgánicos convencionales.

2.2.3.1.20. Síntesis del copolímero 2npA.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL fueron colocados 0.1742 g (0.75 mmol) de aceantrenoquinona, 0.1103 g (0.75 mmol) de isatina y 0.3454 g (1.5 mmol) de *p*-terfenilo. La mezcla de reacción fue puesta en un baño de hielo y agitación

magnética constante. A continuación se agregaron al matraz 2 mL de cloruro de metileno y 1 mL de TFSA. Luego de aproximadamente 1 min de iniciada la reacción se retiró el baño de hielo para proseguir la reacción a temperatura ambiente por 3 h. Después de éste tiempo, la mezcla de reacción fue vertida en un baño de metanol. El producto obtenido fue filtrado, lavado en un flujo constante de metanol caliente, secado y reprecipitado de NMP. Las fibras del copolímero **2npA** (0.6089 g, 91.1 %) presentaron una viscosidad inherente η_{inh} de 0.53 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.1.21. Síntesis del copolímero 2npD.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2264 g (0.98 mmol) de aceantrenoquinona, 0.1434 g (0.98 mmol) de isatina y 0.2929 g (1.5 mmol) de N-etilcarbazol. La mezcla de reacción se puso en un baño de hielo y agitación magnética constante. A continuación se agregaron al matraz 0.5 mL de cloruro de metileno, 2 mL de DCA y 1 mL de TFA. Luego de aproximadamente 1 min de iniciada la reacción se retiró el baño de hielo para proseguir la reacción a temperatura ambiente por 1 h 20 min. Después de este tiempo, a la mezcla de reacción fue añadida 2 mL de una mezcla 1:1 de CH₂Cl₂/ DCA para disolver el polímero debido a la alta viscosidad del medio, una vez todo homogéneo, la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol para precipitar el polímero. El producto obtenido se filtró, se lavó en un flujo constante de metanol caliente, se secó y reprecipitó de NMP. Las fibras del copolímero **2npD** (0.5568 g, 90.6 %) presentaron una viscosidad inherente η_{inh} de 0.91 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.1.22. Síntesis del polímero 2oA (No estequiométrico).

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.7495 g (3.6 mmol) de fenantrenoquinona, 0.4497 g (2.3 mmol) de *p*-terfenilo, 1 mL de cloruro de metileno y 1 mL de TFA. La mezcla de reacción se colocó en un baño de hielo y agitación magnética constante. A continuación se agregaron 2 mL de TFSA, la reacción prosiguió en un baño de agua fría por 24 h. Pasando este tiempo, la reacción se vertió en un baño de metanol, el producto obtenido se lavó con metanol y se filtró en un embudo Büchner. Se obtuvieron oligómeros (0.7183 g, 87 %) que presentaron una viscosidad inherente η_{inh} de 0.15 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.1.23. Modificación química del copolímero de 2npA-tertB.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.15 g (0.25 mmol) del polímero 2npA y 2 mL de NMP. La mezcla se puso en agitación magnética constante. Una vez disuelto el polímero se adicionaron al matraz 0.05 mL (0.43 mmol) de

2,2,6,6-tetrametilpiperidona y posteriormente 0.05 g (0.31 mmol) de *tert*-butilbromoacetato. La reacción se llevó a cabo por 24 h a temperatura ambiente. El polímero obtenido fue reprecipitado en metanol y lavado en un flujo constante de metanol caliente. El polímero obtenido se reprecipitó de NMP. Finalmente se obtuvo un polímero amarillo con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.46 dLg⁻¹.

2.2.3.1.24. Modificación química del copolímero de 2npA-P.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.20 g (0.35 mmol) del polímero 2npA y 2 mL de NMP. La mezcla se puso en agitación magnética constante. Una vez disuelto el polímero se adicionaron al matraz 0.05 mL (0.43 mmol) de 2,2,6,6-tetrametilpiperidona y posteriormente 0.1399 g (0.43 mmol) de bromoacetilpireno. La reacción se llevó a cabo por 24 h a temperatura ambiente. El polímero obtenido se reprecipitó en metanol, se lavó en un flujo constante de metanol caliente y fue reprecipitado de NMP. Finalmente se obtuvo un polímero amarillo con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.96 dLg⁻¹.

2.2.3.2 Compuestos aromáticos tipo D-A-D.

A continuación, en esta sección se describirá el procedimiento experimental para realizar la síntesis dos monómeros tipo D-A-D (isómeros entre ellos) y de los polímeros derivados.

2.2.3.2.1. Síntesis del monómero M3.

Una mezcla de 3-bromo-9-etilcarbazol (5.93 g, 21.69 mmol), 4,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazole(5.00g, 10.31 mmol), K₂CO₃ (2.85 g, 20.62 mmol), bromuro de tetrametil amonio (TBABr) (0.75 g, 2.33 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (0.715 g, 0.619 mmol) fue cuidadosamente desgasificados. Después se agregaron: agua (10 mL) y tolueno (130 mL). La mezcla resultante se agitó a 95 °C por 24 h bajo atmósfera de argón. Después de enfriar a temperatura ambiente, la reacción se detuvo añadiendo agua y posteriormente se agregó cloroformo. Se recolectó la fase orgánica, se secó con MgSO₄ y se concentró a vacío. El producto fue purificado por cromatografía con silica-gel (eluyente: hexano/diclorometano=1/1) para dar el compuesto deseado como un sólido en 60 % de rendimiento (3.3 g).

2.2.3.2.2. Síntesis del monómero M4.

El procedimiento fue similar al descrito para la preparación de M3. Los reactantes fueron 2-bromo-9-etil-9*H*-carbazol (8.00 g, 29.20 mmol), 4,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazole (6.74 g, 13.90 mmol),

K_2CO_3 (3.84 g, 27.80 mmol), TBABr (1.01 g, 3.14 mmol) y $Pd(PPh_3)_4$ (0.963 g, 0.834 mmol) en agua (14 mL) y tolueno (150 mL). Se obtuvo un producto amarillo en 80% de rendimiento (5.8 g).

2.2.3.2.3. Síntesis del polímero 2mM3.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2016 g (1.10 mmol) de acenaftenoquinona, 0.5488 g (1.0 mmol) de M3, 2.14 mL de cloruro de metileno y 0.86 mL de TFA. La reacción transcurrió a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 4 h 20 min. Pasando este tiempo, la reacción se vertió en un baño de metanol. El polímero obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente y se reprecipitó de NMP con unas gotas de hidrazina. El polímero obtenido 2mM3 (0.7260 g, 99.9 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.11 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.2.4. Síntesis del polímero 2nM3.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3170 g (1.3 mmol) de aceantrenoquinona, 0.5487 g (1.0 mmol) de M3, 2.14 mL de cloruro de metileno, 0.86 mL de TFA. La reacción prosiguió a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 7 h. Pasando éste tiempo de reacción fue vertida en un baño de metanol. El producto obtenido fue lavado en un flujo constante de metanol caliente. El polímero obtenido se lavó con metanol y se reprecipitó de NMP con unas gotas hidrazina. El polímero obtenido 2nM3 (0.4978 g, 64.3 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} 0.05 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.2.5. Síntesis del polímero 2pM3.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2008 g (1.3 mmol) de isatina, 0.5488 g (1.0 mmol) de M3, 2.14 mL de cloruro de metileno y 0.86 mL de TFA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 5 h 30 min. Al finalizar este tiempo, se agregó al matraz de reacción 1 mL de una mezcla 1:1 de CH_2Cl_2 : TFA. Una vez que el medio de reacción se encontraba homogéneo se vertió la mezcla de reacción en un baño de metanol. El polímero obtenido se lavó con metanol y se reprecipitó de NMP con unas gotas hidrazina. El polímero obtenido 2pM3 (0.7115 g, 99 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.23 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.2.6. Síntesis del polímero 2qM3.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.5488 g (1.05 mmol) de M3, 0.3060 g (1.37 mmol) de N-fenilisatina, 2.14 mL de cloruro de metileno y 0.86

mL de TFA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 5 h 30 min. Transcurrido este tiempo la mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El polímero obtenido se lavó con metanol y se reprecipitó de NMP con unas gotas hidrazina. El polímero obtenido **2qM3** (0.7548 g, 98.6 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} 0.13 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.2.7. Síntesis del polímero 2mM4.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2058 g (1.3 mmol) de acenaftenoquinona, 0.5488 g (1.0 mmol) de M4, 2.14 mL de cloruro de metileno y 0.86 mL de TFA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 1 h 10 min. Al finalizar este tiempo, se agregó al medio de reacción como disolvente 2 mL de una mezcla 1:1 de CH₂Cl₂: TFA. Una vez que el medio de reacción se encontraba homogéneo se vertió la mezcla de reacción en un baño de metanol. El polímero obtenido se lavó con metanol y se reprecipitó de NMP con unas gotas hidrazina. La fibra amarilla-naranja obtenida **2mM4** (0.72 g, 99.9 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} de 0.95 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.2.8. Síntesis del polímero 2nM4.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3170 g (1.3 mmol) de aceantrenoquinona, 0.5488 g (1.0 mmol) de M4, 2.14 mL de cloruro de metileno y 0.86 mL de TFA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 1 h. La mezcla de reacción se vertió en un baño de metanol. El polímero obtenido se lavó con metanol y se reprecipitó de NMP con unas gotas hidrazina. La fibra amarilla obtenida **2nM4** (0.7608 g, 98.2 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} 2.83 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.2.9. Síntesis del polímero 2pM4.

En un matraz de 2 mL se colocaron 0.0478 g (0.32 mmol) de isatina, 0.1307 g (0.25 mmol) de M4, 0.5 mL de cloruro de metileno y 0.22 mL de TFA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 1 h. La mezcla de reacción al pasar de este tiempo fue vertida en un baño de metanol. El polímero obtenido se lavó en un flujo constante de metanol caliente y se reprecipitó de NMP con unas gotas hidrazina. La fibra amarilla obtenida **2pM4** (0.1746 g, 99.9 %) presentó una viscosidad inherente η_{inh} 0.85 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.2.10. Síntesis del polímero 2qM4.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.3060 g (1.3 mmol) de N-fenilisatina, 0.5488 g (1.0 mmol) de M4, 2.14 mL de cloruro de metileno y 0.86 mL de TFA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 35 min. Al finalizar este tiempo se agregó 1 mL de una mezcla 1:1 de CH₂Cl₂: TFA. Una vez que el medio de reacción se encontró homogéneo se vertió la mezcla de reacción en un baño de metanol. El polímero obtenido se lavó con metanol y se reprecipitó de NMP con unas gotas hidrazina. Se obtuvo una fibra amarilla **2qM4** (0.7115 g, 86.8 %) que presentó una viscosidad inherente η_{inh} 0.78 dLg⁻¹ en NMP.

2.2.3.3 Compuestos bisfenólicos.

En esta sección se describirá el procedimiento experimental para la síntesis de polímeros en los cuales fueron ocupados bisfenoles como compuestos aromáticos.

Debido a que en su mayoría se hicieron estudios de polimerización sobre α -dicetonas aromáticas, los resultados de las reacciones de polimerización entre α -dicetonas lineales y compuestos bisfenólicos también serán tratadas en esta sección.

2.2.3.3.1. Síntesis del monómero N.

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL se colocaron 3.495 g (20 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 40 mL de dicloroetano y 4.5 g (41 mmol) de resorcinol. Esta mezcla se colocó bajo agitación magnética constante y a continuación se añadió 1 mL de ácido triflico como catalizador. La reacción prosiguió a temperatura ambiente por 12 h; pasando este tiempo, se separó la fase orgánica y se lavó varias veces con agua. Se agregó carbón activado, agitando por 20 min y se pasó a través de un filtro que contenía una cama de celite. La fase orgánica obtenida se dejó cristalizar, obteniendose cristales blancos puros en un 92 % de rendimiento.

2.2.3.3.2 Síntesis del polímero 2aL.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.5043 g (1.5 mmol) de bisfenol AF, 0.2 mL de nitrobenzeno, 0.6 mL de cloruro de metileno, 1.2 mL de ácido trifluoroacético y 2 mL de ácido triflico. El matraz fue puesto en un baño de hielo.

En un embudo de adición se colocó 0.6 mL de cloruro de metileno y 0.12 mL (1.5 mmol) de 2,3-butanodiona. A continuación esta mezcla se adicionó gota o gota al matraz. La reacción transcurrió a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 24 h. El producto obtenido se filtró y lavó en un flujo constante de metanol caliente. Se obtuvo oligómeros con 92 % (0.5607 g) de rendimiento.

2.2.3.3.3. Síntesis del polímero 2gL.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.4007 g (2.4 mmol) de ácido α -bromopirúvico, 0.4686 g (2.3 mmol) de Bisfenol AF, 2.2 mL de cloruro de metileno, 0.8 mL de ácido trifluoroacético, 0.2 mL de nitrobenzono y 1 mL de ácido triflico. La reacción prosiguió a temperatura ambiente por 28 h. Se obtuvieron oligómeros (0.5263 g, 77.8 %) que se filtraron y lavaron con metanol en un embudo Büchner.

2.2.3.3.4. Síntesis del polímero 2fM.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.7023 g (2.9 mmol) de 1,4-dibromo-2,3-butanodiona, 0.4469 g (2.4 mmol) de 4,4'-dihidroxibifenilo, 2.7 mL de nitrobenzono y 0.3 mL de ácido trifluorometanosulfónico. La reacción se llevó a cabo bajo agitación magnética constante por 24 h. El producto obtenido se precipitó, lavó con metanol y se filtró en un embudo Büchner. Los oligómeros se obtuvieron un rendimiento de 55.9 % (0.5534 g) y que resultaron ser insolubles.

2.2.3.3.5. Síntesis del polímero 2/L.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1401 g (0.1 mmol) de Indandiona-1,2-diona, 0.3362 g (0.1 mmol) de bisfenol AF, 1 mL de cloruro de metileno, 0.05 mL de nitrobenzono y 1 mL de ácido trifluorometanosulfónico. La reacción se llevó a cabo bajo agitación magnética constante por 24 h. El producto obtenido se precipitó, lavó con metanol y filtró en un embudo Büchner. Se obtuvieron oligómeros con un rendimiento de 70% (0.3209 g).

2.2.3.3.6. Síntesis del polímero 2mL.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.4372 g (2.4 mmol) de acenaftenoquinona, 0.8039 g (2.4 mmol) de bisfenol AF, 0.5 mL de cloruro de metileno, 0.2 mL de nitrobenzono, 0.5 mL de ácido trifluoroacético y 1.8 mL de ácido trifluorometanosulfónico. La reacción se llevó a cabo bajo agitación magnética constante por 6 h. El producto obtenido se precipitó, lavó con metanol

caliente, se secó y reprecipitó de NMP. Se obtuvieron oligómeros en un rendimiento de 80% (0.952 g) con una viscosidad inherente de 0.42 dL/g.

2.2.3.3.7. Síntesis del polímero 2mM.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.2732 g (1.5 mmol) de acenaftenoquinona, 0.2793 g (1.5 mmol) de 4,4'-dihidroxibifenilo, 0.6 mL de cloruro de metileno, 0.2 mL de nitrobenzono, 0.5 mL de ácido trifluoroacético y 1.5 mL de ácido metanosulfónico. La reacción se llevó a cabo bajo agitación magnética constante por 24 h. El producto obtenido se precipitó en mezcla metanol/agua, se lavó con metanol caliente, se secó y reprecipitó de NMP (0.5770 g, 88.7 %).

2.2.3.3.8. Síntesis del polímero 2mN.

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocaron 0.1457 g (0.8 mmol) de acenaftenoquinona, 0.2584 g (0.8 mmol) del monómero N, 1 mL de cloruro de metileno, 1 mL de TFA y 0.05 mL de MSA. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante por 1h 30 min. El producto obtenido, se lavó con un flujo de metanol. Se obtuvo una fibra quebradiza (0.2465 g, 64 %).

2.2.4.Preparación de nanofibras.

Las nanofibras se prepararon usando una disolución del polímero **2gA** (9% m/v en ciclohexanona/THF). La disolución del polímero **2gA** se introdujo mediante una bomba de inyección a un flujo constante de 0.5 mL/h en una aguja calibre 25, a la cual se sujetó el electrodo positivo para generar un campo eléctrico de 15 kV. En el electrodo negativo fue conectado un colector de papel aluminio (distancia 30 cm).

2.3. Caracterización de polímeros.

Para la caracterización de los polímeros sintetizados se emplearon diversas técnicas para la determinación de su composición química, así como, de otras propiedades. La descripción de los equipos y de las técnicas empleadas será descrita en el siguiente apartado.

2.3.1. Técnicas de caracterización de polímeros.

2.3.1.1. Solubilidad.

La determinación de la solubilidad de monómeros y polímeros se llevaron a cabo colocando una muestra de aproximadamente 0.01 g en un tubo de ensayo y agregando posteriormente 1 mL de un disolvente o mezcla de disolventes. Se observó si la muestra era soluble, presentaba hinchazón o precipitación. En algunos casos fue necesario aplicar calentamiento para aumentar la solubilidad.

2.3.1.2 Viscosidad.

La viscosidad inherente, también conocida como viscosidad relativa, se realizó utilizando un viscosímetro Ubbelohde. Las mediciones se hicieron a 25 °C.

Para medir la viscosidad se prepararon disoluciones al 0.2 % utilizando como disolvente 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) y tetrahidrofurano (THF) según la muestra a estudiar.

2.3.2. Análisis estructural de los polímeros sintetizados.

2.3.2.1. Espectroscopia FT-IR.

La identificación de los grupos funcionales principales de los polímeros obtenidos se realizó mediante espectroscopia infrarroja.

Los espectros de infrarrojo (IR) de los monómeros y polímeros se adquirieron en un rango de los 600 a 3500 cm^{-1} utilizando la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection) a temperatura ambiente en un equipo Nicolet IS10 Thermo Scientific.

2.3.2.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los análisis de Resonancia Magnética Nuclear se adquirieron en un equipo Bruker Avance Spectrometer operado a 400.13 MHz para ^1H , ^{13}C , DEPT 90 y DEPT 135. También se realizaron experimentos de dos dimensiones HSQC y HMBC como herramientas adicionales para la caracterización de las estructuras poliméricas obtenidas.

Los disolventes deuterados utilizados fueron cloroformo-*d* (CDCl_3), THF-*d*₈, tetracloroetano ($\text{TCE-}d_2$) y mezcla cloroformo- *d*/TFA.

2.3.3. Análisis térmico de los polímeros sintetizados.

2.3.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica empleada para estudiar el comportamiento del polímero en función de su temperatura; por ejemplo, la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_m).

Para este trabajo, la evaluación de la T_g fue medida a 10 °C/min en un equipo DSC Q100 TA Instrument.

2.3.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA).

Los análisis de la temperatura de descomposición de los polímeros se realizó empleando el análisis termogravimétrico (TGA); estas mediciones se llevaron a cabo en atmosfera de aire y nitrógeno a una velocidad de 10 °C/min.

El equipo utilizado fue un TGA Q5000 TA Instrument y los portamuestras usados fueron de aluminio.

2.4. Técnicas de evaluación de propiedades.

2.4.1. Espectros de absorción, reflexión, fotoluminiscencia y cálculos de eficiencia cuántica.

Los espectros de absorción fueron adquiridos utilizando un espectrofotómetro LAMDA 900 UV/Vis/NIR de Pelkin Elmer en un intervalo de 200 a 900 nm. Los espectros se midieron en celdas de cuarzo de 1 mm. Los análisis de fotoluminiscencia se hicieron empleando un láser de luz verde (510 nm) en celdas de cuarzo de 10 mm.

El cálculo de eficiencia cuántica se determinó mediante la fluorescencia excitada de un fotón en celdas de cuarzo de 1 mm, empleando un espectrofotómetro de esfera integradora y como estándar Rodamina G6.

Los análisis de reflectancia se midieron con dos equipos, unos LAMDA 900 UV/Vis/NIR de Pelkin Elmer en un intervalo de 200 a 900 nm empleando una esfera integradora y otros espectros fueron medidos en un equipo F10-RT-UV de Filmetric.

2.4.2. Microscopia SEM, TEM y STEM.

Los análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) se llevaron a cabo en un equipo JSM-7600F de Jeol con un detector de electrones retrodispesados (LBE). Las imágenes de SEM fueron analizadas con el software IMAGEJ 1.44p.

Las micrográficas de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM) se obtuvieron empleando un equipo JEM 2010F de Jeol operando a un voltaje de 200 kV y Jeol ARM 200 operado a 80 kV.

2.4.2. Análisis de SAXS.

Los estudios de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) se realizaron a temperatura ambiente utilizando un equipo de alta resolución Xeuss XENOCs con radiación $K\alpha$ (Cu) con una longitud de onda de $\lambda_{Cu}=0.154118$ y un detector en 2 dimensiones (2D, Pilatus, 300K).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Polímeros derivados de α -dicetonas lineales con compuestos aromáticos.

En la sección de antecedentes se mencionó que las α -dicetonas han sido compuestos ampliamente estudiados debido a su reactividad; incluso α -dicetonas alifáticas han sido utilizadas como precursores de diversos compuestos muy importantes a nivel industrial y médico⁵³. Así mismo, diversas α -dicetonas han presentado tener alta reactividad en medio superácido con benceno⁴⁹.

Con los antecedentes previos de nuestro grupo de trabajo en la obtención de polímeros por polihidroalquilación se decidió hacer reaccionar una serie de α -dicetonas lineales con una serie de compuestos aromáticos más reactivos que el benceno. La elección de las α -dicetonas alifáticas a estudiar se hizo con dos fines; el primero, **estudiar el potencial de aplicación de α -dicetonas alifáticas funcionalizadas** en una reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos y segundo, estudiar la capacidad de la reacción de polihidroalquilación para **generar polímeros funcionales**.

A manera de recordatorio cabe mencionar; que los polímeros funcionales son aquellos que contienen grupos químicos específicos (hidroxilos, aminas, halogenuros de alquilo, ácidos carboxílicos, etc). Estos grupos funcionales les confieren propiedades físicas, químicas, biológicas, farmacológicas u otras a este tipo de polímeros.

Las vías de obtención de polímeros funcionales son dos principalmente. La primera, que resulta ser la más empleada, es la polimerización por crecimiento de cadena y presenta la ventaja de contar con una gran versatilidad de monómeros; sin embargo los polímeros obtenidos presentan limitaciones en sus propiedades térmicas y mecánicas debido a la estructura alifática de la cadena principal.

La segunda vía de obtención de este tipo de polímeros es mediante la polimerización por pasos en la cual hay dos opciones; a) por polimerización directa, la cual nos permite introducir elementos de mayor rigidez en la cadena

principal y por ende mejorar sus propiedades mecánicas; además, existe una gran variedad de monómeros, pero, la principal limitante es que estos grupos funcionales pueden reaccionar entre ellos⁵⁴. La opción b) es por reacciones de pospolimerización; en ésta vía se introduce el grupo funcional deseado a la cadena principal, pero, la reacciones no suelen ser del todo eficientes o selectivas⁵⁵.

*Pensando en la reactividad de α -dicetonas alifáticas, se buscó **hacer reaccionar 1,2-dicetonas lineales funcionalizadas con segmentos aromáticos rígidos a fin de obtener materiales funcionales con mayor estabilidad térmica.***

En las reacciones de polihidroalquilación estudiadas fue importante estudiar los factores de concentración, acidez, temperatura, orden de adición de los reactivos para la obtención de polímeros y oligómeros. A continuación se discutirán los resultados obtenidos.

3.1.1 Polímeros derivados de α -dicetonas alquílicas y análogos.

Las primeras reacciones exploratorias de **2,3-butanodiona (1a) con p-terfenilo (A)** mostraron que la temperatura de reacción es importante para éste tipo de sistemas altamente reactivos en medios superácidos. En tal sentido, se fue variando la temperatura de las reacciones, en medios de reacción con temperaturas menores a 0°C (- 3 °C) se obtuvo una mezcla de compuestos de baja masa molecular, de igual manera ocurrió con temperaturas superiores a cero grados Celsius.

También, el nivel de acidez jugó un rol importante, a concentraciones altas de acidez (>11 mol con respecto al compuesto dicarbonílico) las reacciones transcurrían de manera casi inmediata hacía la formación de masas tipo gel y a niveles bajos (<5 mol) se favorecía la formación de oligómeros.

A diferencia de los **métodos tradicionales de polimerización por policondensación** en los cuales, usualmente los **monómeros** son **colocados** en el medio de reacción **al inicio** del proceso de polimerización y posteriormente adicionados los disolventes y catalizadores; para este tipo de sistemas **no fue el adecuado debido a la alta inestabilidad de las especies formadas; por lo que fue necesario crear un sistema en lo que esto no sucediera.**

Estudios detallados revelaron que la **adición lenta, del compuesto dicarbonílico** al medio de reacción, en el cual se encuentra el ácido y el compuesto aromático, es la clave para estabilizar el sistema, evitar reacciones laterales y generar homopolímero. Este método que se nombró **adición inversa**

resultó ser exitoso *para* este tipo de **sistemas altamente reactivos**, en consecuencia fue posible obtener el polímero 2aA a partir de 2,3-butanodiona con *p*-terfenilo, después de ser lavado en un flujo constante de metanol caliente y reprecipitado de NMP, se recuperó una fibra casi blanca con un valor de viscosidad de 0.5 dL/g en NMP a 25 °C.

El espectro de FT-IR reveló que un grupo carbonilo (1705 cm^{-1}) está presente en la estructura principal de la cadena polimérica. Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C RMN mostraron que el polímero obtenido presenta una estructura lineal (*Fig. 3.1*).

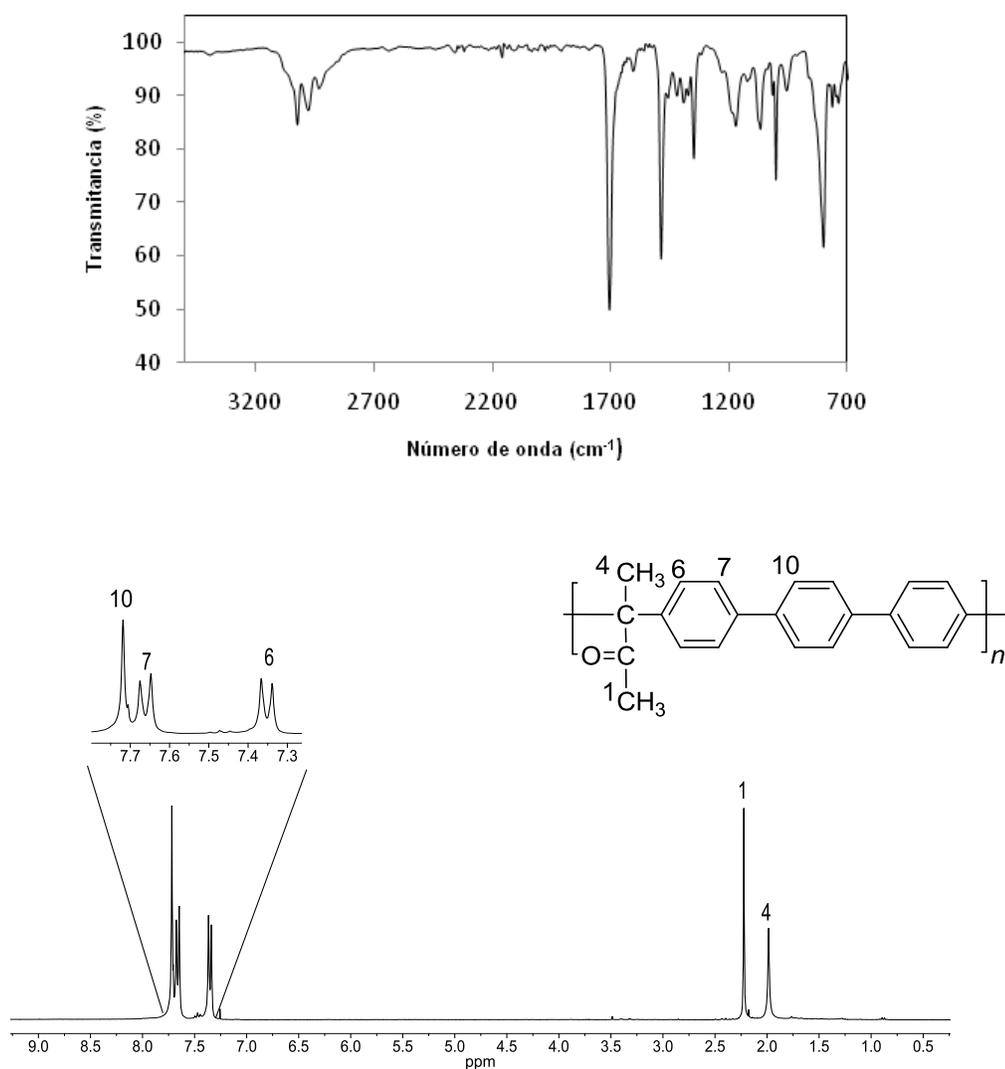


Fig. 3.1. Espectro FT-IR y ^1H RMN del polímero 2aA en CDCl_3 .

Las reacciones de polihidroalquilación de **2,3-butanodiona con bifenilo (B)** se llevaron a cabo bajo la misma metodología; sin embargo, sólo fue posible obtener una fibra quebradiza **2aB**; esto fue atribuido a que el bifenilo es menos reactivo que el *p*-terfenilo. Por otro lado resultó ser exitosa la **copolimerización entre 2,3-butanodiona, bifenilo y *p*-terfenilo**, generando así el copolímero **2aAB** con una viscosidad inherente η_{inh} de 0.22 dLg^{-1} en NMP. Se probaron otros compuestos aromáticos con ésta α -dicetona entre ellos fluoreno (**C**). La reacción de polihidroalquilación entre **2,3-butanodiona y fluoreno** en presencia de ácido trifílico como catalizador que permitió generar oligómeros (**2aC**).

Variando las condiciones de acidez fue posible obtener una fibra polimérica de **2,3-butanodiona y *N*-etilcarbazol (D)** utilizando un exceso del compuesto carbonílico (130 %) y ácido trifluoroacético como catalizador. El polímero obtenido es soluble en disolventes orgánicos convencionales y permite generar películas flexibles. Los espectros de ^1H , ^{13}C RMN demostraron que el polímero obtenido presenta una estructura lineal (Fig. 3.2), debido a que en los espectros no se muestran señales que pudieran sugerirnos la formación de macrociclos y por lo tanto, la presencia de señales adicionales a las correspondientes a la estructura del polímero principal.

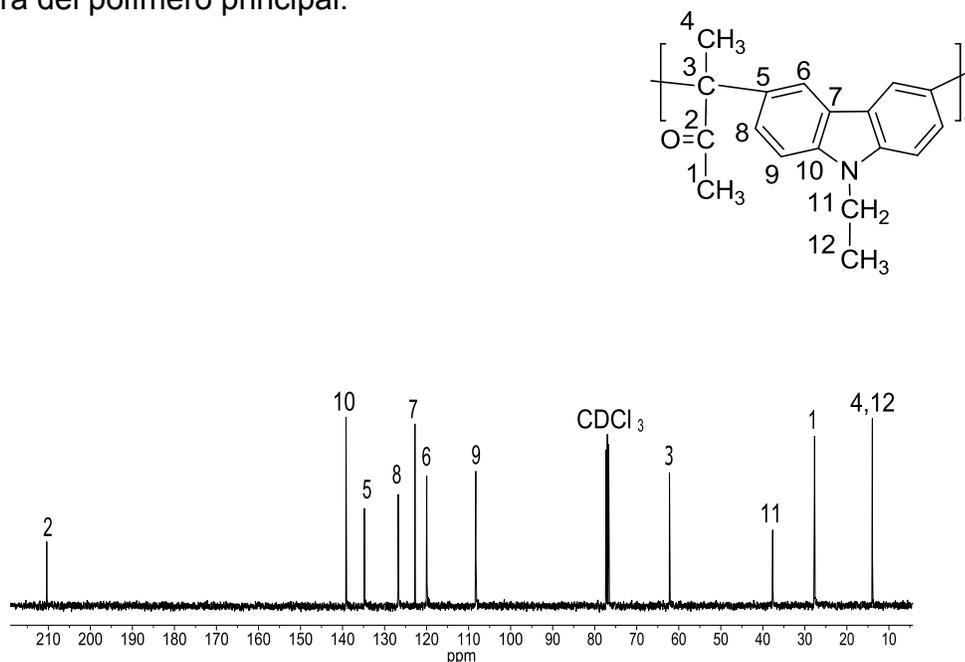


Fig. 3.2. Espectro de ^{13}C RMN del polímero **2aD** en CDCl_3 .

También se probaron la **2,3-hexanodiona (1b)** y **3,4-hexanodiona (1c)**; sin embargo, bajo las condiciones de estudio solo fue posible obtener oligómeros, pese a que 2,3-hexanodiona resultó ser más reactiva que su isómero estructural.

Para completar este estudio de la polimerización de α -dicetonas alquílicas se decidió estudiar un análogo a la 2,3-butanodiona: la **2,3-butanodiona monoxima (1d)**.

En la literatura existen numerosos trabajos en los cuales se menciona que el **grupo funcional monoxima es capaz de captar metales como Ni (II), Co (III) y Cu (II)**⁵⁶; así como reportes sobre este grupo funcional donde se realizan modificaciones químicas hacia la generación de materiales más complejos⁵⁷, esto nos resulta interesante desde el diseño de materiales con alguna potencial aplicación, por ejemplo, membranas de captación de metales pesados o permeación de gases.

Las reacciones de 2,3-butanodiona monoxima (**1d**) con *p*-terfenilo mostraron que presenta menor reactividad que 2,3-butanodiona en medios superácidos. Para esta reacción de polimerización se emplearon tiempos largos de reacción (24 h), no fue necesario emplear un baño frío y concentraciones relativamente altas de acidez (19 mol de ácido por 1 mol de compuesto 1,2-dicarbonílico); no obstante, fue posible obtener el polímero **2dA** con un excelente rendimiento (94.8 %). En la *fig. 3.3* se muestra el espectro de ¹H RMN del polímero derivado de 2,3-butanodiona monoxima con *p*-terfenilo (**2dA**).

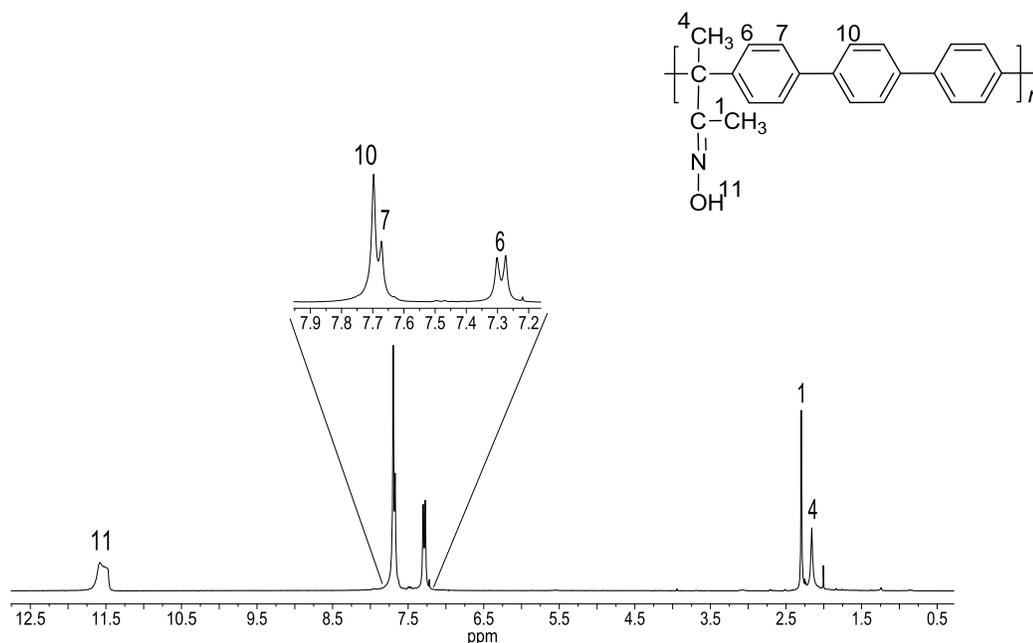


Fig. 3.3. Espectro de ¹H RMN del polímero 2dA (Mezcla CDCl₃/TFA)

Este polímero mostró cierta dificultad de solubilidad en disolventes deuterados, empero, una mezcla de un disolvente deuterado y un disolvente prótico, en este caso, ácido trifluoroacético fue suficiente para poder adquirir sus espectros de RMN en disolución. El espectro de ^1H RMN reveló una señal en 11.5 ppm correspondiente al grupo oxima (-NOH) se conserva dentro de la cadena principal del polímero formando así un polímero funcionalizado en un solo paso de reacción.

Tabla 3.1. Polimerización de α -dicetonas alquílicas y análogos.

Polímero	Concentración de monomero (mol/L)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente η_{inh} dLg $^{-1}$
2aA	0.4	-3	20 min	82.4	0.06
--/--	0.3	0	3	75.8	0.50
2aB	0.35	0	20	72.0	0.12
--/--	0.6	0	20	89.8	0.26
2aAB	0.33	0	6.5	86.1	0.22
2aC	0.5	0	20	82.4	0.24
2aD	0.4	0	25	93.0	0.26
--/--	0.6	0	4	99.1	0.59
2bA	0.3	0	24	94.1	0.18
2bD	0.6	0	5	99.4	0.26
2cA	0.4	0	24	66.9	0.16
2dA	1.0	r.t.	24	94.8	0.15
--/--	0.5	r.t.	24	99.7	0.87

La polimerización de α -dicetonas alifáticas y sus análogos fue exitosa. Con lo encontrado se decidió dirigir la investigación doctoral hacia otras α -dicetonas funcionalizadas, los resultados encontrados serán descritas a continuación.

3.1.2. Polímeros derivados de ácidos carboxílicos.

Los polímeros que tienen en su estructura ácidos carboxílicos han sido de gran **interés a nivel farmacológico e industrial**. Por citar algunos ejemplos, el ácido poliacrílico y ácido metacrílico han sido empleados como macroligandos de iones metálicos⁵⁸. También se conoce que poliácidos entrecruzados han sido producidos a nivel industrial como resinas de intercambio iónico.

La generación directa de este tipo de **generalmente se realiza vía radicales libres**. A nivel industrial, es usual que el proceso de manufactura inicie con la polimerización del éster del ácido en una polimerización en suspensión, seguida por una hidrólisis del producto resultante para producir el grupo funcional ácido⁵⁹. Otra vía de obtención de polímeros ácidos es **mediante reacciones de pospolimerización**, sin embargo, aunque actualmente estas técnicas permitan la total sustitución⁶⁰ continua la exigencia por obtener materiales de manera directa y eficiente.

Conociendo la importancia de este tipo de materiales, se decidió dirigir la investigación del proyecto doctoral a obtener polímeros derivados de ácidos carboxílicos utilizando la reacción de **polihidroxiálquilación catalizada por superácidos**. Los ácidos carboxílicos estudiados fueron el **ácido pirúvico (1e)** y su derivado **ácido bromopirúvico (1g)**. Los 1,2-cetoácidos elegidos son comercialmente disponibles y han sido estudiados ampliamente en la literatura por sus propiedades en el campo de la medicina como se mencionó en la sección de antecedentes. Los **grupos aromáticos rígidos** fueron elegidos con la finalidad de **augmentar la termoestabilidad** de los polímeros generados.

Las primeras reacciones de polimerización de **ácido pirúvico (1e)** mostraron que este monómero resulta ser muy activo en condiciones superácidas, capaz de formar polímero con *p*-terfenilo en minutos de reacción (6 min). Durante la reacción se observó el desprendimiento de un gas, esto resultó ser consistente con las observaciones de Klumpp de la reacción entre **1e** y benceno en medio superácido. Klumpp menciona que durante el proceso de polimerización se lleva a cabo una **reacción de deshidratación-descarboxilación**⁶¹ (ver Fig. 3.4).

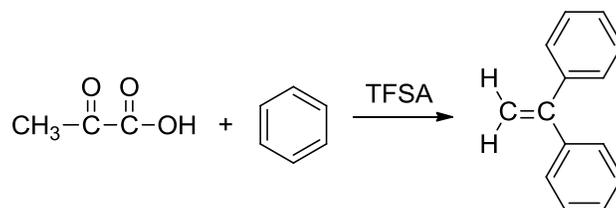


Fig. 3.4 Reacción de ácido pirúvico con benceno en medio superácido.

El espectro de FT-IR (Fig. 3.5) mostró la inexistencia de la banda correspondiente al grupo carbonilo en el polímero **2eA**, este polímero se obtuvo en forma de fibra verde-claro, con buen rendimiento (71.8 %). Las pruebas de solubilidad mostraron que este polímero es insoluble. Reacciones con otros monómeros aromáticos no se realizaron debido principalmente a que se pensó que esos polímeros podían resultar ser también insolubles.

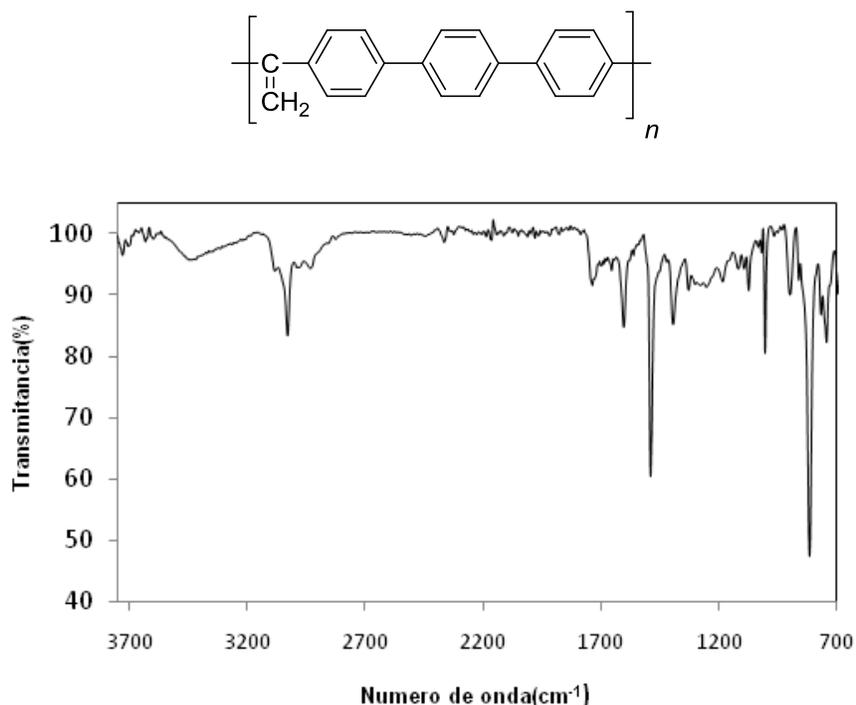


Fig. 3.5. Espectro FT-IR del polímero **2eA**.

El **ácido α -bromopirúvico (1g)** resultó también ser muy activo en medio superácido. Las reacciones con *p*-terfenilo fueron exitosas, el polímero **2gA** fue obtenido en 10 minutos en un baño de hielo con rendimientos superiores al 90 %. En este caso, no existieron reacciones laterales y por la caracterización espectroscópica se observó que fue posible obtener un **polímero lineal** y el

grupo funcional ácido esté **presente** dentro de la **estructura principal** del polímero.

Tabla 3.2. Polimerización de α -cetoácidos.

Polímero	Concentración de monómero (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente $\eta_{inh} \text{ dLg}^{-1}$
2eA	0.5	T.amb	1	77.1	Ins.
--/--	0.5	T.amb	6	71.8	Ins.
2gA	0.4	0	10	90.7	0.32
2gD	0.5	0	6.3	88.9	0.24

La *figura 3.6* muestra el espectro ^1H RMN del polímero **2gA**. En este espectro podemos observar a una pequeña señal alrededor de 5.5 ppm que corresponde al protón del ácido carboxílico y alrededor de 4.5 ppm la señal correspondientes a los protones adyacentes al bromo. Cabe resaltar que es **la primera vez que se estudia la reactividad de este ácido carboxílico en medio superácido**.

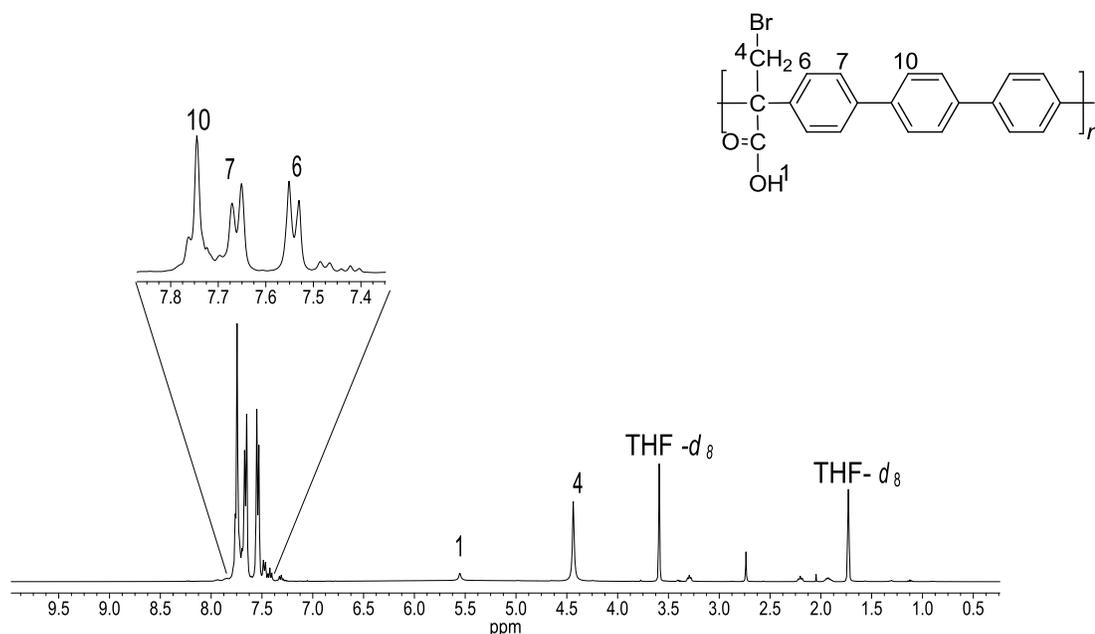


Fig. 3.6. Espectro de ^1H RMN del polímero **2gA** en $\text{THF-}d_8$.

Con los experimentos realizados se puede notar que **la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos permite generar polímeros derivados de ácidos carboxílicos**. Sólo fue posible obtener la conservación del grupo funcional ácido carboxílico en el polímero derivado de ácido bromopirúvico.

3.1.4. Polímeros derivados de α -dicetonas alifáticas halogenadas.

Los compuestos halogenados han sido **importantes en la química debido a su reactividad** y frecuentemente son **precursores** de compuestos más complejos.

En lo que refiere a materiales poliméricos, la presencia de halógenos dentro de la estructura de polímeros les ha conferido propiedades importantes. Por mencionar un ejemplo, se conoce que polímeros bromados han sido ampliamente utilizados como materiales retardantes a la flama⁶².

En nuestro afán de sintetizar polímeros funcionales se pensó en α -dicetonas halogenadas para poder generar polímeros que dentro de su estructura principal contuviera **Bromo** y **Flúor** particularmente, debido a que se pensó en potenciales aplicaciones por ejemplo, en el caso de polímeros bromados, serán utilizados como **macroiniciadores ATRP** principalmente, en el caso de polímeros fluorados en **membranas de permeación** de gases o en alguna **orientación biomédica**.

Las α -dicetonas halogenadas elegidas a estudiar fueron **1,4-dibromo-2,3-butanodiona (1f)**, **1-bromo-2,3-butanodiona (1x)** y **metil-3,3,3-trifluoropiruvato (1h)**.

Las reacciones de **1,4-bromo-2,3-butanodiona (1f)** con **p-terfenilo** se llevaron a cabo exitosamente, este monómero resultó ser altamente reactivo obteniéndose polímeros en minutos de reacción. La presencia de dos bromos en los extremos de la molécula de **1f** hacen al grupo carbonilo más electrofílico, por lo tanto, más reactivo. En la **figura 3.7** se muestra el espectro de ¹³C RMN en cloroformo deuterado del polímero obtenido con **p-terfenilo**. En él podemos observar la presencia del grupo carbonilo dentro de la estructura principal del polímero y por lo tanto dos desplazamientos de carbonos diferentes adyacentes al grupo Br, uno a alrededor de 39 ppm correspondiente al -CH₂- entre el grupo Bromo y Carbonilo y otro -CH₂- a campo ligeramente más alto (alrededor de 35 ppm). Otros compuestos aromáticos fueron estudiados con **1f**, uno de ellos fue **bifenilo (B)**, la reacción es más lenta debido a la menor reactividad de éste

compuesto; sin embargo, fue posible obtener polímero. Éste polímero es completamente soluble en disolventes orgánicos convencionales y fue completamente caracterizado, estos datos fueron colocados en el apéndice A.

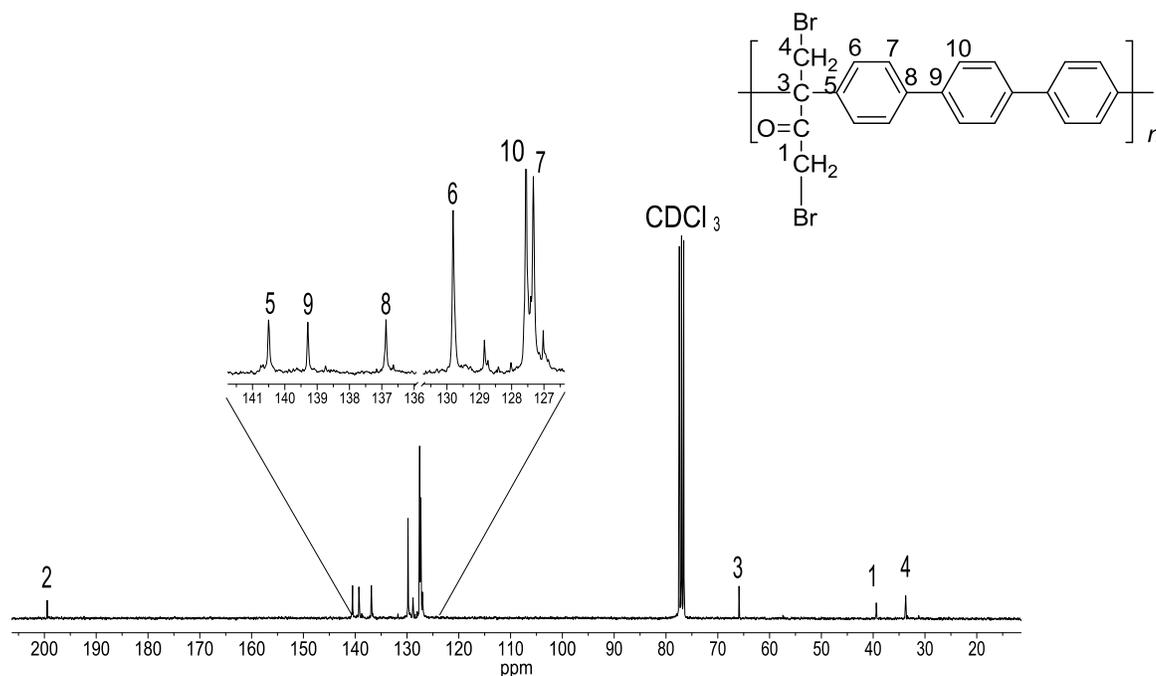


Fig. 3.7 Espectro de ^{13}C NMR del polímero **2fA** en CDCl_3 .

Tabla 3.3. Polimerización de α -dicetonas halogenadas.

Polímero	Concentración de monómero (mol/L)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente η_{inh} dLg^{-1}
2fA	0.4	0	4 min	71.8	0.61
2fB	0.4	0	4.2	96.51	0.21
2xA	0.4	0	24	83.7	0.15
2hD	0.8	0	1.3	81.0	0.56

Así mismo, se hizo reaccionar un análogo del compuesto dicarbonílico 2,3-butanodiona, la **1-bromo-2,3-butanodiona (1x)** con **p-terfenilo (A)**. El polímero se sintetizó exitosamente con rendimientos superiores al 80 % (ver tabla 3.3) y con un valor de viscosidad inherente de η_{inh} 0.15 dL/g en NMP. Éste polímero

resultó ser completamente soluble en disolventes orgánicos convencionales. La caracterización espectroscópica reveló que el grupo Bromo del monómero inicial permanece en la cadena principal aún después de ser sometido a condiciones de superácidez (Fig. 3.8).

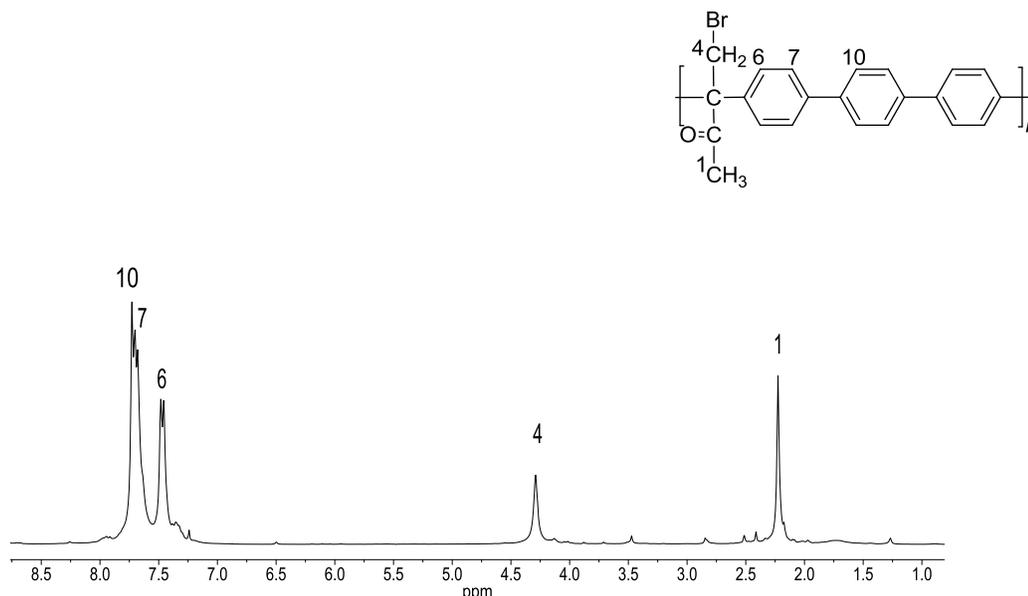


Fig. 3.8 Espectro de ^1H NMR del polímero **2xA** en CDCl_3 .

Para finalizar este estudio de α -dicetonas alifáticas halogenadas se eligió al compuesto **metil-3,3,3-trifluopiruvato (1hD)**, este compuesto representaba un reto dentro de nuestro trabajo de investigación debido a que presenta un grupo éster dentro de la estructura del monómero. En un momento se pensó que podría sufrir una reacción de hidrólisis en el proceso de reacción, pero no fue así, se logró obtener un polímero con N-etilcarbazol generando así un **polímero tetrafuncionalizado**. Se hizo reaccionar éste monómero con otros compuestos aromáticos lograndose obtener oligomeros. La *figura 3.9* muestra el espectro de ^{13}C RMN del polímero obtenido. Como se observa en este espectro, se conserva el grupo éster con la señal correspondiente al grupo carbonilo a 170 ppm y $-\text{CH}_3$ a 38 ppm, al grupo $-\text{CF}_3$ con un cuarteto entre 122-126 ppm.

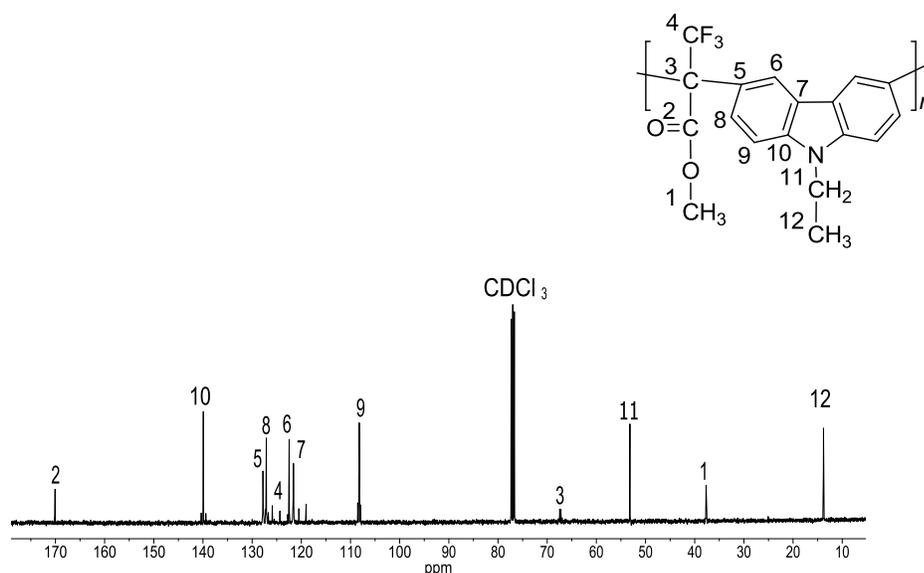


Fig. 3.10 Espectro de ^{13}C RMN del polímero **2hD** en CDCl_3 .

Con los resultados obtenidos de α -dicetonas halogenadas podemos decir que se **logró obtener exitosamente una serie de polímeros halogenados lineales**, solubles en disolventes orgánicos convencionales; además cabe resaltar que estos compuestos halogenados fueron **estudiados por primera vez en medio superácido**.

3.1.5. Reactividad y accesibilidad de los grupos funcionales.

Como se mencionó con anterioridad, uno de los objetivos de la síntesis de polímeros funcionales es que los grupos presentes dentro de la cadena polimérica continúen siendo reactivos y accesibles, esto con el objetivo de efectuar modificaciones químicas sobre la cadena principal.

En esta dirección, se eligió un polímero base para estudiar la reactividad y accesibilidad de los grupos funcionales. El polímero elegido fue el **2aA** debido a que presenta solo un grupo funcional, el grupo $\text{C}=\text{O}$, y que además es el común denominador de esta serie de polímeros sintetizados.

Se conoce de antemano que el grupo carbonilo puede ser susceptible a múltiples modificaciones, entre ellas, en presencia de agentes reductores puede ser reducido a un grupo metileno. Este tipo de reacciones de desfuncionalización son de igual importancia que las reacciones de funcionalización ya que nos permite conocer que tan reactivo es nuestro grupo funcional y en nuestro caso que tan accesible resulta este grupo dentro de la cadena polimérica.

Dentro de las múltiples reacciones para lograr reducir al grupo carbonilo, se decidió utilizar la reacción de hidrogenación iónica. En esta reacción se emplea un compuesto hidrosilano en presencia de un ácido de Lewis y resulta ser muy eficiente; numerosos resultados reportados en la literatura lo confirman^{63,64}. Aplicamos esta reacción sobre nuestro sistema carbonílico, se utilizó hidruro de trietilsilano como agente reductor y ácido trifluoroacético como catalizador, resultando ser exitosa la reacción de modificación. La *figura 3.11* se muestra el esquema general de reacción y la *figura 3.12* muestra el mecanismo de reacción.

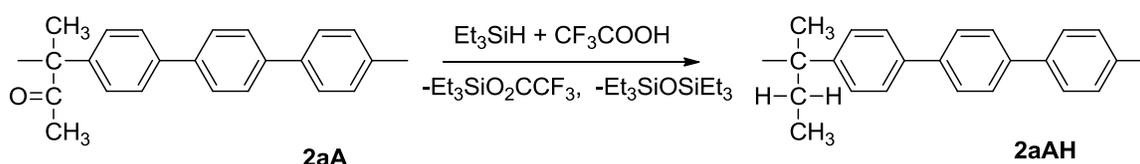


Fig. 3.11. Reducción del grupo carbonílico del polímero 2aA al polímero 2aAH.

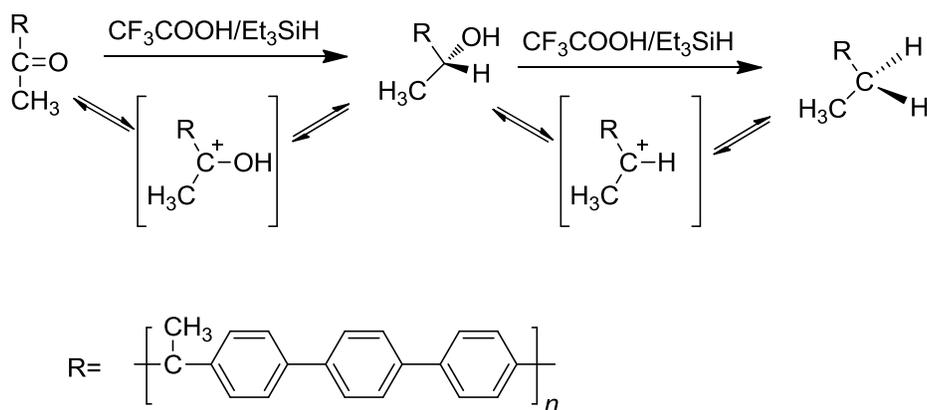


Fig. 3.12. Mecanismo de reacción de la reacción de reducción iónica.

El espectro de IR comprueba que la reacción fue exitosa, la desaparición de la señal de aproximadamente 1700 cm^{-1} confirma que el grupo C=O dentro de la estructura polimérica reacciona completamente. Además al realizar pruebas de solubilidad se observó que este polímero resultó ser insoluble.

Adicionalmente a esto, los polímeros bromados, en colaboración con otros grupos de investigación, son utilizados actualmente, como macroiniciadores para reacciones de polimerización ATRP, la caracterización continua en proceso.

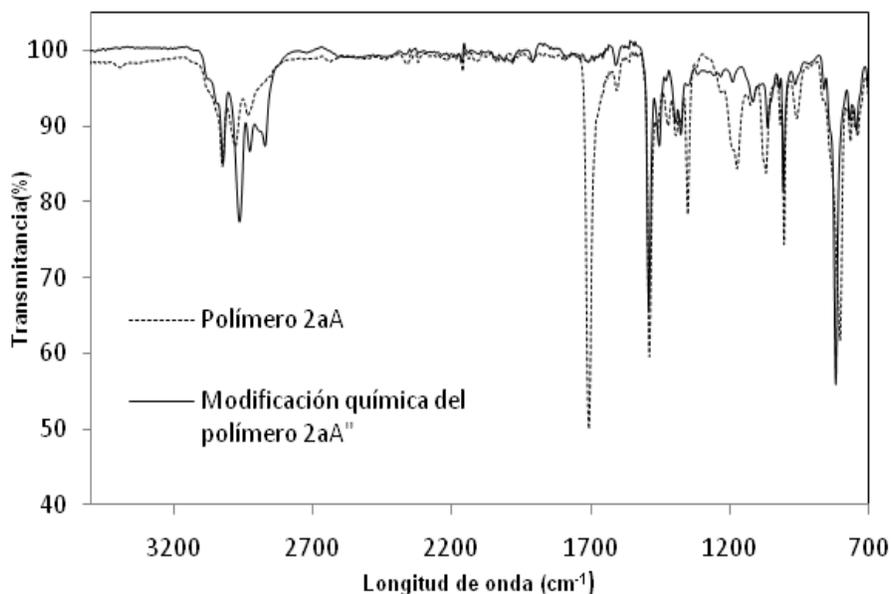


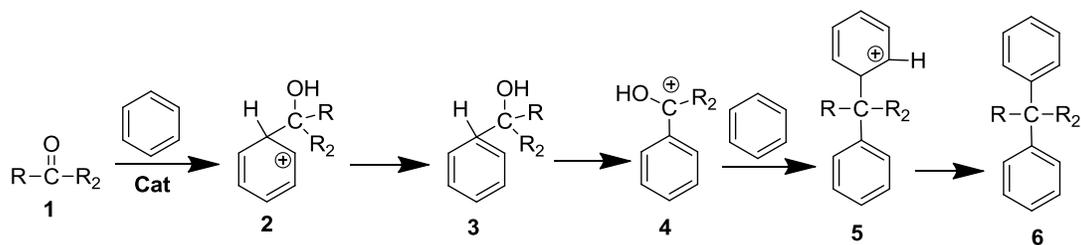
Fig. 3.12. Modificación química del polímero **2aA** antes y después de la reducción.

De esta manera, queda demostrado que **los grupos funcionales presentes en esta serie de polímeros funcionales, son activos**. En la sección de aplicaciones se describirán algunas propiedades interesantes de estos materiales.

3.1.5. Mecanismo de polimerización de α -dicetonas alifáticas.

Numerosos ejemplos de síntesis empleando superácidos se han mostrado a lo largo de esta tesis (*ver antecedentes*) entre ellos la reacción de polihidroalquilación. En este sentido, se han realizado diversos estudios teóricos.

Estudios recientes, han mostrado que la generación de intermediarios electrofílicos en reacciones de hidroalquilación se ve favorecida por la presencia de grupos electroattractores, adyacentes o muy cerca del grupo carbonilo. En α -dicetonas, debido al mutuo efecto de electroatracción al ser protonados los grupos carbonilos, estos intermediarios pueden ser altamente reactivos o superelectrofilos. La representación esquemática del mecanismo de hidroalquilación de α -dicetonas ésta representada en la *fig. 3.13*



R: CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-Br, CF₃

R₂: $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—X}$, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N—X}$

X: Alquilo, CH₂-Br, -OH, -O-CH₃

Fig.3.13 Mecanismo de la reacción de hidroxialquilación.

El primer paso de la reacción de hidroxialquilación es la activación del grupo carbonilo por la interacción del catalizador ácido para formar el intermediario tetrahedrico **2**. Este paso es considerado el segundo determinante de la reacción de la sustitución electrofílica aromática. El intermediario tetrahedrico recupera su aromaticidad para producir el carbinol **3**. Posteriormente, la ruptura del enlace C-O, forma un carbocatión **4**, que a su vez reacciona con otro compuesto aromático para formar el intermediario **5** y finalmente, después de la aromatización obtener el producto **6**.

La reactividad del componente carbonílico en el primer paso de reacción y en la formación del carbinol es gobernada por la electrofilicidad del carbono del carbonilo que es donde se dirige el ataque nucleofílico de la molécula aromática. Para una mejor correlación de la reactividad de las α -dicetonas lineales fue necesario calcular la afinidad electrónica (**AE**) del componente carbonílico y el potencial de ionización (**PI**) de los aromáticos. La afinidad electrónica (**AE**) es el mejor parámetro para conocer la reactividad del compuesto carbonílico. Por otro lado, la energía de disociación del enlace heterolítico (**DE**) C-O en el carbinol **3** está correlacionada con la energía de formación de carbocation **4**. Por lo tanto, conociendo **AE** y **ED** se puede conocer la reactividad de las α -dicetonas en la reacción de hidroxialquilación.

En colaboración con el *Dr. S. Fomine* de IIM-UNAM, se estimó las afinidades electrónicas adiabáticas de los compuestos de las α -dicetonas lineales (**1a-1g**) y las energías de disociación de enlace (**ED**) C-O. Los cálculos se llevaron a cabo usando el modelo M06-2X funcional en combinación con el conjunto de funciones de base 6-311+G (d,p) y el modelo de solvatación SMD implementado en Gaussian 09. La constante dieléctrica de 77.4 y un radio de solvatación de 2.6 Å

fueron usados como modelo de solvatación. La *tabla 3.4* muestra los resultados obtenidos.

Tabla 3.4. Energías de disociación del enlace heterolítico C-O y afinidad electrónica calculada para los monómeros α -dicetonas lineales.

Monomero	ED(Kcal/mol)	AE (eV)
1a	82.0	3.22
1b	81.6	3.06
1c	82.4	3.04
1d	76.9	2.90
1d^{a)}	86.5	3.17
1e	89.3	3.27
1f	90.5	3.47
1g	91.0	3.30
1h	98.7	3.64

a) Complejo con una molécula de TFSA

Dado que la 2,3-butanodiona monoxima (**1d**) tiene un componente básico (nitrógeno-oxima) el cual sí es protonado en ácido triflico, las energías **AE** y **ED** fueron estimadas para un complejo entre **1d** y ácido triflico (TFSA)(Fig. 3.14).

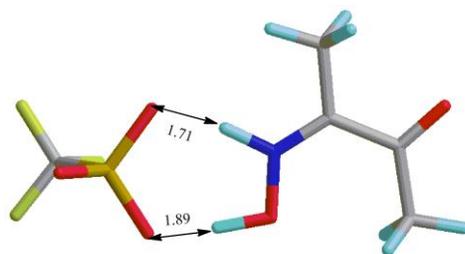


Fig. 3.14. Geometría de optimización del complejo 1d-TFSA. Distancia en Å.

La mayor energía de **AE** es para metil-3,3,3-trifluoropiruvato (**1h**); sin embargo, al mismo tiempo **1h** es el que presenta la mayor energía de disociación de enlace **ED**. Esto significa que el compuesto **1h** tiene el carbono carbonílico más

electrofílico, debido a la influencia del grupo CF_3 , pero la fuerza del enlace C-O en el carbinol **4** y en consecuencia su alta energía de **ED** hacen que éste monómero presente relativa baja reactividad.

El ácido pirúvico (**1e**), ácido α -bromopirúvico (**1g**) y 1,4-bromo-2,3-butanodiona tienen cercanas **AE** y significativamente más bajas **ED** que **1h**. Éstos monómeros son los más reactivos y sugieren que para **1h** el paso determinante de la reacción es la ruptura del enlace C-O del carbinol en el paso **4**, mientras que para **1e** y **1g** el paso limitante es la formación del intermediario tetrahédrico **3**. De éstos tres monómeros, **1f** es especialmente reactivo debido su alta **AE** y su relativa baja **ED**.

Por otro lado, 2,3-butanodiona (**1a**) es menos reactivo que **1f**, **1e** y **1g** debido a la baja electrofilicidad (baja **AE**).

Como se mencionó con anterioridad, **1d** se protona en medio superácido, y acorde a los cálculos las energías **AE** y **ED** dependen si este compuesto está protonado o no por el ácido triflico (ver *tabla 3.4*). Se puede observar que la interacción de esta 1,2-dicetona con TFSA conduce a un incremento de ambas energías **AE** y **ED** debido a que incrementa el carácter electroattractor del grupo oxima una vez protonado. La protonación de **1d** es importante para explicar la relativa alta reactividad de **1d**, sólo debajo de **1f**, **1g**, **1e** y **1a**, debido a que 2,3-butanodiona monoxima (**1d**) no protonada tiene la menor **AE** de todos los monómeros lo cual correspondería a una muy baja reactividad en la reacción de hidroxialquilación lo cual no es cierto.

Los monómeros 2,3-henanodiona (**1b**) y 3,4-hexanodiona (**1c**) son los menos reactivos de todos, siendo **1b** más reactivo que **1c** conforme a lo observado experimentalmente y que encajan perfectamente con los cálculos realizados.

Con lo descrito en ésta sección; podemos decir, que **para entender la reactividad de 1,2-dicetonas lineales tenemos que considerar 2 veces la influencia de los grupos electroattractores**. Los grupos electroattractores reducen la energía de activación de la formación del intermediario tetrahédrico **3** e incrementa la energía de activación de la ruptura del enlace en el carbinol **4**. Cuando la energía de activación de la ruptura del enlace C-O en el carbinol **4** excede la energía de formación del complejo tetrahédrico **3**, los grupos electroattractores decrementan la reactividad total del compuesto carbonílico en la reacción de hidroxialquilación. Por lo tanto, **el orden de reactividad de las α -dicetonas lineales es: $1f > 1g \approx 1e > 1a > 1d > 1h > 1b > 1c$ y se explica por la doble grupos electroattractores en las moléculas carbonílicas⁶⁵.**

3.1.6. Solubilidad y propiedades térmicas de los polímeros sintetizados a partir de α -dicetonas lineales con compuestos aromáticos.

El conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los materiales es de vital importancia para su posterior empleo. Por ello, es indispensable conocer la solubilidad y el comportamiento térmico de los polímeros que hemos sintetizado.

Los polímeros derivados de α -dicetonas lineales se sometieron a pruebas cualitativas de solubilidad. La mayoría de estos **polímeros son solubles en disolventes orgánicos clorados y apróticos**. Los polímeros **2dA** y **2aAH** resultaron ser **insolubles**, lo anterior se atribuye a que dentro de su estructura principal no cuenta con grupos funcionales que ayuden a este fin. La *tabla 3.5* muestra los datos de solubilidad.

Tabla 3.5. Solubilidad de los polímeros derivados de α -dicetonas lineales con compuestos aromáticos.

Disolvente	Polímero								
	2aA	2aD	2dA	2eA	2fA	2fB	2hD	2xA	2aAH
Cloruro de metileno	+	+	-	-	+	+	+	+	-
Dicloroetano	+	+	-	-	+	+	+	+	-
Cloroformo	+	+	-	-	+	+	+	+	-
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	-	+	+	-	+	+	+	-	-
NMP	+	+	+	-	+	+	+	+	-
THF	+	+	-	-	+	+	+	+	-
DMSO	+	+	-	-	+	+	+	+	-
DMAAC	-	+	+	-	+	+	+	-	-
Piridina	+	+	+	-	+	+	+	+	-

Clave: (+) soluble a temperatura ambiente; (-) Insoluble. DMF= N,N- Dimetilformamida; DMSO= Dimetilsulfóxido, THF=Tetrahidrofurano,; DMAAC= Dimetilacetamida

(Continuación) *Tabla 3.5. Solubilidad de los polímeros derivados de α -dicetonas lineales con compuestos aromáticos.*

Disolvente	Polímero								
	2aA	2aD	2dA	2eA	2fA	2fB	2hD	2xA	2aAH
Ciclohexanona	-	+	-	-	+	+	+	-	-
1,4-Dioxano	+	-	+	-	+	+	+	+	-

Clave: (+) soluble a temperatura ambiente; (-) Insoluble. DMF= N,N- Dimetilformamida; DMSO= Dimetilsulfóxido, THF=Tetrahidrofurano; DMAAC= Dimetilacetamida

Los polímeros sintetizados permitieron formar películas transparentes y flexibles por evaporación de disolvente, que conjuntamente con los valores de viscosidad, nos indica que presentan una buena masa molecular.

Los análisis térmicos de los polímeros sintetizados muestran que estos materiales funcionales presentan muy buena estabilidad térmica. Todos los **polímeros sintetizados presentan una temperatura de inicio “onset” de descomposición por arriba de los 168 °C en aire y 170°C en Nitrógeno**. Los análisis de DSC mostraron que estos polímeros poseen una **temperatura de transición vítrea superior a su temperatura de descomposición** por los que éstos materiales presentan un buen intervalo de temperatura en la cual se pueden utilizar. La *tabla 3.6.* muestra los datos de algunas de las propiedades térmicas de los polímeros obtenidos. Los termogramas se presentan en la sección de anexos.

Tabla 3.6. Propiedades térmicas de los polímeros derivados de α -dicetonas lineales con compuestos aromáticos.

Código del polímero	Tg	TGA (onset)	
		Aire	Nitrógeno
2aA	--	391	395
2aD	--	385	404
2dA	--	241	277
2eA	--	183	178
2fA	--	211	214

(Continuación) Tabla 3.6. Propiedades térmicas de los polímeros derivados de α -dicetonas lineales con compuestos aromáticos.

Código del polímero	Tg	TGA (onset)	
		Aire	Nitrógeno
2fB	--	210	212
2gA	--	168	170
2hD	--	347	418
2xA	--	211	213

Lo anterior nos resulta de gran importancia debido a que numerosos reportes sobre polímeros funcionales presentan menores valores de estabilidad térmica, principalmente los derivados de polimerizaciones vía polimerización por adición.

*Finalmente para concluir esta sección, podemos decir, que **hemos logrado obtener polímeros funcionales en una síntesis directa, en un solo paso de reacción, con altos rendimientos a partir de α -dicetonas lineales con compuestos aromáticos, mediante la reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos.***

*Además, los polímeros funcionales sintetizados son **completamente solubles en disolventes orgánicos convencionales y presentan buena procesabilidad, altos valores de Tg y estabilidad térmica.***

3.2 Polímeros derivados de α -dicetonas cíclicas con compuestos aromáticos.

Los polímeros que contienen dentro de su estructura principal grupos cicloalcanos han llamado considerablemente el interés en años recientes, debido principalmente a que presentan buena estabilidad térmica y transparencia óptica⁶⁶.

Los métodos en los cuales es posible obtener cicloalcanos dentro de la cadena principal de un polímero han sido generalmente vía polimerización por adición de cicloalcanos, por polimerización por metátesis de norbonanos o mediante la polimerización de dienos no conjugados⁶⁷.

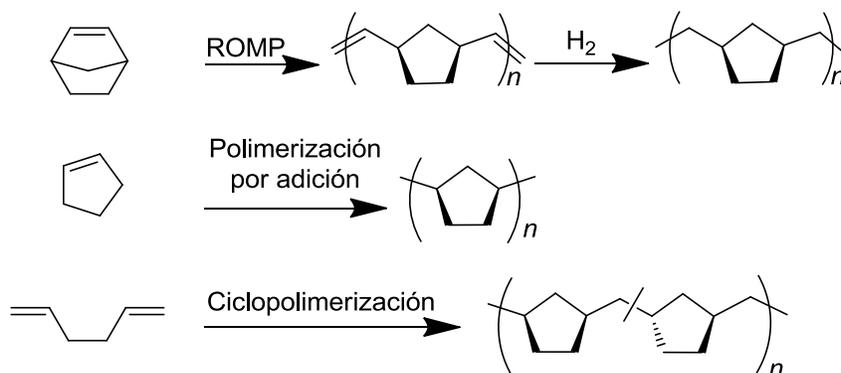


Fig. 3.15. Síntesis de polímeros con grupos cicloalcanos.

Estos métodos de síntesis resultan ser complicados, contaminantes y costosos, debido a que implican el uso de complejos metálicos, algunos de ellos requieren diversos pasos de síntesis y el rendimiento global generalmente llega a ser bajo. Aunado a lo anterior, si dentro de la cadena principal del polímero tenemos segmentos de cadenas alquílicas, las estabilidades mecánicas y térmicas no siempre resultan ser óptimas.

Teniendo como experiencia y conocimiento que los grupos aromáticos rígidos mejoran las propiedades térmicas y mecánicas de diversos polímeros, se pensó en la posibilidad de sintetizar una serie de polímeros derivados de α -dicetonas cíclicas con diversos compuestos aromáticos mediante la reacción de hidroxialquilación catalizada por superácidos.

Las α -dicetonas cíclicas elegidas fueron camforquinona (**i**), 3-metilciclopentano-1,2-diona (**j**) y 1,2-naftenoquinona-4-sulfonato de sodio (**k**). Estas α -dicetonas son comercialmente disponibles lo que garantiza su disponibilidad.

Los estudios de **camforquinona** (**i**) con **p-terfenilo** bajo las condiciones de estudio nos permitieron obtener una mezcla de compuestos de bajo peso molecular con un valor de viscosidad (0.02 dL/g), aún bajo condiciones drásticas de acidez. El espectro de FT-IR nos muestra tres bandas alrededor de 1700 cm^{-1} (ver **fig. 3.16**), dos de ellas corresponden al compuesto de camforquinona y la tercera, conjuntamente con las señales alrededor de 3100 cm^{-1} nos llevan a pensar que solo una fracción de camforquinona ha reaccionado hacia la formación de oligómeros. Otros monómeros como N-etilcarbazol también se probaron, obteniéndose los mismos resultados; la formación de oligómeros.

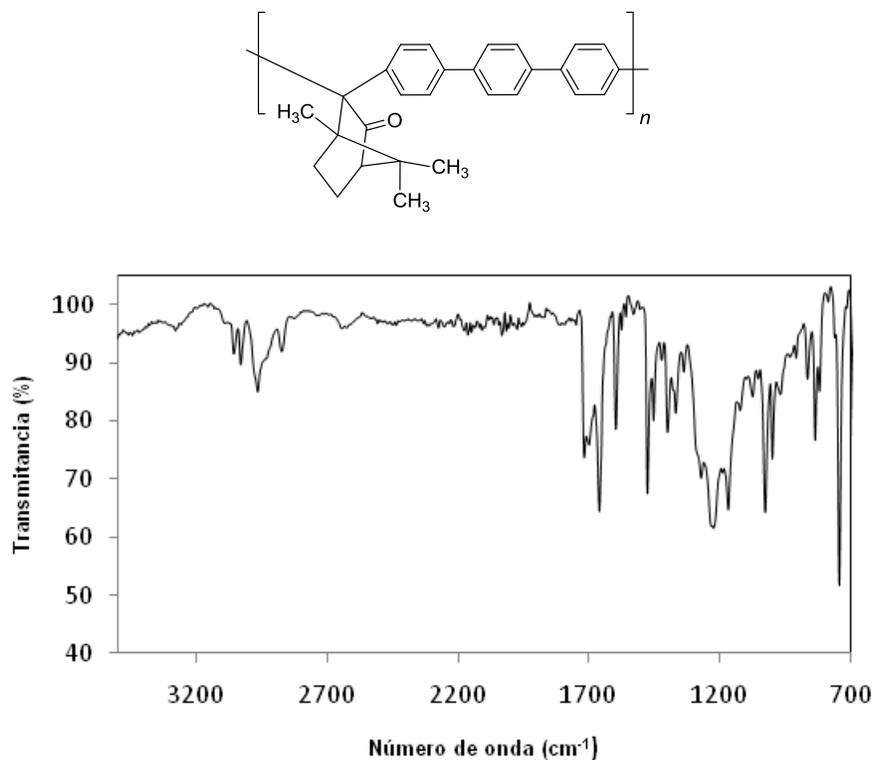


Figura 3.16. Espectro FT-IR de los oligómeros **2jA**.

En lo que respecta a **3-metilciclopentano-1,2-diona** (**j**) los estudios con **p-terfenilo** mostraron que también este compuesto muestra baja reactividad en medio superácido lograndose obtener oligómeros. Variando las condiciones de acidez, y concentración se obtuvo el mismo resultado. Los oligómeros obtenidos también fueron caracterizados por FT-IR.

El espectro de FT-IR de los oligómeros **2jA** muestra una sola señal de carbonilo alrededor de 1750 cm^{-1} , lo que nos indica que el compuesto dicarbonílico ha reaccionado sobre un mismo carbonilo. Por la estructura de esta α -dicetona se pensó que puede reaccionar el carbonilo β al grupo metilo, debido a que pudiera verse favorecida esa posición para disminuir el efecto estérico que puede causar este grupo funcional (Ver fig.3.17).

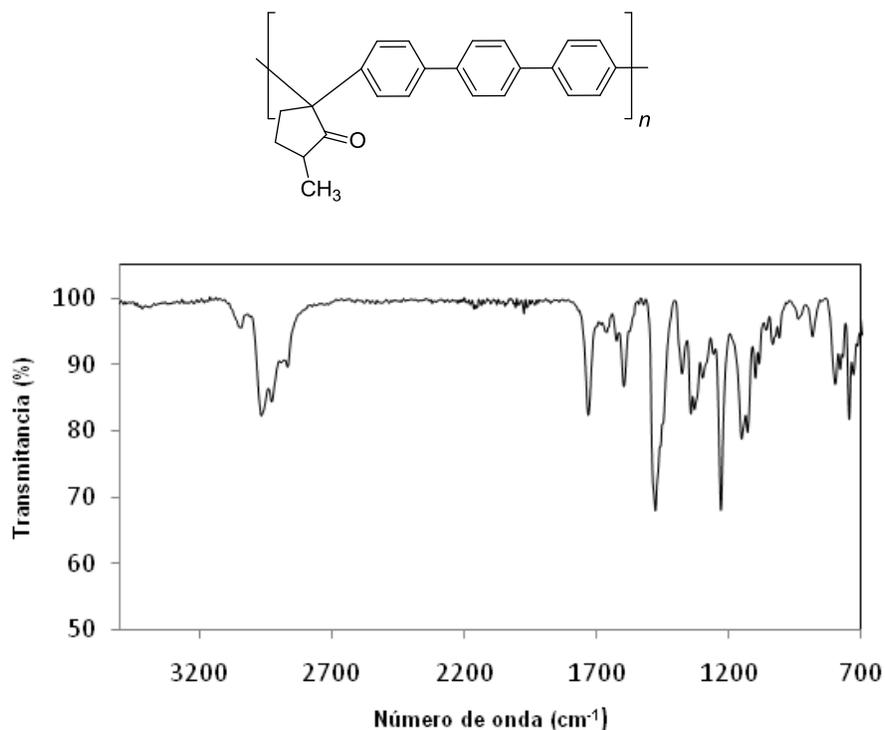


Fig.3.17. Espectro FT-IR del polímero **2jA**.

Al hacer reaccionar al ácido **1,2-naftenoquinona-4-sulfonato de sodio (k)** con **p-terfenilo** se logró obtener una fibra quebradiza. Debido a que éste **polímero no fue soluble** en disolventes orgánicos comunes sólo nos fue posible analizar su estructura por FT-IR (Ver fig. 3.18). El espectro de FT-IR se observa a 1340 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} las frecuencias de estiramiento asimétricas y simétricas S=O, respectivamente, que pertenecen al grupo sulfonato y alrededor de 1650 cm^{-1} se encuentra presente la banda correspondiente al grupo carbonilo, lo cual nos indica que el **grupo funcional sulfonato se conserva**.

En reacciones de **1k** con N-etilcarbazol (**D**) en medio superácido también fue posible obtener oligómeros pero en tiempos más largos de reacción con trifluoroacético como catalizador. La *tabla 3.7* muestra los resultados obtenidos de la polimerización de α -dicetonas cíclicas.

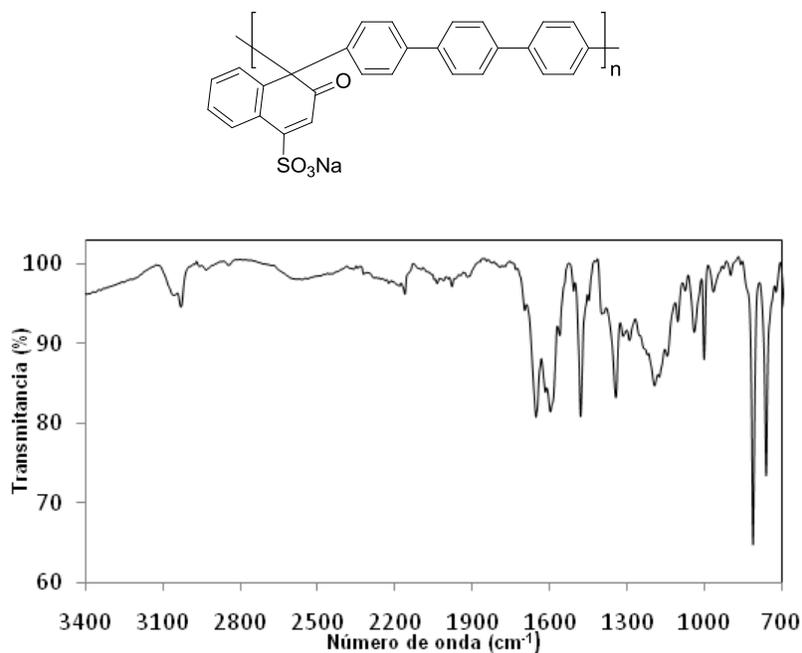


Fig.3.18. Espectro FTIR del polímero **2kA**.

Tabla 3.7. Polimerización de α -dicetonas cíclicas con compuestos aromáticos.

Polímero	Concentración de monómero (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente $\eta_{inh} \text{ dLg}^{-1}$
2iA	0.65	T. Amb.	24	99.5	0.02
2iD	0.5	T. Amb.	46	43.0	0.02
--/--	0.6	T. Amb.	31	50.0	0.08
2jA	0.5	T. Amb.	26	63.1	0.10
2kA	0.5	T. Amb.	4.3	60.8	Ins.
--/--	0.5	T. Amb.	5	72.0	Ins.
--/--	0.5	T. Amb.	6.3	75.3	Ins.
2kD	0.65	T. Amb.	20	83.0	Ins.

*En conclusión podemos decir que se pudieron obtener una **serie de oligómeros** a partir de **α -dicetonas cíclicas y compuestos aromáticos** mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos. También por medios de estudios de FT-IR se observó que mediante esta técnica de polimerización **es posible conservar al grupo sulfonato**, esto nos resulta relevante porque podría aplicarse a otros monómeros candidatos a polimerizar y obtener materiales **candidatos a emplearse en tecnología de separación por membranas**.*

3.3 Polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos.

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se ha hecho hincapié en la importancia de la introducción de segmentos rígidos dentro de la cadena principal del polímero, a fin de mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales poliméricos.

En nuestro grupo de trabajo se ha estudiado la incorporación directa de segmentos aromáticos dentro de la cadena principal del polímero mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos, como ya se ha visto en párrafos anteriores.

Siguiendo la línea de investigación sobre la polimerización de α -dicetonas, se decidió estudiar α -dicetonas aromáticas, primero para continuar explorando el potencial sintético de la reacción de polihidroalquilación y segundo pensando en las potenciales aplicaciones que se le puedan dar a los polímeros sintetizados teniendo en cuenta la estructura química y estabilidad térmica de los materiales generados.

En esta sección se trata los resultados obtenidos de la polimerización de α -dicetonas aromáticas con diversos compuestos aromáticos, como se mencionó en el capítulo 2, para el estudio de los diversos compuestos aromáticos, éstos fueron divididos en 2 rubros:

Los monómeros aromáticos estudiados se dividen en 2 rubros:

- 1) **Compuestos aromáticos**, los cuales contienen en su fragmento principal anillos aromáticos (Sección 3.3.1.); algunos de ellos contienen dentro de su estructura al grupo benzotiazol (Sección 3.3.2.).
- 2) **Compuestos bisfenólicos**, se nombró así a aquellos compuestos que tuvieran dentro de su estructura al grupo funcional fenol (Sección 3.3.3.).

3.3.1. Polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos.

Las α -dicetonas aromáticas estudiadas fueron Indan-1,2-diona (**1l**), acenaftenoquinona (**1m**), aceantrenoquinona (**1n**) y fenantrenoquinona (**1o**). Estos monómeros son comercialmente disponibles. A continuación los resultados obtenidos serán descritos.

3.3.1.1 Polímeros derivados de Indan-1,2-diona.

Indan-1,2-diona es un compuesto comercialmente disponible y se ha utilizado ampliamente como materia prima en la obtención de diversos compuestos orgánicos⁶⁸. Estudios recientes, han mostrado que la Inda-1,2-diona y sus derivados pueden reaccionar con benceno en presencia de ácido tríflico como catalizador⁶⁹ para formar compuestos diarilados en alto rendimiento.

Tomando en cuenta los estudios ya mencionados, se decidió hacer reaccionar Indan-1,2-diona con diversos compuestos aromáticos más activos que benceno y que pudieran darnos polímeros con buenas propiedades térmicas.

Los estudios de reacción entre **Inda-1,2-diona (1l)** con **p-terfenilo (A)** se llevaron a cabo exitosamente. Se observó que este compuesto presenta alta reactividad, en pocos minutos de reacción es posible obtener **polímero** con este compuesto aromático o un gel dependiendo de las condiciones de reacción. La *figura 3.19*, muestra el espectro de ^{13}C RMN del polímero **2IA** de un polímero con estructura lineal.

Los experimentos de **Indan-1,2-diona** con **N-etilcarbazol**, nos permitieron obtener un **polímero** con un buen valor de peso molecular que nos permitió desarrollar películas flexibles. El espectro de ^{13}C RMN (*ver fig. 3.20*) nos mostró que este polímero obtenido presenta una estructura lineal.

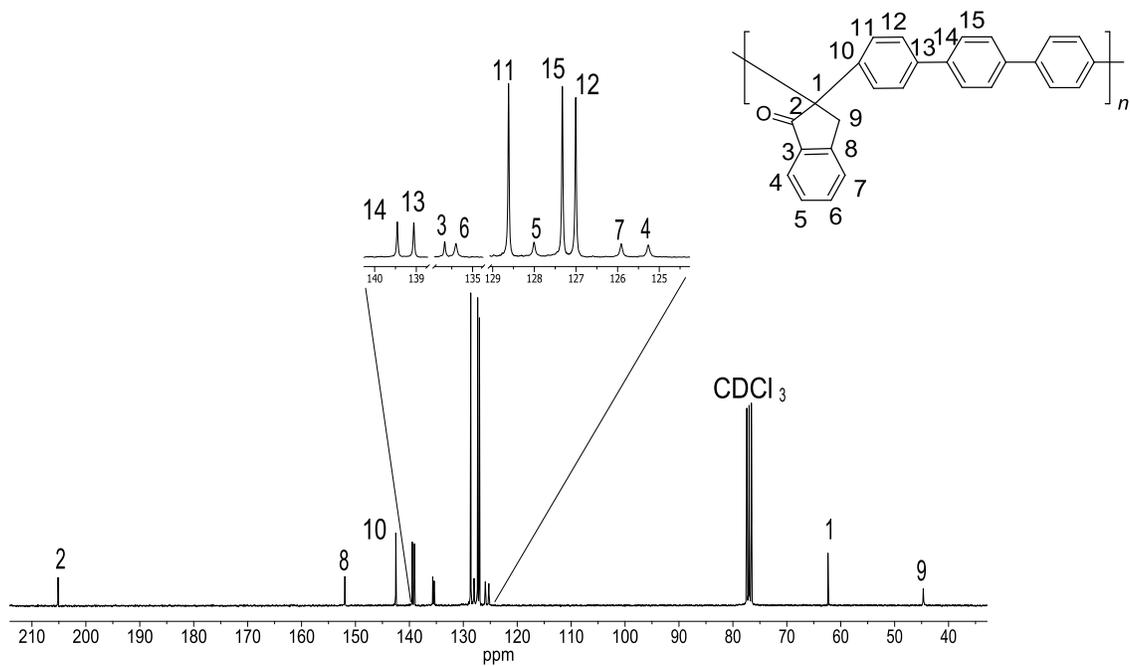


Fig. 3.19. Espectro de ^{13}C de RMN del polímero **2iA** en CDCl_3 .

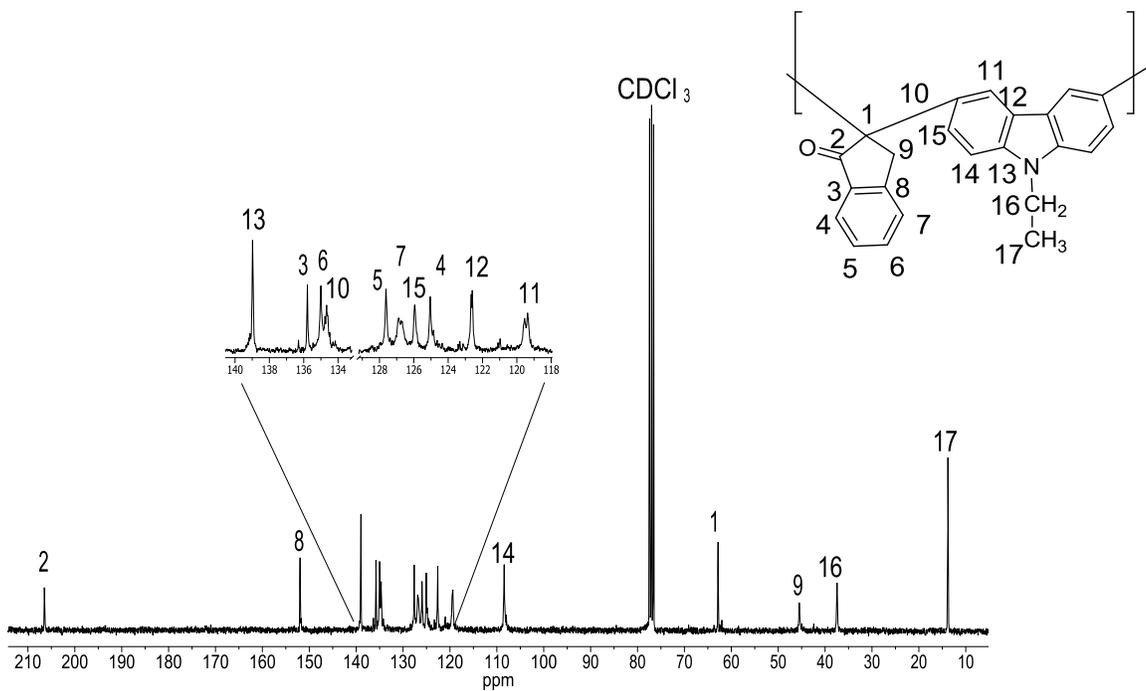


Fig. 3.20. Espectro de ^{13}C de RMN del polímero **2iD** en CDCl_3 .

Por otro lado, el *p*-cuaterfenilo es un aromático de gran interés científico debido a sus propiedades fluorescentes⁷⁰, si pensamos en el potencial de aplicación de los materiales generados, el campo de los materiales electroluminiscentes resulta de nuestro interés.

Existen reportes de la preparación de poli(*p*-fenilenos) oligómeros y polímeros mediante la polimerización en estado sólido empleando un AsF_5 ⁷¹, esta reacción se lleva a cabo en varias etapas y una exposición prolongada de este ácido. Otra manera de poder obtener polímeros que en su estructura principal contengan *p*-cuaterfenilo es que mediante acoplamiento C-C de derivados de bifenilo utilizando catalizadores metálicos de paladio⁷², sin embargo, esta técnica se limita a la obtención de oligómeros, por lo que la necesidad de encontrar una manera directa de incorporación de este compuesto aromático continúa siendo atractiva.

Nosotros, mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos, logramos por primera vez la **incorporación directa de *p*-cuaterfenilo** dentro de la cadena principal del polímero. Este polímero obtenido resultó ser insoluble en disolventes orgánicos convencionales. La caracterización espectroscópica se hizo mediante FT-IR (Fig. 3.21).

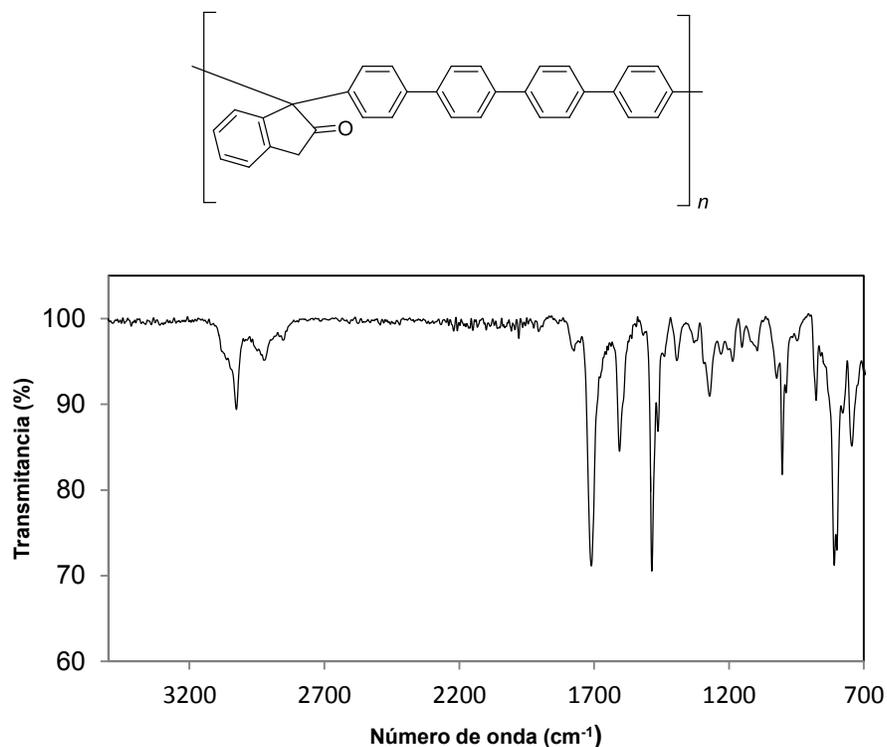


Fig. 3.21. Espectro FT-IR del polímero **2iE**.

Tabla 3.8. Polimerización de Indan-1,2-diona con compuestos aromáticos

Polímero	Concentración de monómero (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente η_{inh} dLg ⁻¹
2IA	0.5	T. Amb.	13	80	Gel
--/--	0.5	--/--	5	75.8	0.3
2ID	0.5	--/--	180	98.6	0.63
2IE	0.3	--/--	45	90.39	Ins.

Con los resultados obtenidos podemos decir que, **la polimerización de Inda-1,2-diona con compuestos aromáticos fue exitosa**, lograndose obtener polímeros con un buen rendimiento de reacción, y de buen peso molecular permitiendo obtener películas flexibles, además de lograr **por primera vez, la incorporación directa de p-cuaterfenilo en la cadena principal de un polímero**.

3.3.1.2. Polímeros derivados de acenaftenoquinona.

La acenaftenoquinona es un compuesto del tipo quinona derivado de acenafteno y es un compuesto que ha sido ampliamente utilizado en la industria de tintes, farmacéutica y de pesticidas. Estudios han mostrado también que este compuesto y sus derivados exhiben actividad biológica como bactericidas, antihipóxica y antifúngica⁷³.

La acenaftenoquinona ha tenido otras aplicaciones, por ejemplo, en el 2005 nuestro grupo de trabajo logró obtener polímero derivado de acenaftenoquinona con una serie de aromáticos mediante la reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos⁷⁴. Este hallazgo fue sin duda parteaguas para abrir una línea de investigación en la exploración de la reactividad de acenaftenoquinona con otros compuestos aromáticos, a fin de conocer el potencial sintético de la reacción y mejorar las condiciones de reacción con respecto a las reportadas, debido a que los polímeros sintetizados en su mayoría, a pesar de sus valores de viscosidad no fueron capaces de formar películas flexibles.

Se tomó la decisión de elegir un sistema modelo de polimerización para poder estudiar la manera en que afectan diversos parámetros como acidez, tiempo de

racción y concentración de monómeros sobre la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos.

Las primeras reacciones exploratorias sobre el sistema **acenaftenoquinona (m)** y **p-terfenilo(A)** nos permitieron obtener **en condiciones estequiométricas polímeros capaces de formar películas flexibles**, en menor tiempo de reacción (de 10 a 7 h), con menor concentración de monómeros y menor cantidad de catalizador (de 40 mmol a 2 mmol) con respecto a lo previamente reportado en la literatura⁷⁴. La *figura 3.22.*, muestra el espectro de ¹H RMN del polímero obtenido.

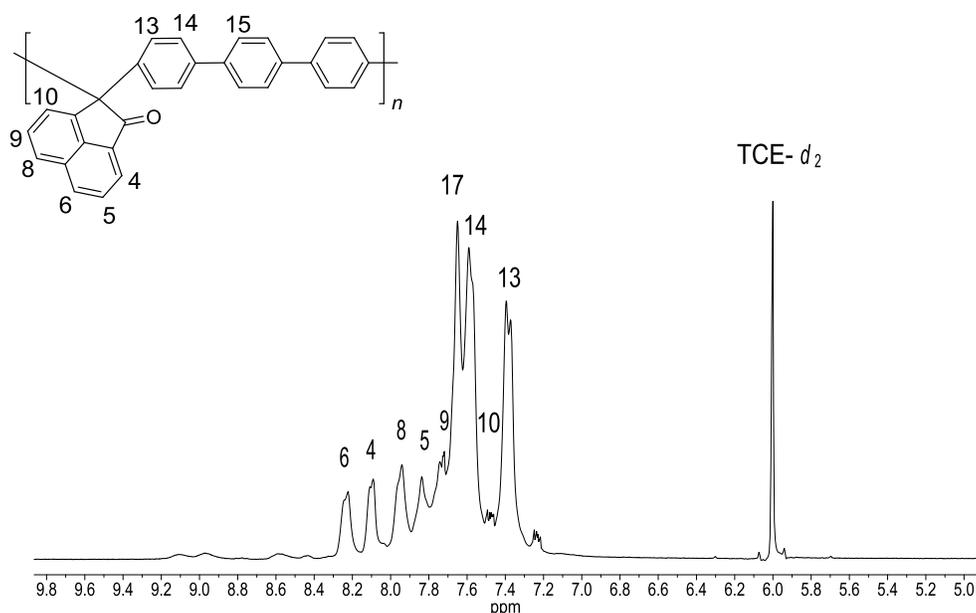
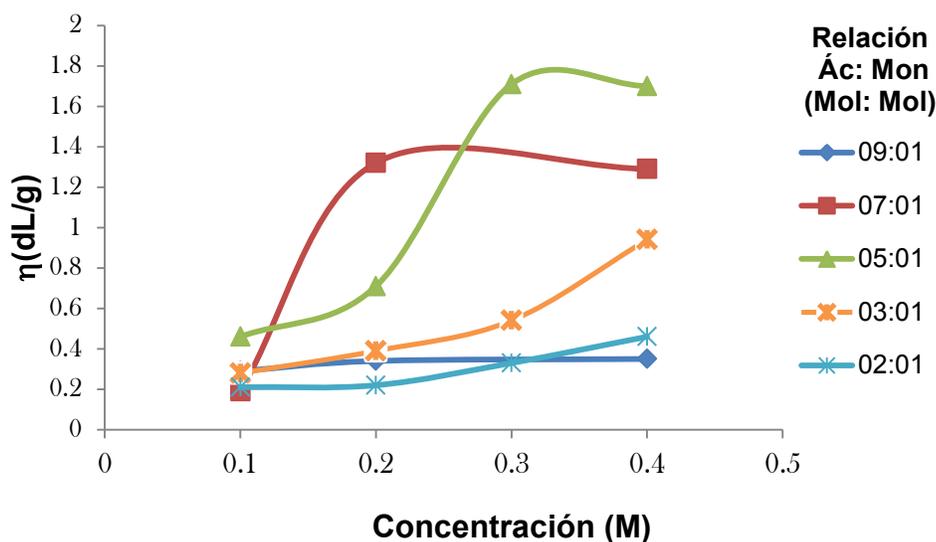


Fig. 3.22. Espectro de ¹H RMN del polímero 2mA.

Una vez logrado lo anterior se procedió a realizar una serie de reacciones a diferentes concentraciones y diferentes niveles de acidez en concentraciones estequiométricas, esto se realizó con el objeto de conocer como afectaban estos parámetros en los valores de viscosidad de los polímeros obtenidos. Los resultados se muestran en la *gráfica 3.1.*

Los resultados mostraron que a valores bajos de acidez (2 mol de ácido con respecto a 1 mol del compuesto dicarbonílico), es posible obtener polímeros con valores de viscosidad relativamente bajos pero casi constantes a diferentes concentraciones, esto lo podemos atribuir a que a estos niveles de acidez los monómeros no reaccionan completamente.



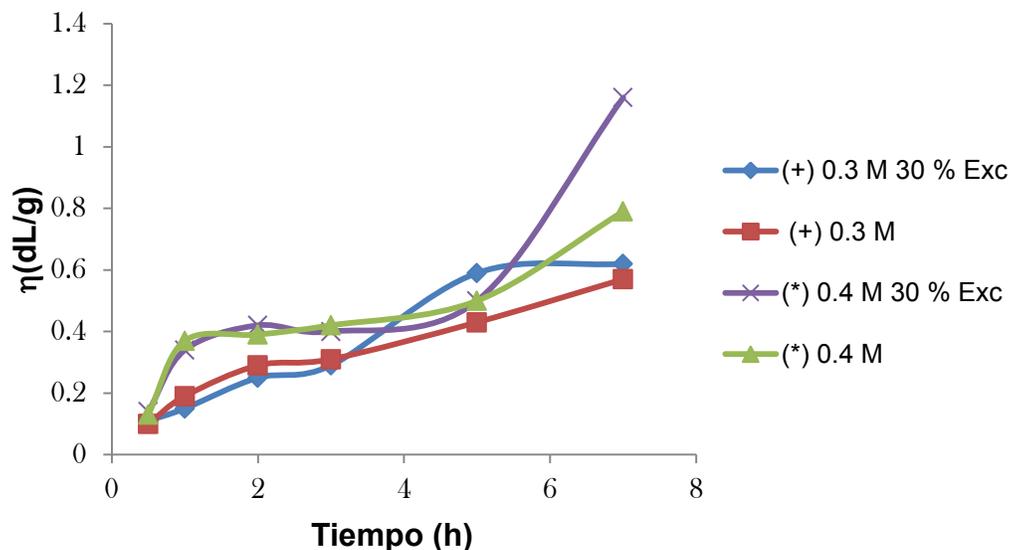
Gráfica 3.1. Efecto de la acidez y concentración en los valores de viscosidad para el sistema de polimerización **2mA**.

A niveles superiores de acidez (9 mol de ácido con respecto a 1 mol del compuesto dicarbonílico) se observó que la viscosidad de los polímeros obtenidos permanece casi constante, al igual que a niveles bajos de acidez, e incluso disminuye ligeramente al aumentar la concentración de monómeros. Lo anterior nos condujo a pensar en la probable existencia de reacciones laterales a niveles altos de acidez que hacen que la cadena de polímero no continúe creciendo.

Acorde a los resultados obtenidos para este sistema de polimerización **2mA**, los **niveles medios de acidez** son **necesarios para poder obtener polímeros** con estructura lineal y con valores de viscosidad superiores a 1, a concentraciones mayores a 0.3 M. Otros experimentos no mostrados en esta gráfica mostraron que con estos niveles de acidez y concentraciones superiores a 0.4 M lo que se obtiene es un gel polimérico.

Por otro lado, se mencionó en la sección de antecedentes que investigaciones recientes sobre la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos mostraron que produciendo un imbalance estequiométrico (un exceso del compuesto carbonílico) es posible disminuir considerablemente los tiempos de reacción y aumentar la masa molecular de los polímeros obtenidos²¹, contrariamente a la teoría clásica de polimerización.

Para esta sistema modelo de acenftenoquinona (**m**) y *p*-terfenilo (**A**) se decidió estudiar el efecto no estequiométrico. Con los resultados obtenidos sobre el efecto de acidez y concentración en la síntesis del polímero **2mA**, se decidió estudiar la cinética de polimerización a concentraciones bajas de monómeros y acidez, a fin de conocer su efecto sobre el sistema de polimerización. La *gráfica* 3.2 muestra los resultados obtenidos de éste estudio.



(+) 3 mol de ácido por 1 mol compuesto dicarbonílico
 (*) 2 mol de ácido por 1 mol de compuesto dicarbonílico

Gráfica 3.1. Efecto no estequiométrico para el sistema de polimerización acenftenoquinona (m)/p-terfenilo (A) a diferentes niveles de acidez.

Los resultados mostraron que a pesar de los niveles bajos de acidez y variando las condiciones estequiométricas de reacción es posible obtener polímeros con valores superiores a 1 en un tiempo de 7 h. Los resultados obtenidos nos resultan de mucha importancia debido a que es posible obtener valores de alto peso molecular en concentraciones bajas de monómeros y acidez, sobre todo si se piensa en costos, ahorro y eficiencia del catalizador. Así mismo, los datos obtenidos nos permiten tener una aproximación del tamaño de la cadena polimérica en función del tiempo.

El **bifenilo (B)**, también fue estudiado como monómero aromático en las reacciones de polihidroalquilación con acenftenoquinona, la **polimerización fue exitosa**, obteniéndose polímeros con un buen valor de viscosidad en condiciones estequiométricas y no estequiométricas.

Otro compuesto aromático estudiado con acenaftenoquinon fue el ***p*-cuaterfenilo (E)** logrando incorporar exitosamente de manera directa este monómero en la cadena principal del **polímero**. El polímero obtenido resultó ser insoluble en disolventes orgánicos convencionales, sin embargo, tiene alta estabilidad térmica. La **figura 3.23** muestra el espectro FT-IR del polímero **2mE**.

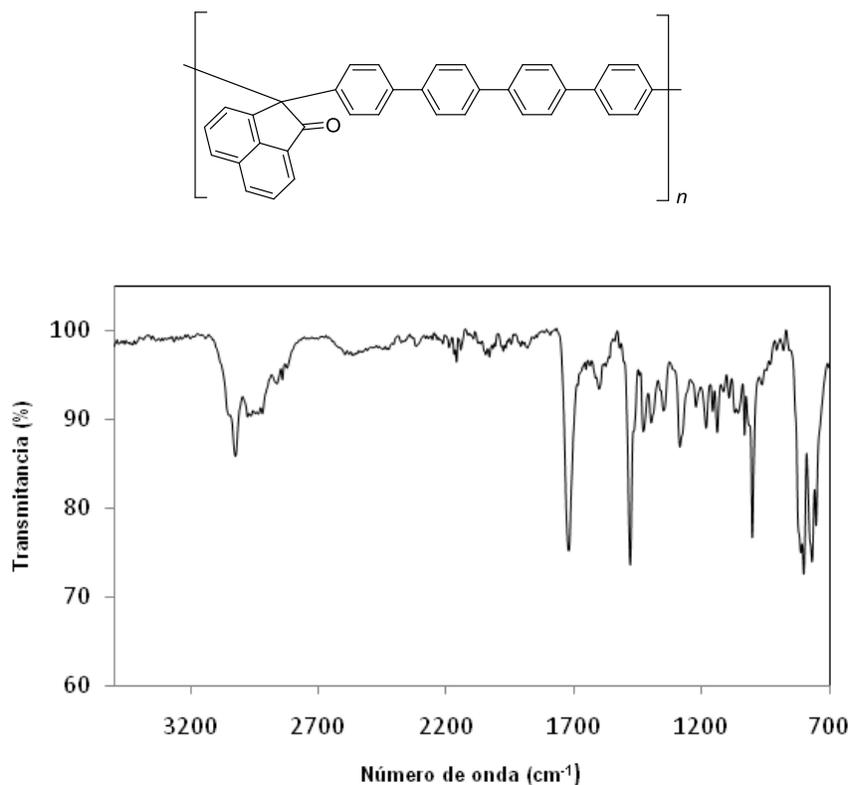


Fig. 3.23. Espectro FT-IR del polímero **2mE**.

Los polímeros de fluoreno y derivados tienen gran interés principalmente en el campo de la óptica, se han reportado numerosos ejemplos en la literatura⁷⁵ y nosotros decidimos preparar polímeros con una serie de monómeros derivados de fluoreno y carbazol. La polimerización de **acenaftenoquinona (m)** y **fluoreno (C)** se llevó a cabo a temperatura ambiente en presencia de ácido trifílico como catalizador logrando obtener una **fibra polimérica** con un valor de viscosidad de 0.75 dL/g. En la **figura 3.24** muestra el espectro de RMN del polímero **2mC**.

Acenaftenoquinona (m) y N-etilcarbazol (D) se polimerizaron a temperatura ambiente empleando ácido trifluoroacético como catalizador, el empleo de un ácido con menor índice de acidez en la escala de Hamlett se debe a que el N-etilcarbazol presenta mayor reactividad que los compuestos aromáticos descritos con anterioridad. Los espectros de resonancia magnética nuclear de

^{13}C RMN del polímero **2mD** (fig. 3.25), muestran que este polímero presenta una estructura lineal y que la sustitución sobre el N-etilcarbazol se da sobre la posición “*para*” al nitrógeno (el espectro ^1H RMN mostró que para el H(14) un sínglete).

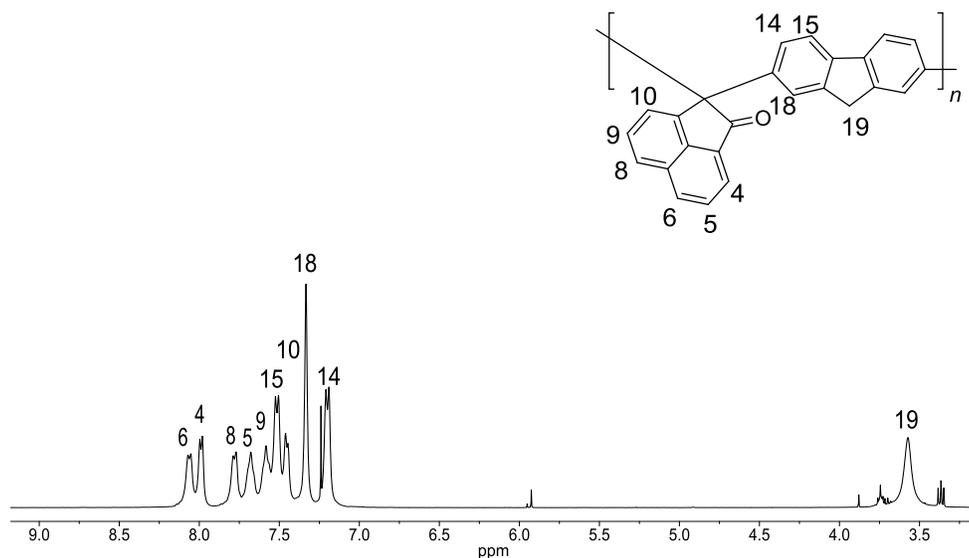


Fig. 3.24. Espectro RMN del polímero **2mC** en CDCl_3 .

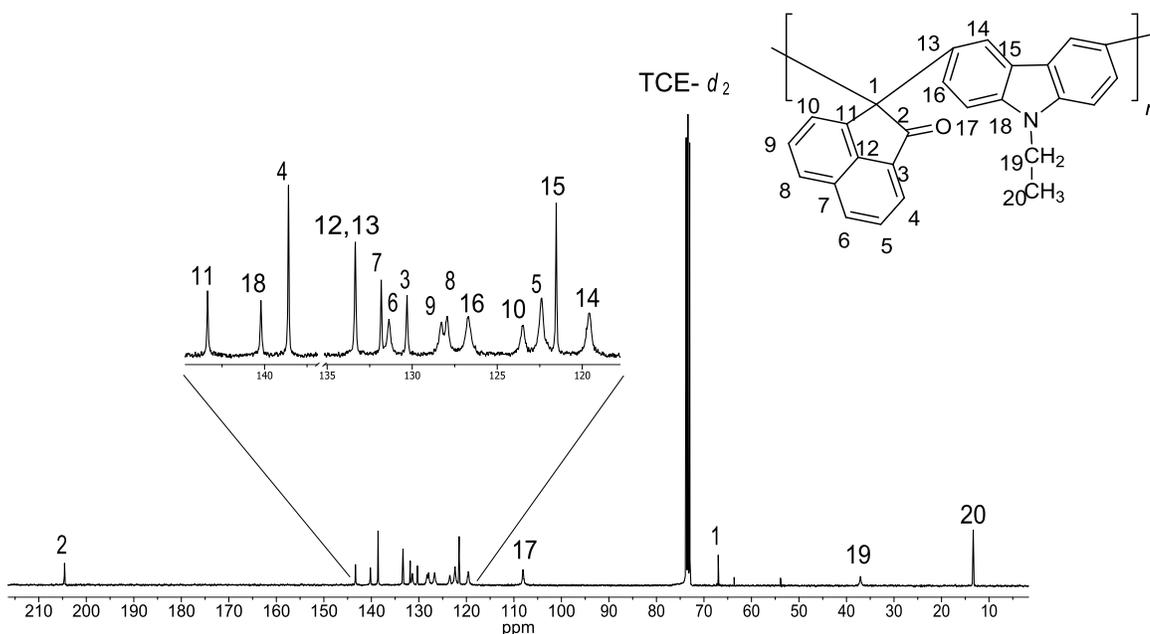


Fig. 3.25. Espectro ^{13}C RMN del polímero **2mD** en TCE-d_2 .

Otros monómeros derivados de N-etilcarbazol se eligieron para hacerlos reaccionar con acenaftenoquinona. Para estos monómeros se variaron las

condiciones de acidez, concentración, temperatura y tiempos de reacción; sin embargo, bajo estas condiciones sólo fue posible obtener una serie de **oligómeros de N-metilcarbazol (F)**, **carbazol (G)** y **N-fenilcarbazol (H)**. Éste último monómero resultó ser mucho más reactivo que N-etilcarbazol, las reacciones exploratorias conducían a la formación de un gel, no obstante, variando las condiciones de concentración y ácida finalmente fue posible obtener una fibra amarilla clara. La *figura 3.26* muestra el espectro FT-IR.

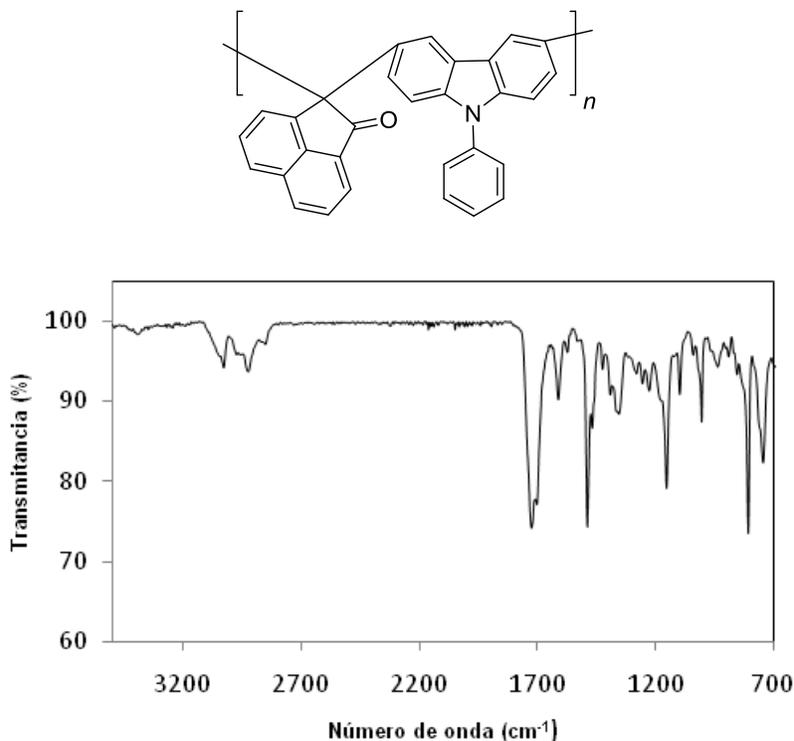


Fig. 3.26. Espectro FT-IR del polímero 2mH.

También en la generación de nuevas estructuras basadas en acenaftenoquinona se hizo reaccionar a **pirrol (I)**, el resultado fue la obtención de oligómeros negros. Reacciones con **xanteno (J)** y **9,9'-dimetilxanteno (K)** también produjeron **oligómeros** en las condiciones que fueron estudiadas, Para el caso de 9,9'-dimetilxanteno también en ciertas condiciones se obtuvieron geles.

Finalmente, al estudiar el potencial sintético y la potencial aplicación de los polímeros generados se decidió sintetizar copolímeros con isatina-acenaftenoquinona y diversos compuestos aromáticos. La iniciativa de introducir a isatina, un compuesto dicarbonílico que en su estructura presenta una amida, fue debido a que es posible desarrollar una serie de modificaciones sobre éste

grupo funcional, los análisis previos y actuales sobre éste tipo de reacciones lo confirman.

Se realizó la síntesis de un copolímero de **acenaftenoquinona (m)**, **isatina (p)** y **N-etilcarbazol (D)**, el copolímero **2mpD**. La formación de este copolímero se realizó a temperatura ambiente, empleando ácido trifluoroacético como catalizador. La relación molar empleada para la síntesis de este copolímero al azar fue 1:1:2. Este copolímero presentó dificultades de solubilidad en disolventes deuterados, lo que dificultó su caracterización por RMN. La *figura 3.27* muestra el espectro FT-IR del polímero obtenido, las bandas que aparecen en 3400 cm^{-1} se relacionan con las vibraciones de estiramiento N-H de la amida de isatina, la banda de 1700 cm^{-1} a los correspondientes carbonilos de acenaftenoquinona e isatina y finalmente las bandas que aparecen en 3000 cm^{-1} relacionadas con el etilo del aromático 9-etilcarbazol.

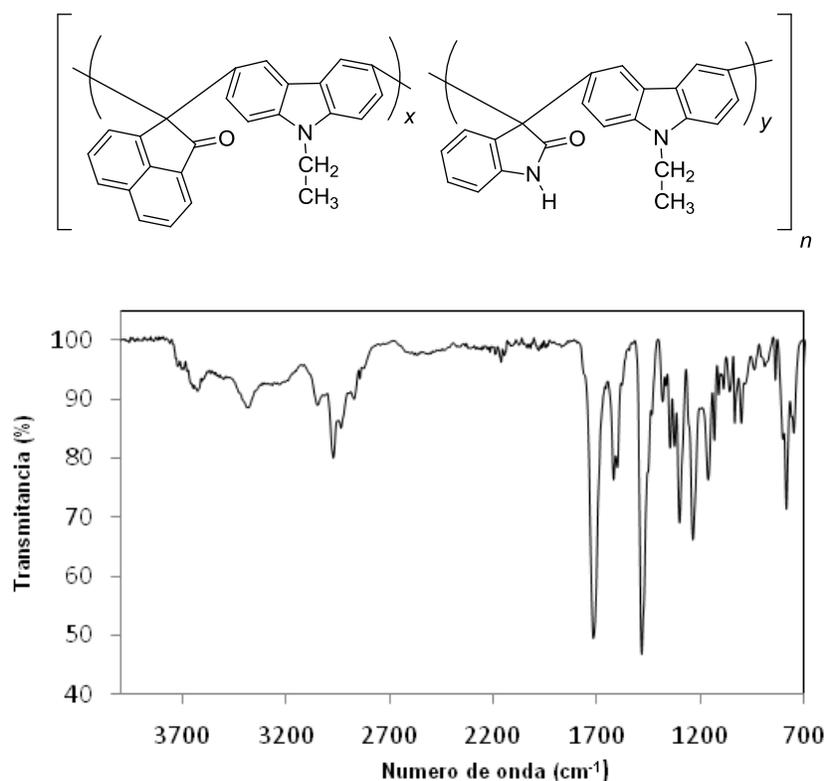


Fig. 3.27. Espectro FT-IR del copolímero 2mpD.

A continuación se muestra una tabla que contiene de manera resumida los resultados obtenidos de las reacciones de polihidroalquilación de acenaftenoquinona y compuestos aromáticos.

Tabla 3.9 Polimerización de acenaftenoquinona con compuestos aromáticos.

Polímero	Concentración de monómero (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente $\eta_{inh} \text{ dLg}^{-1}$
2mA	0.75	T. Amb.	10 min	70	Gel
--/--	0.2	--/--	7	97.8	0.39
--/--	0.3	--/--	7	99.0	0.54
--/ 1.1 % Exc.	0.3	--/--	7	99.7	2.64
Dicetona					
2mB	0.6	--/--	6	99.9	0.79
--/-- 1.4 % Exc.	0.6	--/--	6	99.9	1.09
Dicetona					
2mC	0.65	--/--	2.5	79.6	0.75
2mD	0.6	--/--	2.4	99.0	0.90
2mE	0.3	--/--	2.4	71.5	Ins.
2mF	0.5	--/--	7	84.5	0.13
2mG	0.5	--/--	26	80.5	Ins.
2mH	0.4	--/--	6.2	95.6	0.33
2mI	0.6	--/--	7	91.3	0.01
2mJ	0.5	--/--	23	34.8	Ins.
2mK	0.5	--/--	23	96.4	0.41
--/--	0.3	--/--	6.5	89.4	Gel
2mpD	0.6	--/--	2.4	93.0	1.22

Los resultados obtenidos mostraron que **la reacción de polihidroalquilación de acenaftenoquinona con diversos compuestos aromáticos fue exitosa, obteniéndose en la mayoría de los casos fibras y oligómeros con un buen valor de viscosidad; además, fue posible formar copolímeros de acenaftenoquina-isatina y N-etilcarbazol.**

3.3.1.2. Polímeros derivados de aceantrenoquinona.

El compuesto acenaftenoquinona(n) ha sido en comparación con su análogo acenaftenoquinona un poco menos estudiado en el área de la química, pero en lo que concierne a su reactividad en medio superácido, *Klumpp* y *colabodores* reportaron que al igual que la acenaftenoquinona es capaz de reaccionar con benceno para formar compuestos diarilados y monoarilados⁵¹.

Para el desarrollo de este trabajo se decidió emplear acenaftenoquinona (n) con la intención de continuar con el estudio de la reactividad y posibilidad de generar polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos.

El compuesto aceantrenoquinona (n) se hizo reaccionar con los compuestos aromáticos que resultaron ser más activos para acenaftenoquinona, debido principalmente al costo de este monomero y que la metodología de purificación utilizado, una serie de recristalizaciones en triclorobenceno), resultó ser más complicado que los realizados para análogo acenaftenoquinona.

La polimerización de **aceantrenoquinona (n)** y **p-terfenilo (A)** se llevaron a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante, por 5 min. Después de este tiempo se obtuvo una **fibra amarilla**, flexible; sin embargo, debido a la alta cantidad de segmentos aromáticos incluidos dentro de la cadena principal; este polímero resultó ser insoluble. En la *figura 3.28* se muestra el espectro FT-IR obtenido.

Pensando en favorecer la solubilidad del polímero obtenido se decidió reducir un anillo aromático dentro de la cadena principal del polímero; para ello, se estudio la polimerización de **acenaftenoquinona (n)** y **bifenilo (B)**; de esta polimerización se obtuvo una **fibra amarilla**, flexible, soluble en algunos disolventes comunes, lo que permitió su caracterización por resonancia magnética nuclear. La *fig. 3.29* se muestra el espectro ¹H RMN del polímero **2nB**.

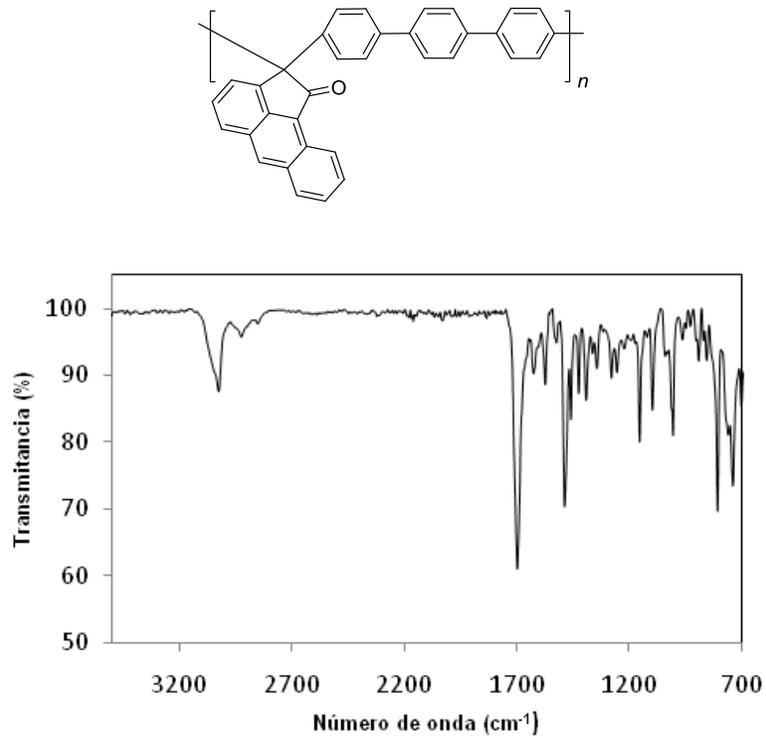


Fig. 3.28. Espectro FT-IR del polímero **2nA**.

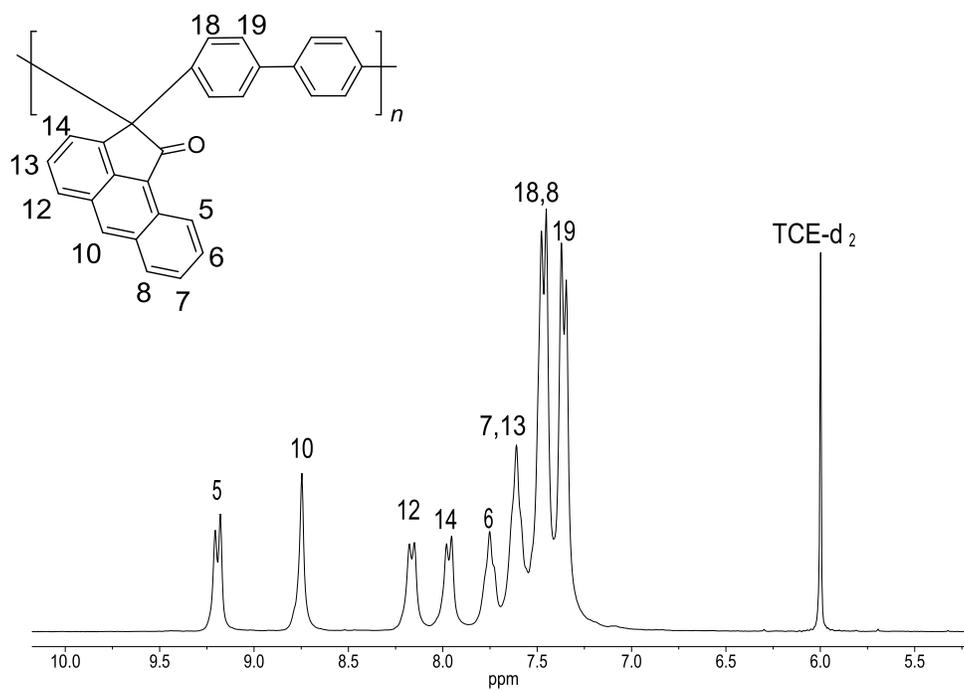


Fig. 3.29. Espectro ¹H RMN del polímero **2nB** en TCE-d₂.

Siguiendo la línea de investigación de compuestos aromáticos rígidos y teniendo como antecedentes la obtención e incorporación directa de *p*-cuaterfenilo en la cadena principal de un polímero derivado de acenaftenoquinona, se decidió probar el sistema **aceantrenoquinona (n) y p-cuaterfenilo (E)**. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y agitación magnética constante, el resultado fue la obtención de un **polímero rojo**, insoluble al igual que el polímero análogo de acenaftenoquinona y de igual forma con una muy buena estabilidad térmica como se verá más adelante. La caracterización de éste polímero se hizo mediante FT-IR a continuación se muestra el espectro adquirido.

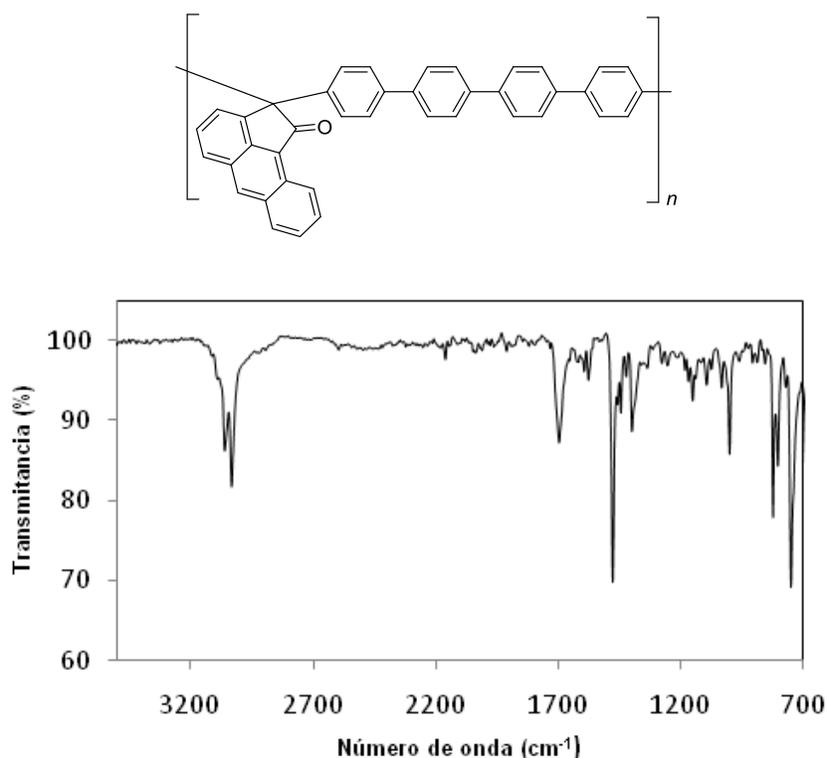


Fig. 3.30. Espectro FT-IR del polímero **2nE**.

Debido a que las pruebas de polimerización con *p*-terfenilo resultaron en la generación de un polímero insoluble, analizando la estructura se decidió introducir un grupo que permitiera solubilizar mejor el polímero; en este caso, se diseñó un **copolímero de acenaftenoquinona (n)-isatina (p) y p-terfenilo (A)**. La relación molar con la que se sintetizó este copolímero fue 1:1:2. El copolímero obtenido en forma de **fibra amarilla-verde** es completamente soluble en diversos solventes orgánicos comunes, lo cual, se debe a la incorporación de un grupo amida dentro de la cadena principal del copolímero.

En la *figura 3.31* se muestra el espectro de ^1H RMN del copolímero **2npA**, en él se puede observar señales aromáticas muy bien definidas en el rango 8 a 9.25 ppm que corresponden a los protones aromáticos del compuesto aceantrenoquinona. En 9.5 ppm, se observa un pico muy ancho que pertenece al protón de la amida de isatina que se encuentra acomplejada con el protón del ácido acético que se utilizó como codisolvente en la preparación de la muestra.

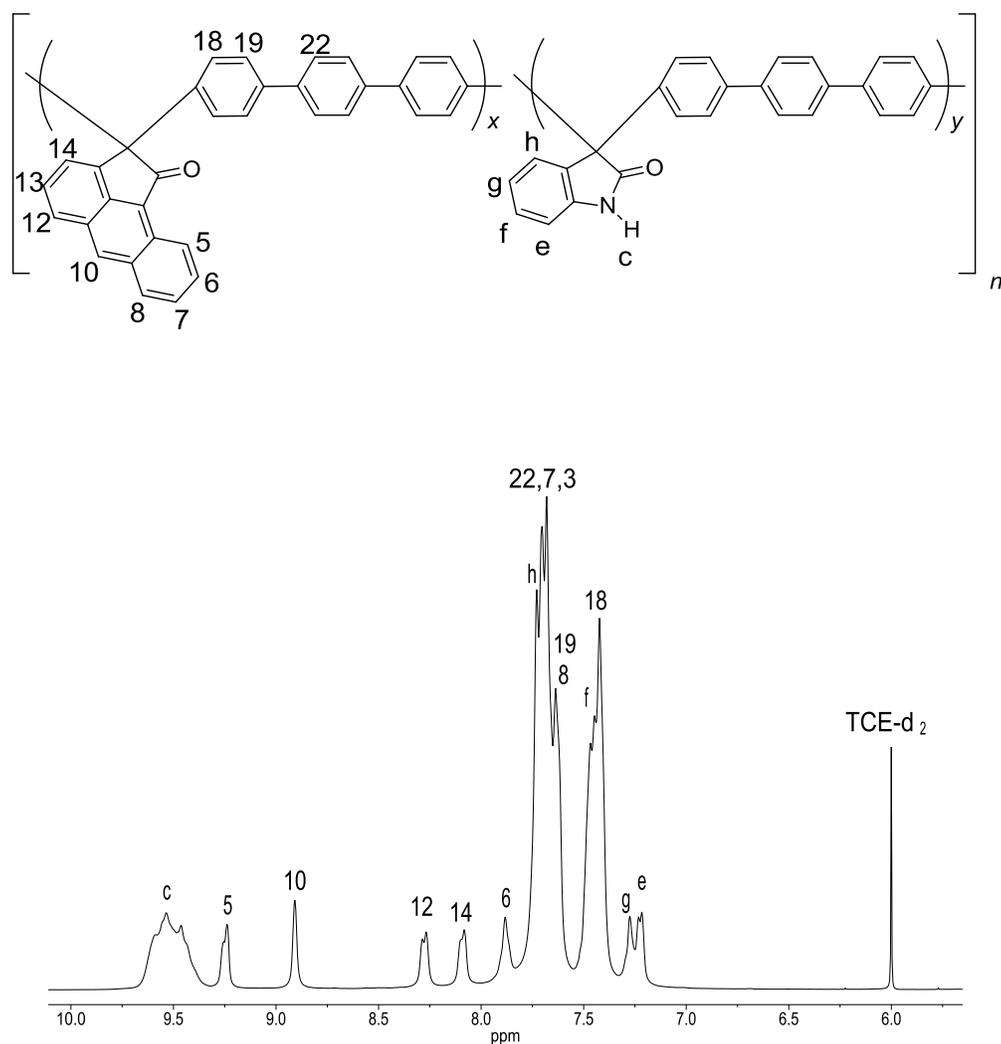


Fig. 3.31. Espectro RMN del copolímero 2npA en mezcla TCE-d₂/TFA-d.

Los espectros de ^{13}C y 2D RMN, COSY y HSQC mostraron que la sustitución del compuesto aromático *p*-terfenilo es en posición *para*; el espectro HSQC es mostrado en la *figura 3.32* y el resto en la sección de anexos

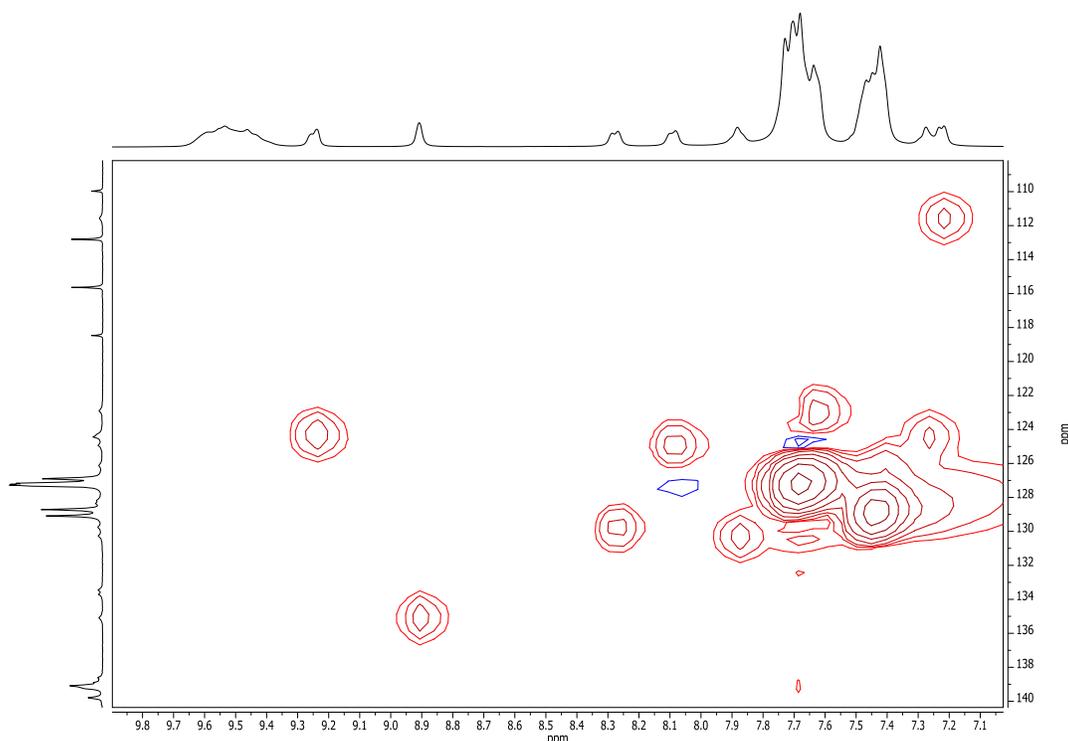


Fig.3.32. Espectro HSQC del copolímero 2npA.

Una de las interrogantes por resolver cuando se sintetizan copolímeros es conocer que fracción de cada uno de los compuestos se tiene presentes al final de la reacción. Por integración del espectro de ^1H RMN y tomando como referencia a dos protones característicos para ambos sistemas aromáticos acenafteñoquinona e isatina, H(10) y H(g), respectivamente; los valores de las integrales para ambos fue el mismo, lo que nos indica que tenemos un **copolímero con composición 1:1 de aceantrenoquinona:isatina**.

A pesar de la solubilidad del polímero sintetizado a partir de N-etilcarbazol con aceantrenoquinona, se hizo mención que el polímero obtenido no es capaz de formar una película flexible. Teniendo como referencia que la acenafteñoquinona, isatina y N-etilcarbazol pueden formar un copolímero, se buscó sintetizar otro **copolímero** partiendo de **aceantrenoquinona (n)**, **isatina (p)** y **N-etilcarbazol (D)**. El resultado obtenido fue muy positivo, debido a que la reacción de copolimerización de estos monómeros mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos resultó ser exitosa; así mismo, se logró obtener un **copolímero capaz de formar películas flexibles**. Debido a problemas de solubilidad en disolventes deuterados, mostramos la caracterización por FT-IR a continuación, en este espectro podemos observar una banda en 3400 cm^{-1} que corresponde al N-H de la isatina.

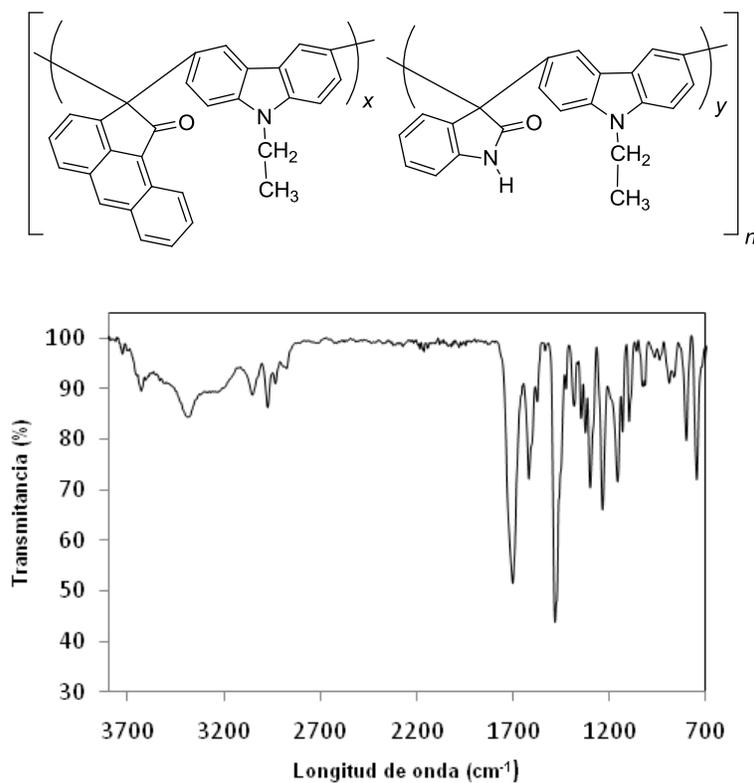


Fig. 3.33 Espectro FT-IR del polímero **2npD**.

Para finalizar ésta parte de resultados, la tabla siguiente muestra los resultados obtenidos para las reacciones sobre aceantrenoquinona.

Tabla 3.10 Polimerización de aceantrenoquinona con compuestos aromáticos.

Polímero	Concentración de monómero (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente η_{inh} dLg ⁻¹
2nA	0.5	T. Amb.	5 min	95.0	Ins.
2nB	0.5	--/--	24	96.0	0.31
--/--					
1.2 % Exc. Dicetona	0.45	--/--	8 h	99.0	0.75
2nD	0.6	--/--	4.5	99.0	1.07
--/--	0.5	--/--	5.5	99.9	0.93
2nE	0.3	--/--	5.5	78.9	Ins.

(Continuación) Tabla 3.10 Polimerización de aceantrenoquinona con compuestos aromáticos.

Polímero	Concentración de monómero (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente η_{inh} dLg ⁻¹
2npA	0.5	--/--	15 min	99.0	0.46
--/--	0.5	--/--	3	91.1	0.53
2npD	0.5	--/--	1.2	90.6	0.91

Con los resultados obtenidos podemos decir que de la polimerización de **acenaftenoquinona (n)** con diversos compuestos aromáticos se logró obtener **polímeros con p-terfenilo (A), bifenilo (B), p-cuaterfenilo (E)**. Para favorecer la solubilidad de los materiales derivados de acenaftenoquinona se formaron **copolímeros de aceantrenoquinona-isatina- p-terfenilo y aceantenoquinona-isatina-N-etilcarbazol con excelentes rendimientos**.

3.3.1.2. Polímeros derivados de fenantrenoquinona.

El compuesto fenantrenoquinona es una α -dicetona derivada del fenantreno. Estudios recientes, han mostrado que este compuesto se encuentra presente en forma de partículas en nuestra atmósfera promovida por reacciones en fase gas del fenantreno y su fotooxidación⁷⁶. Además, de estar presente en nuestra atmósfera, este compuesto ha sido estudiado para usos en cromatografía⁷⁷, en farmacología⁷⁸, en fotoquímica⁷⁹, por mencionar algunas de sus aplicaciones.

Siguiendo la línea de investigación sobre α -dicetonas aromáticas, decidimos trabajar con fenantrenoquinona para estudiar su reactividad en medio superácido y su potencial aplicación en reacciones de polihidroalquilación.

De las reacciones que se realizaron con **p-terfenilo (A)** y **fenantrenoquinona (o)** bajo las condiciones de estudio solo nos fue posible obtener una mezcla de productos de bajo peso molecular en condiciones estequiométricas. Cuando se colocó un exceso del compuesto carbonílico en la reacción se logró obtener un **oligómero** con una viscosidad de 0.15 dLg⁻¹.

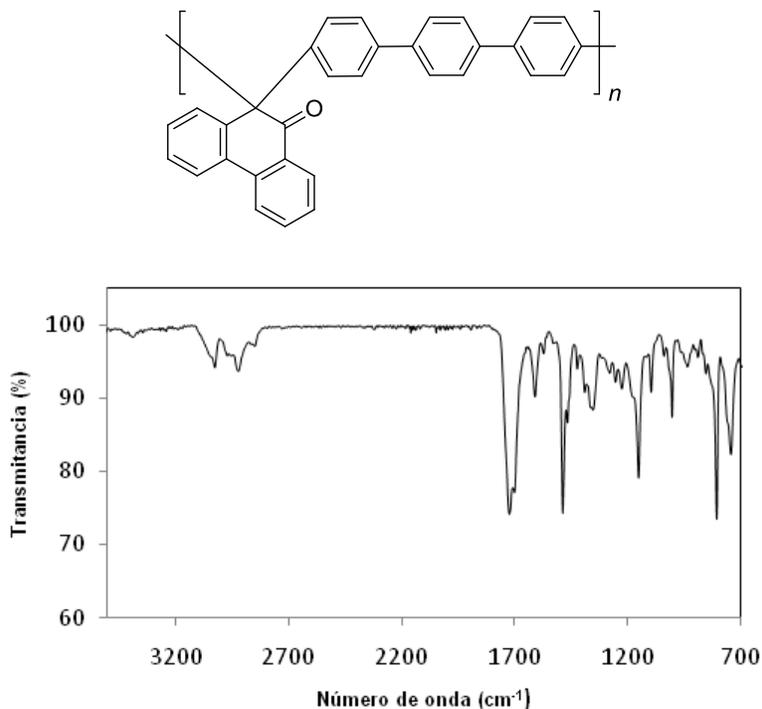


Fig. 3.34. Espectro FT-IR de los oligómeros **2oA**.

Se emplearon otros monómeros en este sistema obteniéndose productos de bajo peso molecular, lo que nos condujo a pensar que esta α -dicetona aromática es muy estable bajo las condiciones de estudio.

3.3.1.3. Modificación química de los polímeros derivados de α -dicetonas con compuestos aromáticos.

Se ha recalado en este trabajo de tesis Doctoral que la polihidroalquilación catalizada por ácidos permite tener polímeros funcionales, que permiten tener grupos que podrían servir para futuras modificaciones.

Para comprobar que los grupos funcionales continúan activos, se decidió realizar reacciones de modificación sobre los copolímeros derivados de isatina y 1,2-dicetonas aromáticas. Se eligió el copolímero **2npA** debido a que fue posible caracterizado completamente. Para realizar la modificación se eligieron 2 grupos voluminosos pensando en la potencial aplicación hacia membranas de permeación de gases donde estos grupos pueden ser espaciadores. Los grupos elegidos fueron acetato de *tert*-butilo y acetilpireno.

Las modificaciones sobre el grupo isatina fueron completamente exitosas, lográndose la modificación completa acorde a los espectros de FT-IR, debido a la completa desaparición de la banda en 3400 cm^{-1} correspondiente a la banda de

vibración N-H de la isatina. A continuación se muestra el esquema general de la reacción de modificación y los espectros FT-IR del polímero modificado.

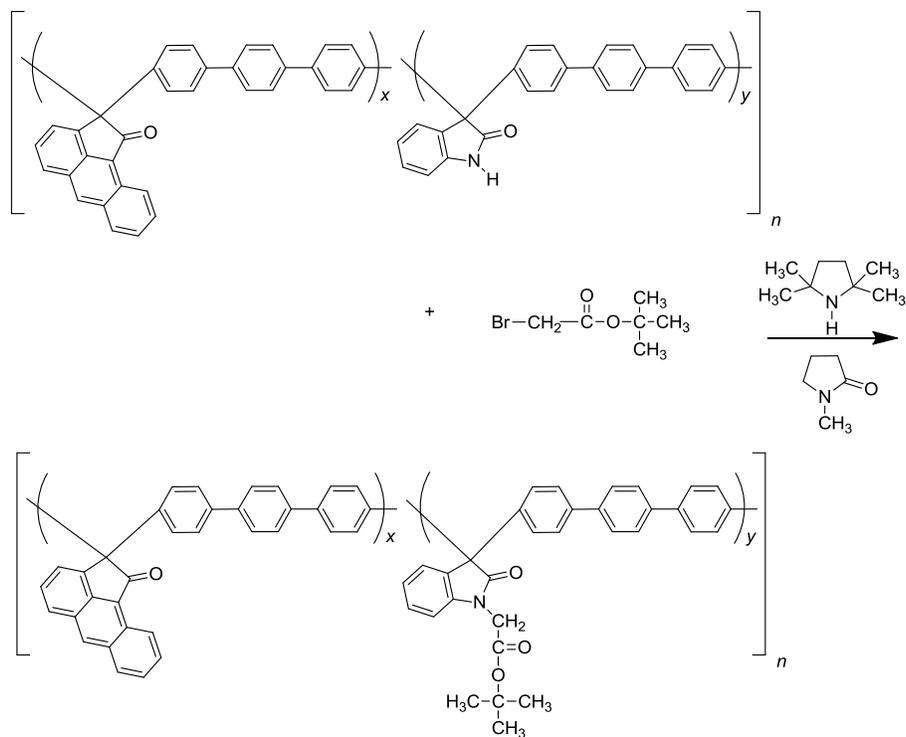


Fig. 3.35 Esquema general de la reacción de modificación del polímero 2npA con acetato de tert-butilo.

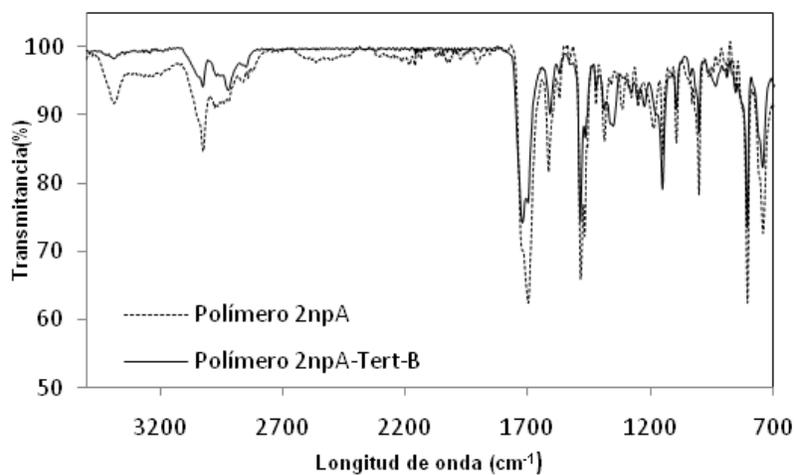


Fig. 3.36 Espectro FT-IR del polímero 2npA y el modificado con acetato de tert-butilo.

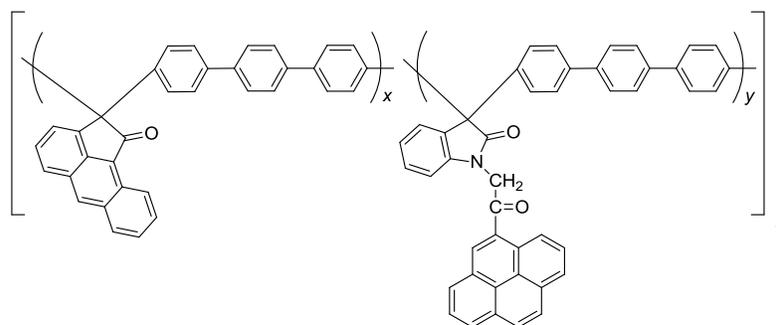


Fig. 3.37 Estructura del polímero **2npA-P**.

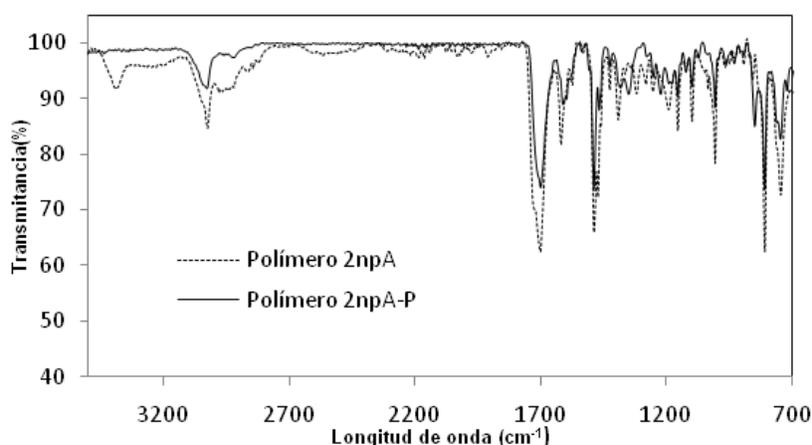


Fig. 3.38 Espectro FT-IR del polímero **2npA** y el modificado con acetilpireno.

Finalmente, podemos decir, que **se consiguió por primera vez de manera exitosa la modificación de copolímeros derivados de isatina, 1,2-dicetonas aromáticas y compuestos aromáticos incorporando grupos voluminosos a la cadena principal**. De esta manera queda demostrado que los grupos funcionales de los copolímeros son activos.

3.3.1.4. Solubilidad y estabilidad térmica de los polímeros sintetizados a partir de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos.

Las pruebas de solubilidad de estos polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos se realizaron de manera cualitativa.

Los polímeros derivados de estas α -dicetonas aromáticas con *p*-cuaterfenilo (**2iE**, **2mE** y **2nE**) resultaron ser insolubles en todos los disolventes orgánicos y mezclas de disolventes probados, debido a la alta cantidad de compuestos aromáticos presentes en la cadena principal que dificultan la solubilidad.

El resto de los polímeros sintetizados, en algunos casos presentan cierta dificultad de solubilidad ante ciertos disolventes orgánicos; en algunos son completamente solubles como 1,1,2,2- tetracloroetano y N-metilpirrolidinona principalmente. Sí bien esto restringe la ventana de trabajo en cuanto a manejabilidad, también crea posibilidades de potencial aplicación debido a la estabilidad ante distintos disolventes orgánicos. La *Tabla 3.11* y *3.12* muestra los datos de solubilidad de los polímeros obtenidos.

Tabla 3.11. Solubilidad de los polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos

Disolvente	Polímeros										
	21A	2/D	2mA	2mB	2mC	2mD	2mG	2mH	2mJ	2mK	2mpD
Cloruro de metileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sym. TCE	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+
Cloroformo	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NMP	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+
THF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
DMSO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMAAC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Piridina	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Ciclohexanona	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
1,4-Dioxano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Clave: (+) soluble a temperatura ambiente; (-) Insoluble. DMF= N,N- Dimetilformamida; DMSO= Dimetilsulfóxido, THF=Tetrahidrofurano, DMAAC= Dimetilacetamida, TCE=Tetracloroetano

Tabla 3.12. Solubilidad de los polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos

Disolvente	Polímero						
	2nA	2nB	2nD	2npA	2npD	2npA-Ter-B	2npA-P
Cloruro de metileno	-	-	-	-	-	-	-
Sym. TCE	-	+	+	+-	+	+	+
Cloroformo	-	-	+	-	-	+	-
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	-
DMF	-	-	-	-	-	-	-
NMP	-	+	+	+	+	+	+
THF	-	-	+	-	-	+	-
DMSO	-	-	-	-	-	-	-
DMAAC	-	-	-	-	-	-	-
Piridina	-	-	-	+	-	+	-
Ciclohexanona	-	-	-	-	-	+	-
1,4-Dioxano	-	-	-	-	-	-	-

Clave: (+) soluble a temperatura ambiente; (-) Insoluble. DMF= N,N- Dimetilformamida; DMSO= Dimetilsulfóxido, THF=Tetrahidrofurano, ; DMAAC= Dimetilacetamida, TCE=Tetracloroetano

En los que refiere a la estabilidad térmica de los polímeros sintetizados podemos notar que tienen alta estabilidad térmica, debido a que su temperatura onset de descomposición se encuentra por arriba de los 450 °C en aire y superior a los 490 °C en nitrógeno, además; su Tg está por arriba de su temperatura de descomposición.

Tabla 3.13. Propiedades térmicas de los polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos.

Código del polímero	Tg	TGA (onset)	
		Aire	Nitrógeno
2IA	--	486	535
2ID	--	474	490
2IE	--	489	532
2mA	--	549	556
2mB	--	521	525
2mC	--	506	516
2mD	--	468	517
2mE	--	514	531
2mpD	-	462	521
2nA	-	516	520
2nB	-	494	524
2nD	-	471	506
2nE	-	503	518
2npA	-	508	533
2npD	-	475	520
2npA-tertB	-	506	512
2npA-P	-	507	ND

*ND: No determinada

*Para concluir esta parte de la tesis, haremos notar que **fue posible sintetizar polímeros y copolímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con una serie de compuestos aromáticos, mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos, en un sólo paso de reacción, con altos rendimientos y alta estabilidad térmica.***

También, los grupos funcionales de los copolímeros continúan activos siendo posible modificar exitosamente la cadena principal en su totalidad, lo que permite pensar en generar distintas arquitecturas.

3.3.2. Polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con compuestos aromáticos tipo D-A-D.

En la actualidad existen diversas aplicaciones optoelectrónicas cada vez más accesibles a nuestras manos. Sin embargo, a pesar de esta proximidad, las nuevas necesidades hacia este campo de aplicación requieren de una búsqueda e investigación de nuevos materiales con nuevas metodologías que resulten prometedoras y eficientes.

Dentro de los materiales requeridos para aplicaciones optoelectrónicas se encuentran los materiales orgánicos, entre ellos, polímeros y oligómeros, particularmente, aquellos que tengan sistemas π -conjugados con brecha energética baja, Polímeros con sistemas donador-aceptor-donador (D-A-D) han resultado ser muy exitosos en éste rubro^{80,81}.

Previamente en nuestro grupo de trabajo empleando la reacción de polihidroxialquilación se logró sintetizar un polímero derivado de N-metilisatina con un aromático de este tipo de manera exitosa⁸²; éste hecho abrió la pauta para la búsqueda de nuevas estructuras de monómeros y polímeros con propiedades optoelectrónicas.

Una inspección detallada en la literatura nos condujo a obtener datos para el diseños de monómeros D-A-D. Acorde a la literatura, para la síntesis de éste tipo de polímeros generalmente se usa benzotiadiazol o ditiénilbenzotiazol como unidadesceptoras para disminuir la brecha energética y fluorenos, carbazol, ditiénopirrol o benzoditiofeno como donadores⁸³.

Nosotros decidimos usar benzotiadiazol debido a que es una molécula simple, reactiva y que nos permitiría **diseñar y sintetizar nuevos monómeros** con potencial aplicación en las reacciones de polihidroxialquilación. Además, se conoce que sus derivados poseen importantes características⁸⁴ por ejemplo:

- Al ser el grupo benzotiadiazol un gran aceptor de electrones, este grupo hace a sus derivados excelentes candidatos como acarreadores de electrones.
- Son normalmente eficientes fluoróforos.
- En compuestos de bajo peso molecular derivados de benzotiadiazol, éste grupo les permite un buen ordenamiento cristalino como resultados de sus

altas propiedades de polarización, lo cual conduce a interacciones intermoleculares tal como contacto entre heteroátomos e interacciones $\pi-\pi$.

- Los polímeros que contienen unidades de benzotiadiazol se han empleado exitosamente en OLED's, celdas solares, cristales líquidos, pigmentos, celdas fotovoltaicas y transportadores de carga, entre otras aplicaciones.

Como grupo donador se seleccionó al N-etilcarbazol; por ser fácilmente disponible, nos podría conducir a polímeros solubles debido a la presencia de la cadena alquílica y porque ha demostrado ser activo para aplicaciones ópticas^{85, 86}.

El diseño de estos monómeros nos llevó a la **síntesis de 2 monómeros, isómeros** entre ellos; uno sustituido en la posición *para* (**M3**) y otro *meta* (**M4**) al nitrógeno del N-etilcarbazol, esto mediante la reacción de Susuki y partiendo de 3-bromo-9-etilcarbazol y 2-bromo-9-etilcarbazol, respectivamente. Los espectros de ¹H RMN de los dos monómeros se muestran en la *figura 3.39* y *3.40*:

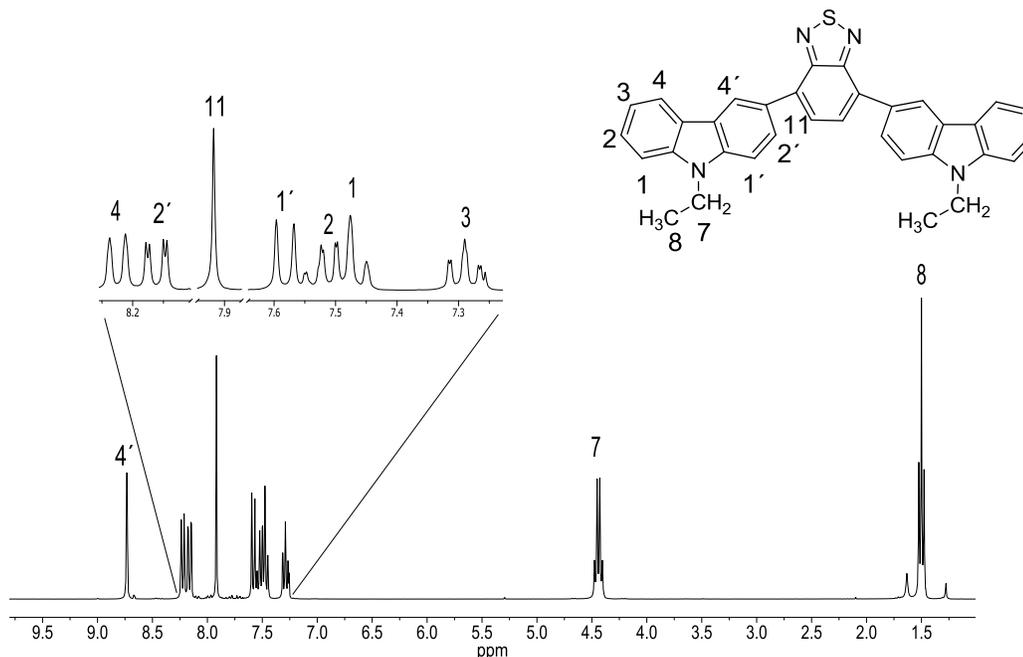


Fig. 3.39. Espectro ¹H RMN del monomero M3 en CDCl₃.

En el espectro podemos notar un singulete para el H(11) y otro para H(4'); así mismo, tenemos un doblete y un doble de dobles para H(1') y H(2'),

respectivamente; indicandonos que tenemos una sustitución *para* al nitrógeno del N-etilcarbazol.

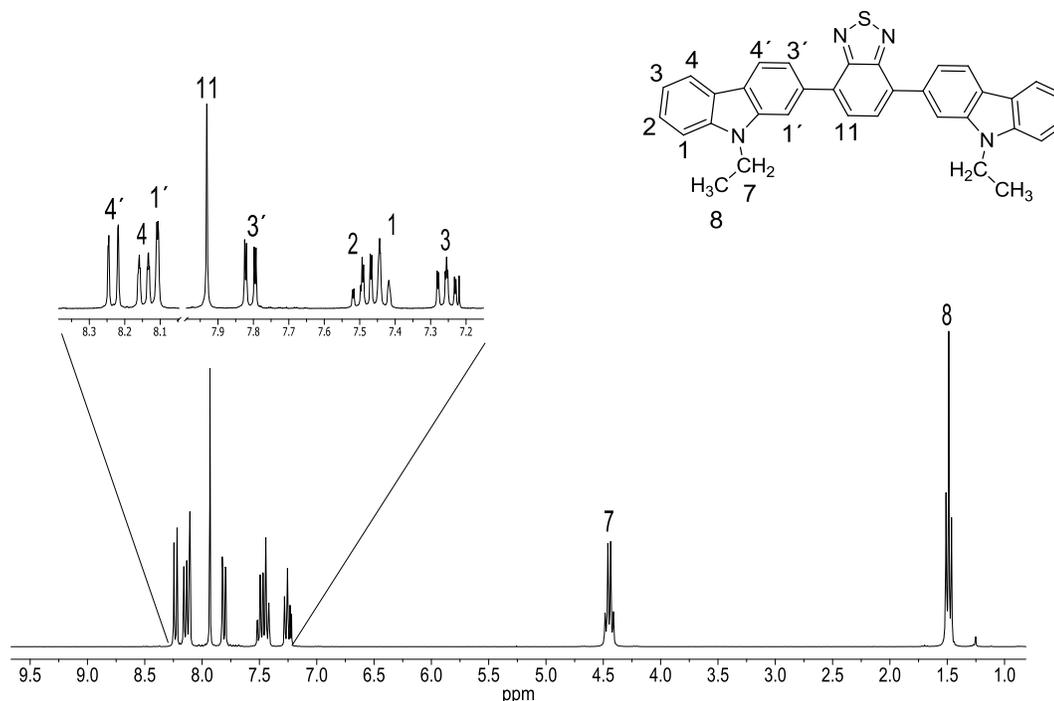


Fig 3.40 Espectro ^1H RMN del monomero **M4** en CDCl_3 .

Podemos notar que para el H(11) y H(1') en ambos casos un singulete, para H(4') un doblete y para H(3') un doble de dobles por el acoplamiento de este proton con H(4') y H(1') confirmandonos que tenemos la sustitución en posición *meta* al nitrógeno del N-etilcarbazol.

Además, la diferencia estructural entre estos isomeros mostró cambios significativos no solo en su apariencia física (**M3** sólido color naranja y **M4** sólido color amarillo), sino también en su reactividad siendo **M4** más reactivo que **OM3**, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

3.3.2.1. Polímeros derivados de **M3**.

Para la polimerización de este monómero aromático D-A-D fueron elegidas cuatro α -dicetonas aromáticas, acenaftenoquinona (**m**), aceantrenoquinona (**n**), isatina (**p**) y fenilisatina (**q**), debido a su disponibilidad y porque éstos monómeros 1,2-dicarbonílicos por si solos presentan propiedades ópticas ya estudiadas.

La polimerización con **acenaftenoquinona (m)** fue llevada a cabo exitosamente a temperatura ambiente y empleando ácido trifluoroacético como catalizador, lográndose obtener un **polímero con un buen valor de viscosidad**. Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN mostraron que es un polímero con estructura lineal.

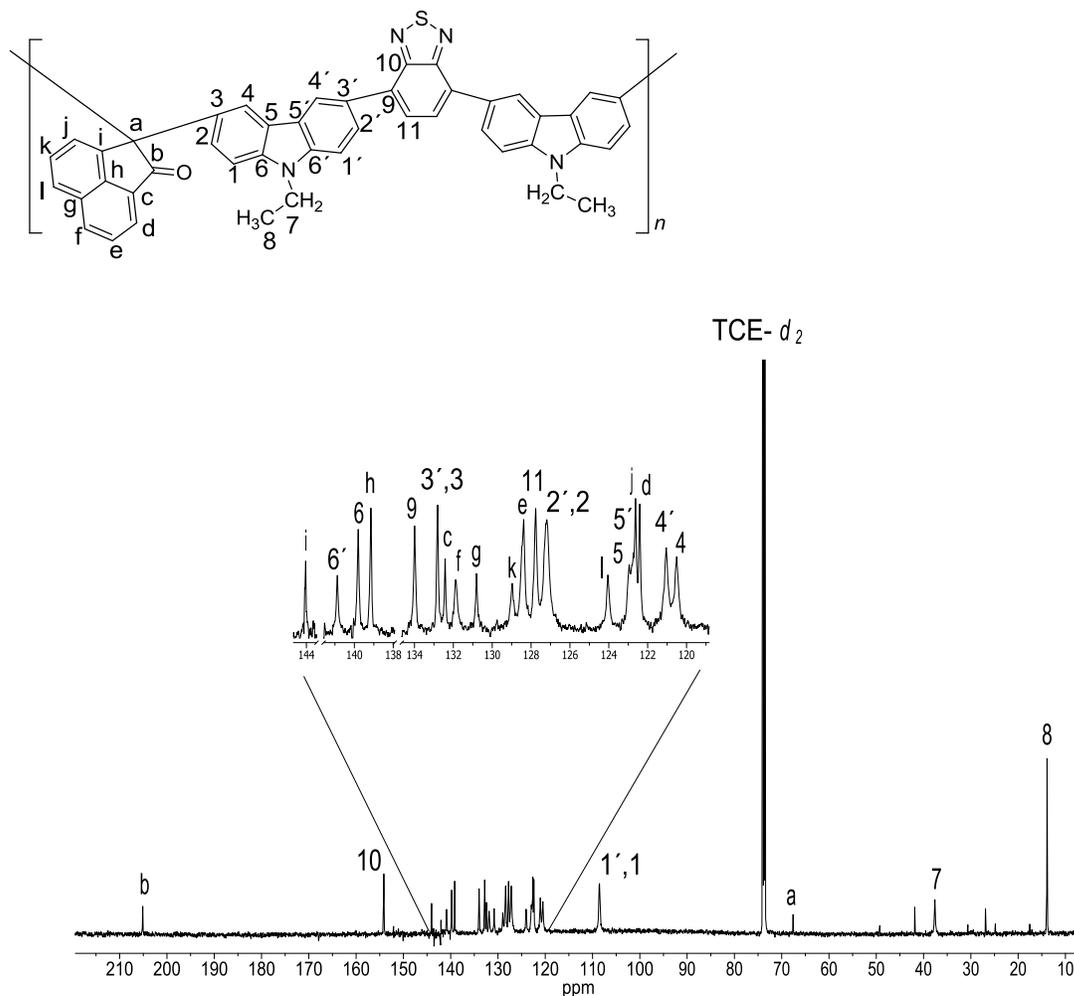


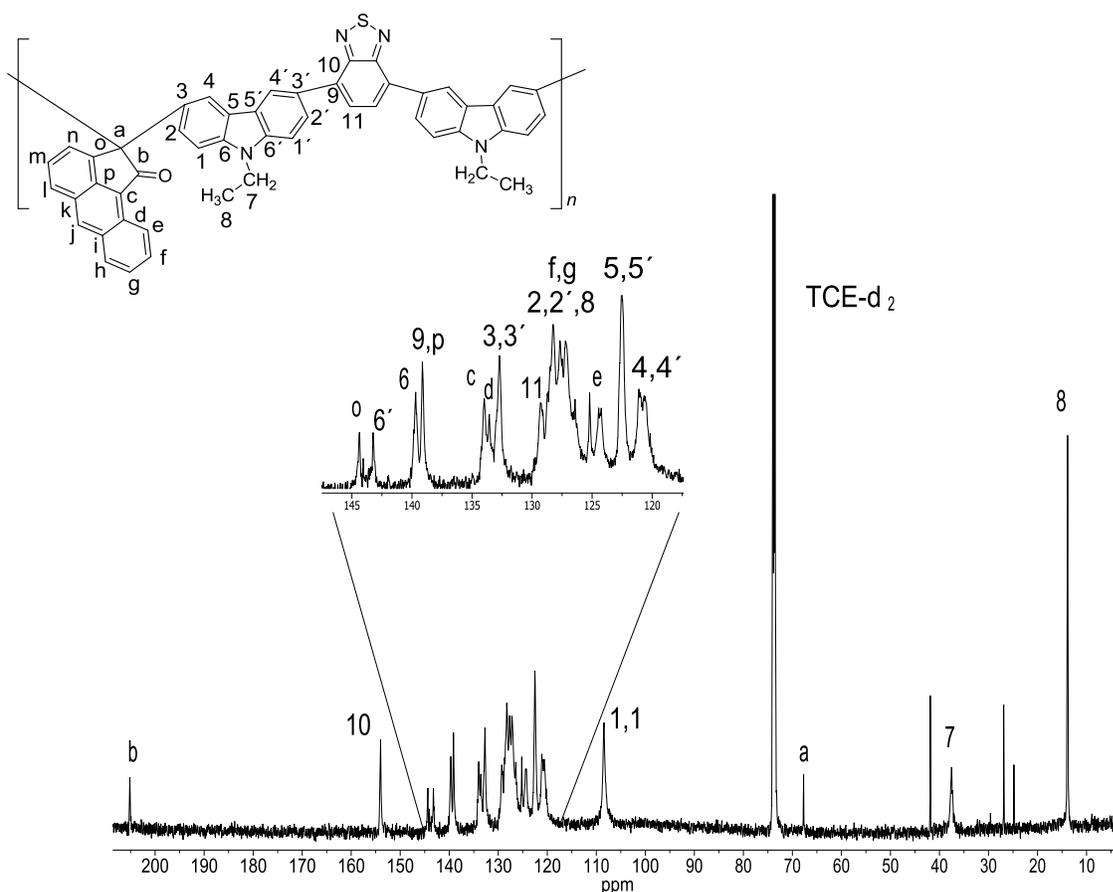
Fig. 3.41. Espectro de ^{13}C RMN del polímero de **2mM3** en TCE- d_2 .

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN ; así como, técnicas de 2D RMN (COSY y HSQC) mostraron que las señales de C(1') y C(1) y sus correspondientes protones presentan el mismo desplazamiento; con los C(3') y C(3) sucede lo mismo, así como la aparición de un sigulete para el H(4) nos indica que el grupo aromático D-A-D presenta simetría y por lo tanto, existe una sustitución *para* a laamina del N-etilcarbazol.

Para el caso de C(2') y C(2), pese a que en el espectro de ^{13}C RMN, ambos carbonos presentan el mismo desplazamiento, los protones correspondientes a

estos carbonos si presentan desplazamientos diferentes, para H(2') en 7.91 ppm y H(2) en 7.5 ppm. A continuación se muestra el espectro de ^{13}C RMN y HSQC del polímero **2mM3**. Los demás espectros se muestran en la sección de anexos C.

El resultado de *aceantrenoquinona* (**n**) y **M3** fue la obtención de un polímero granulado con una viscosidad inherente de 0.05 dL/g en NMP. La completa elucidación estructural por resonancia magnética nuclear resultó ser muy compleja, debido a que esta estructura es completamente aromática. En el espectro de ^1H RMN; por ejemplo, la mayoría de las señales en la región aromática se traslapan, el espectro se muestra en los anexos. La *figura 3.42* muestra el espectro de ^{13}C RMN del polímero **2nM3**.



*Fig. 3.42. Espectro de ^{13}C RMN del polímero **2nM3** en TCE- d_2 .*

En el caso del ^{13}C RMN de este polímero resultó prácticamente igual de complejo que el de ^1H RMN, debido a que las señales de varios carbonos están prácticamente en la misma frecuencia dando señales muy anchas para aquellos

carbonos que se encuentran unidos a un hidrógeno, para el caso de carbonos cuaternarios las señales son más definidas; empero, auxiliándonos de técnicas de 2D RMN se determinó que la inserción de la acenaftenoquinona en la cadena principal es en posición *para*.

En el caso de la polimerización de **Isatina (p)** y **M3**, se obtuvo una **fibra naranja** mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos. La síntesis se realizó en condiciones no estequiométricas utilizando ácido trifluoroacético como catalizador. La caracterización de este polímero se realizó por las técnicas convencionales FT-IR y RMN. La **figura 3.44** muestra el espectro FT-IR del polímero **2pM3**. En el espectro podemos observar que a 3470 cm^{-1} la banda correspondiente la vibración de elongación N-H de la isatina y en 1720 cm^{-1} al carbonilo relativo a esta misma 1,2-dicetona.

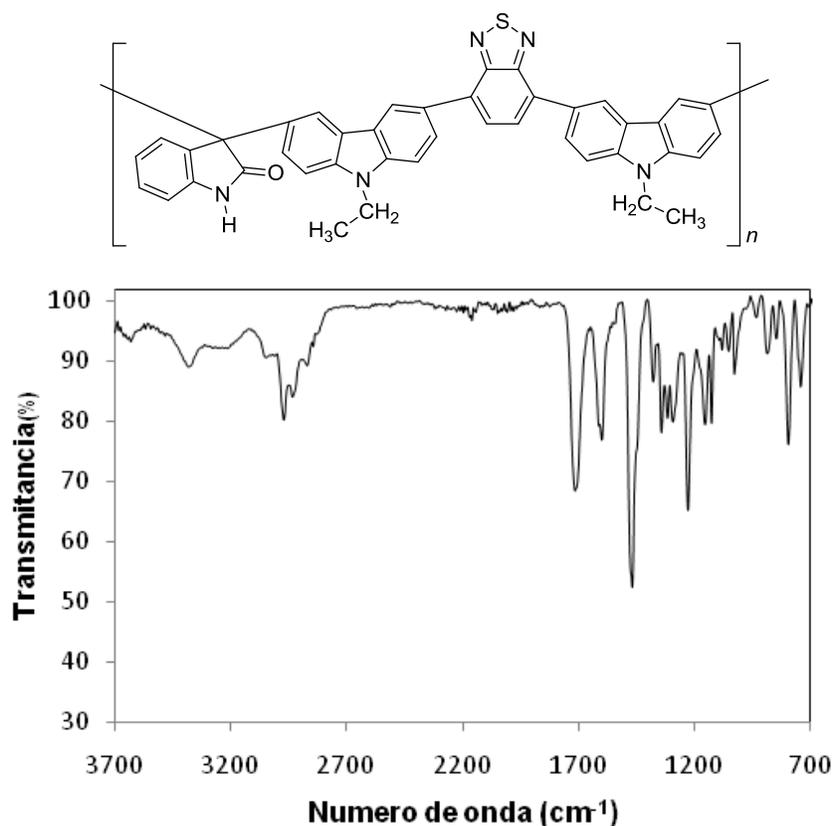


Fig. 3.44. Espectro FT-IR del polímero **2pM3**.

Para finalizar los estudios con este monómero aromático D-A-D, se hizo reaccionar a **M3** con **N-fenilcarbazol (q)**, la reacción generó un polímero color naranja, los estudios de 1D y 2D RMN mostraron que el material generado

presenta una estructura lineal (ver anexos). El espectro de ^1H RMN se muestra en la *fig. 3.45*.

En el espectro observamos que los protones más representativos y con mayor intensidad son las señales correspondientes al compuesto aromático D-A-D con desplazamiento de H (11) como singulete en 7.78 ppm. Los H (1,1') y H (2,2') presentan un desplazamiento en 8.05 ppm y 7.53 ppm, respectivamente. Para H (4') de H(4) aparecen dos señales ambas singuletes, siendo H(4') el que se presenta a campo bajo debido a que se encuentra cerca del C(3') unido al grupo benzotidiazol, la unidad aceptora del compuesto aromático. Las señal de H (4) como singulete nos indica que tenemos una sustitución *para* al nitrógeno del N-etilcarbazol del aromático D-A-D.

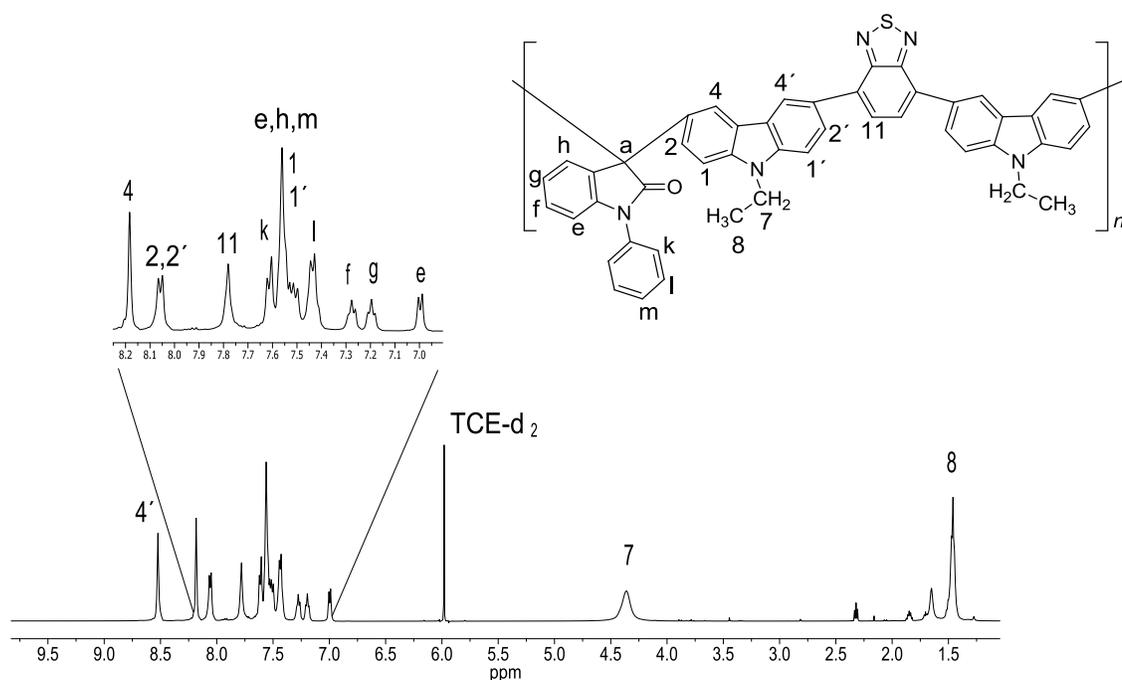


Fig. 3.45. Espectro de ^1H RMN del polímero 2qM3 en TCE-d₂.

Como se mencionó con anterioridad, con **N-fenilisatina** (p) se decidió terminar de estudiar para este trabajo la polimerización de **M3**, a continuación se muestra una tabla de los resultados obtenidos.

Tabla 3.14 Polimerización de α -dicetonas aromáticas con **M3**.

Polímero	Concentración de monómero (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente $\eta_{inh} \text{ dLg}^{-1}$
2mM3	0.55	T. Amb.	4.20	99.9	0.11
2nM3	0.65	--/--	7	64.3	0.05
2pM3	0.65	--/--	5.3	99	0.23
2qM3	0.52	--/--	5.3	98.6	0.13

En resumen podemos decir; que **la polimerización de α -dicetonas aromáticas con el monómero M3 fue completamente exitosa**, en la siguiente sección se tratará los resultados de la polimerización de su isómero.

3.3.2.2. Polímeros derivados de M4.

Para éste monómero se emplearon las mismas α -dicetonas aromáticas que para **M4**, **acenaftenoquinona** (m), **aceantrenoquinona** (n), **isatina** (p) y **N-fenilisatina** (q).

Para todas estas polimerizaciones se utilizó ácido trifluoroacético como catalizador. Este monómero en particular, nos llamó la atención por la sustitución de la unidad aceptora en el donador en posición *meta*.

A continuación se describirán los resultados obtenidos de la polimerización de las 1,2-dicetonas aromáticas antes mencionadas y el monómero **M4**.

La polimerización de acenaftenoquinona (m) y **M4** resultó en una fibra amarilla, con un excelente valor de viscosidad. Para la elucidación estructural de este polímero fue necesario auxiliarse de técnicas de 2D RMN. En la *figura 3.46* se muestra el espectro ^1H RMN del polímero sintetizado.

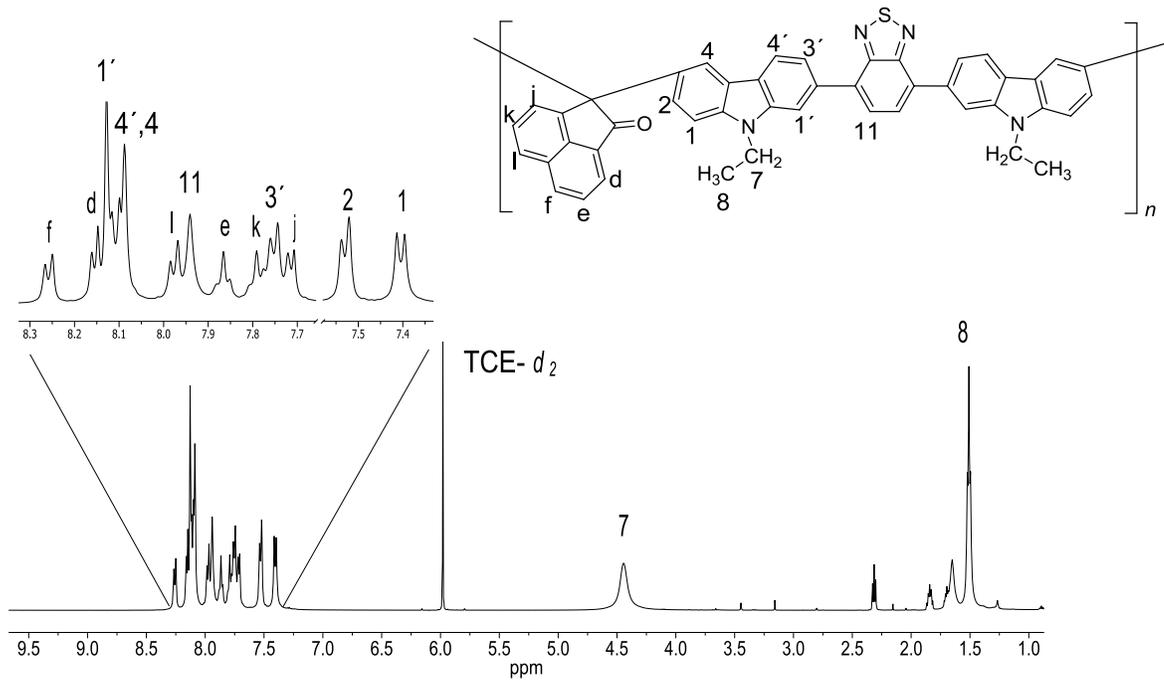


Fig. 3.46 Espectro de ^1H RMN de **2mM4** en TCE-d_2 .

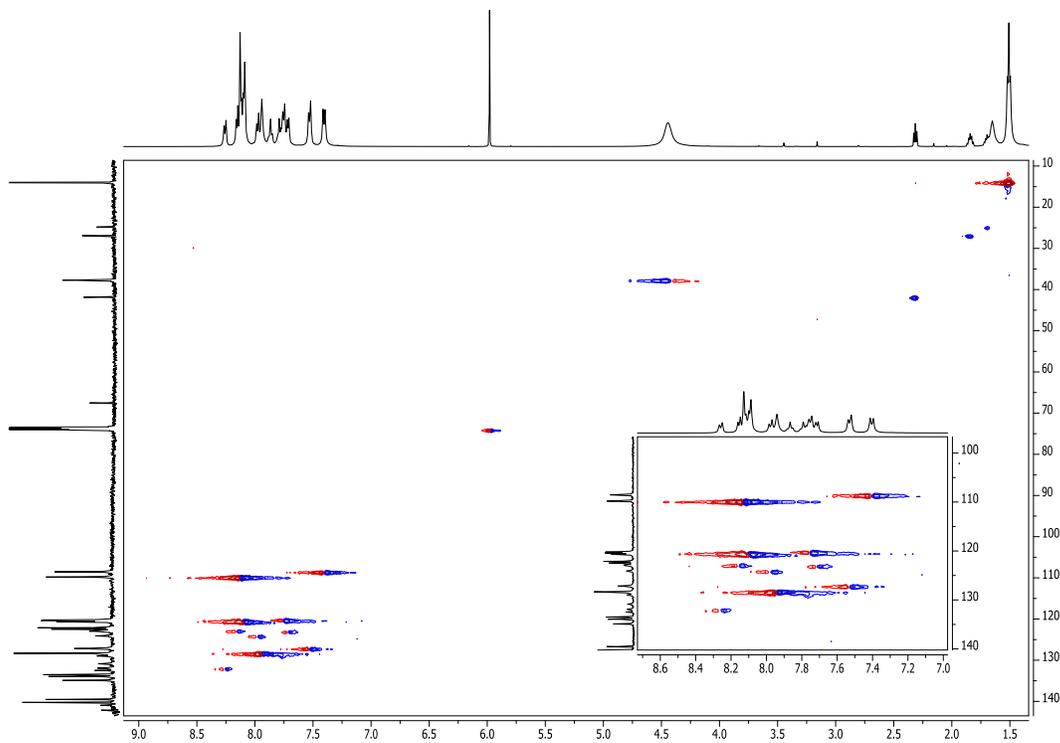


Fig. 3.47. Espectro HSQC del polímero **2mM4** en TCE-d_2 .

En el espectro de ^1H RMN de este polímero encontramos que las señales para H (4') y H (4) se encuentran traslapadas, un doblete y un singulete, respectivamente. También observamos dos singuletes uno para H (1') y H (11). En el caso de H (2) que en el monómero tenía un desdoblamiento de doble de dobles, ahora aparece como un doblete al igual que H (1). Estos desdoblamientos, conjuntamente con experimentos de 2D RMN (COSY, HSQC) mostraron que la sustitución sobre el compuesto aromático se lleva a cabo a través de C (3). En el espectro de ^{13}C RMN, DEPT 90 y DEPT 135, la desaparición de la señal CH en 119 ppm relacionado con C (3) y la aparición de un nuevo cuaternario en 133.5 ppm también respaldan la aparición del singulete de H (4) afirmando que la sustitución es en posición *para*. En la siguiente *figura* 3.47, se muestra el espectro HSQC del polímero **2mM4**.

Las reacciones con **aceantrenoquinona** (n) y **M4** se llevaron a cabo con resultados positivos, se obtuvo una fibra amarilla. A diferencia de su isómero **M3**, el monómero **M4** es más reactivo, lográndose obtener el polímero en 1 h de reacción mientras que con su isómero se obtuvo en 7 h. La siguiente figura muestra el espectro FT-IR del polímero **2nM4**.

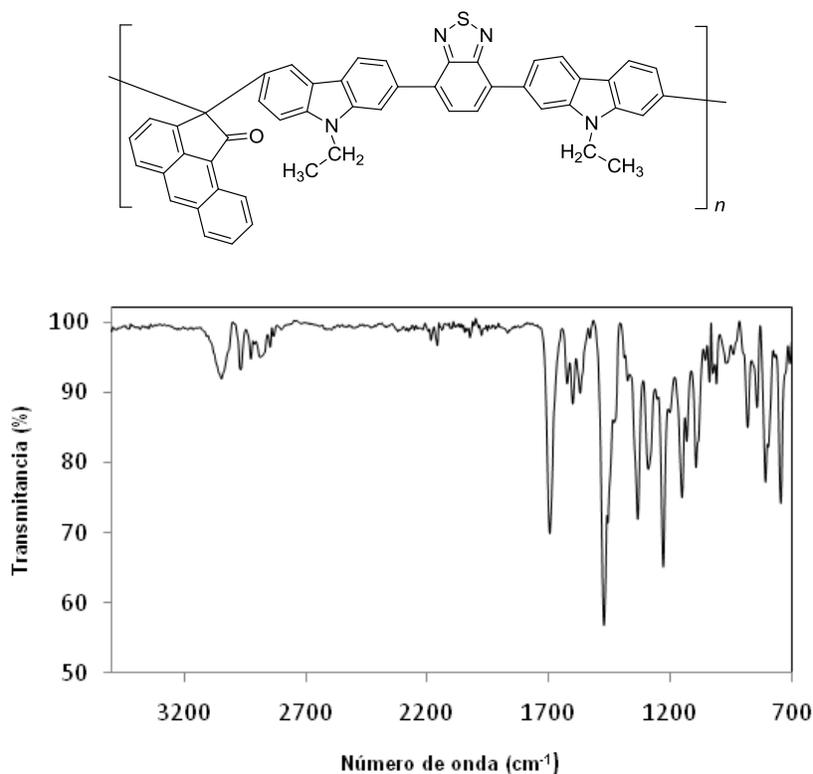


Fig. 3.48. Espectro FT-IR del polímero **2nM4**.

Con *isatina* (**p**) y el monómero aromático D-A-D **M4** también fue posible sintetizar un polímero. Igual que el polímero anterior, la reacción fue más rápida con **M4** que con el isómero **M3**, lográndose obtener polímero en 1 h de reacción con un valor de viscosidad de 0.85 dL/g en NMP. A continuación se muestra el espectro de FT-IR del polímero obtenido.

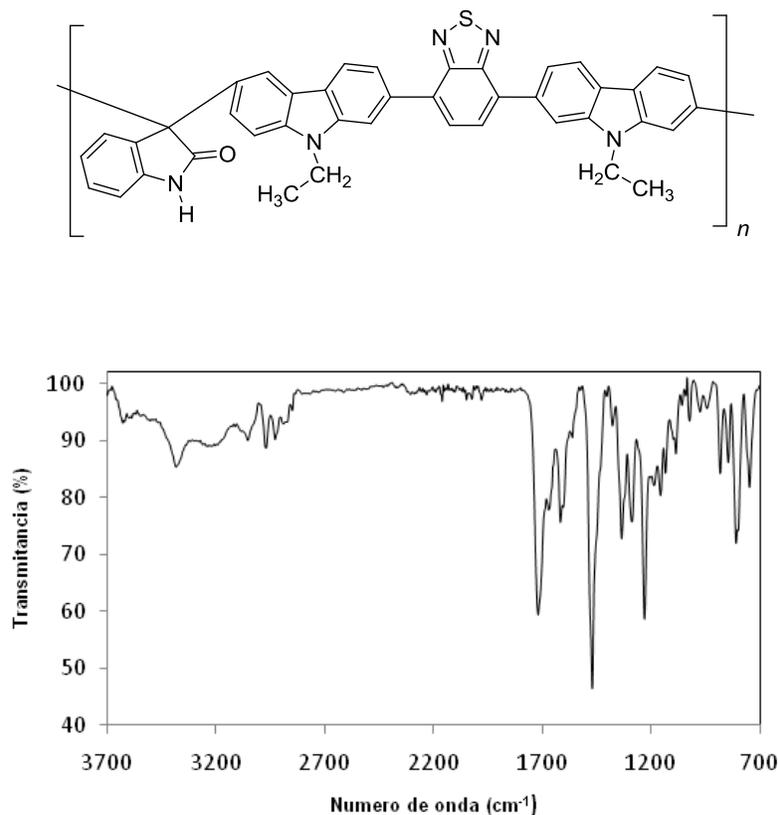


Fig.3.49 Espectro FT-IR del polímero **2pM4**.

Cuando se hizo reaccionar un derivado de isatina, N-fenilisatina con este monómero, se observó una disminución de los tiempos de reacción comparados con el isómero **M4**. En 35 min se logró sintetizar el polímero **2qM4** con 86.9 % de rendimiento y 0.78 dL/g de viscosidad inherente en NMP. A pesar de la rapidez de esta reacción, los estudios de RMN en 1D y 2D demostraron que este polímero presenta una estructura lineal, la *figura 3.50* muestra el espectro ¹H RMN del polímero **2qM4**.

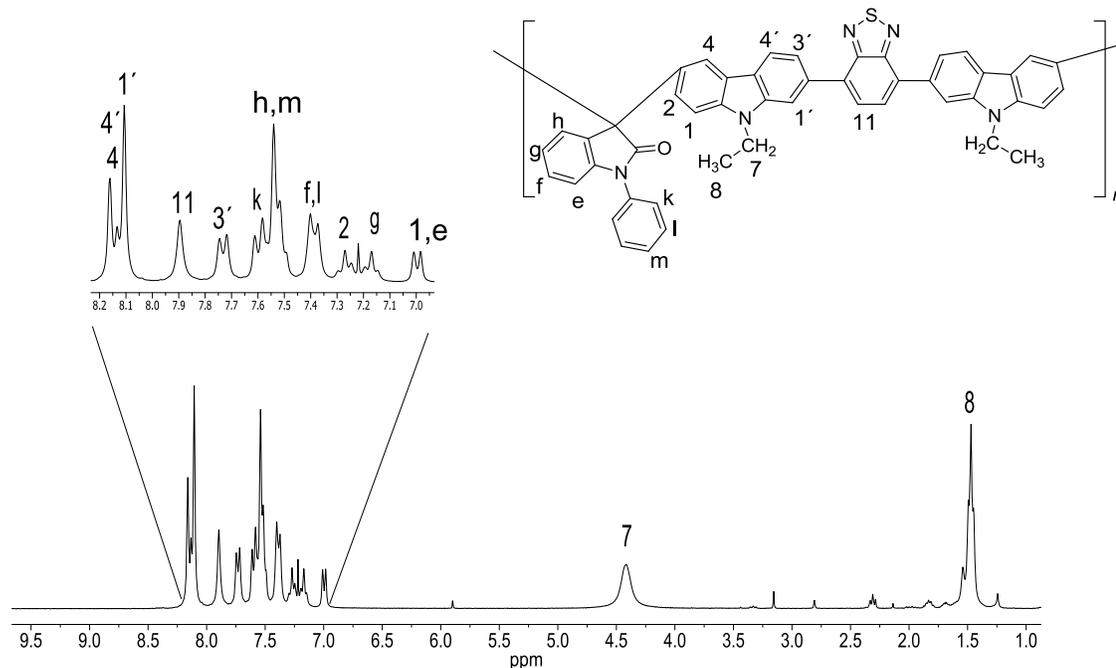


Fig. 3.50. Espectro de ^1H RMN del polímero **2qM4** en CDCl_3 .

En el espectro ^1H RMN se observaron dos singuletes muy bien definidos para H (11) y H(1'). Para el caso de H (3') y H (4') se encuentran dobletes; sin embargo, para H(4') la señal se traslapa con el singulete de H (4). Para el caso de H(2) y H(1) también para ambos esperábamos dobletes, sin embargo dada la complejidad de la estructura diversas señales presentan el mismo desplazamiento. Análisis de RMN 2D fue una herramienta indispensables para la completa elucidación estructural.

A continuación se muestra una tabla con los resultados obtenidos de la polimerización mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos con **M4**.

Tabla 3.15 Polimerización de α -dicetonas aromáticas con **M3**.

Polímero	Concentración de monómero (mol/L)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente η_{inh} dLg^{-1}
2mM4	0.65	T. Amb.	1.10	99.9	0.95
2nM4	0.65	--/--	1	98.2	2.83

(Continuación) Tabla 3.15 Polimerización de α -dicetonas aromáticas con M3.

Polímero	Concentración de monómero (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente $\eta_{inh} \text{ dLg}^{-1}$
2pM4	0.45	--/--	1	99.9	0.85
2qM4	0.43	--/--	0.35	86.9	0.78

Los datos obtenidos, nos llevan a señalar que **la polimerización de α -dicetonas aromáticas con el monómero M4 fue completamente exitosa y que es más reactivo que su isómero M3, lográndose obtener polímeros con estructura lineal y con buenos valores de viscosidad inherente.**

3.3.2.3. Solubilidad y estabilidad térmica de los polímeros derivados de compuestos aromáticos tipo D-A-D.

A los polímeros obtenidos se les realizaron pruebas cualitativas de solubilidad. Estas fibras poliméricas presentaron dificultades al solubilizarse. A pesar de tener una cadena alquílica, el hecho que la mayor parte de la cadena sea completamente aromática dificulta el proceso de solubilización. Sin embargo, en algunos disolventes son completamente solubles lo que facilitaría su procesamiento. A continuación se muestra una tabla de solubilidad.

Tabla 3.16. Solubilidad de los polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas y compuestos aromáticos tipo D-A-D.

Disolvente	Polímero									
	M3	M4	2mM3	2nM3	2pM3	2qM3	2mM4	2nM4	2pM4	2qM4
Cloruro de metileno	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Sym. TCE	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cloroformo	+	+	#	-	-	+	+	-	-	+
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	+	+	#	-	#	-	-	-	-	-
NMP	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Clave: (+) soluble a temperatura ambiente; (-) Insoluble; (#) Parcialmente soluble.

DMF= N,N- Dimetilformamida; DMSO= Dimetilsulfóxido, THF=Tetrahidrofurano; DMAAC= Dimetilacetamida, TCE=Tetracloroetano.

(Continuación) *Tabla 3.16. Solubilidad de los polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas y compuestos aromáticos tipo D-A-D.*

Disolvente	Polímero									
	M3	M4	2mM3	2nM3	2pM3	2qM3	2mM4	2nM4	2pM4	2qM4
THF	+	+	-	-	-	#	#	-	-	#
DMSO	-	-	#	-	#	-	-	-	-	-
DMAAC	+	+	#	-	#	+	#	-	#	-
Piridina	+	+	#	-	+	+	-	-	+	+
Ciclohexanona	+	+	#	#	#	#	-	#	#	-
1,4-Dioxano	+	+	-	-	-	#	-	-	-	-

Clave: (+) soluble a temperatura ambiente; (-) Insoluble; (#) Parcialmente soluble.

DMF= N,N- Dimetilformamida; DMSO= Dimetilsulfóxido, THF=Tetrahidrofurano; DMAAC= Dimetilacetamida, TCE=Tetracloroetano.

Los análisis termogravimétricos revelaron que estos polímeros son estables por arriba de los 450 °C, esta estabilidad viene dada por la cadena principal de polímero siendo esta completamente aromática. A continuación se muestra una tabla con los resultados obtenidos.

Tabla 3.17. Propiedades térmicas de los polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas y compuestos aromáticos tipo D-A-D.

Código del polímero	Tg	TGA (onset)	
		Aire	Nitrógeno
2mM3	--	498.1	508.4
2nM3	--	499.0	504.72
2pM3	--	491.8	520.3
2qM3	--	504.3	543.3

(Continuación) Tabla 3.17. Propiedades térmicas de los polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas y compuestos aromáticos aromáticos tipo D-A-D.

Código del polímero	Tg	TGA (onset)	
		Aire	Nitrógeno
2mM4	--	499.4	553.0
2nM4	--	488.7	519.3
2pM4	--	473.8	504.0
2nM4	--	512.3	525.4

Concluyendo esta sección enunciamos que fue posible sintetizar una serie de **8 nuevos polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas y compuestos aromáticos tipo D-A-D mediante la reacción de polihidroalquilación no estequiométrica catalizada por superácidos**. Los polímeros obtenidos presentan una estructura lineal, buen valor de viscosidad y buenas propiedades térmicas. A estos polímeros se les realizarán distintas pruebas para estudiar sus propiedades ópticas.

3.3.3. Polímeros derivados de α -dicetonas con bisfenoles.

A lo largo de este trabajo se ha hecho mención de que los polímeros que contienen grupos heterocíclicos o anillos aromáticos dentro de la cadena principal son de gran interés debido a las propiedades que pueden llegar a conferir a los polímeros que los contengan. Dentro de estos grupos aromáticos se encuentran los fenoles. La presencia de este grupo funcional los **hace candidatos idóneos** para otro tipo de reacción de **modificación** sobre el **grupo -OH del fenol**. Por mencionar algunos ejemplos de reacciones sobre grupo fenol se encuentra la reacción de eterificación, esterificación, modificaciones con Boro y con silanos⁸⁷.

Diversos oligómeros que contienen en su estructura principal al grupo fenol, se emplean frecuentemente como precursores para obtener materiales entrecruzados que poseen gran estabilidad térmica y son excelentes materiales dieléctricos⁸⁸. Así mismo, polímeros que contienen grupo fenol se han empleado para poder obtener membranas microporosas⁸⁹.

De esta manera, considerando la reactividad del grupo funcional -OH del fenol y siguiendo la línea de crear polímeros funcionales se pensó en crear una serie de

polímeros que en la cadena principal contengan al grupo fenol. Tomando en consideración que, para las reacciones de policondensación, es necesario considerar la bifuncionalidad, se decidió trabajar con una serie de bisfenoles.

Los compuestos bisfenólicos elegidos son comercialmente disponibles y también han sido empleados en diversas ocasiones en la formación de cadenas poliméricas⁹⁰.

En esta tesis, se reporta por primera vez la síntesis de polímeros con grupos fenol mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos. Los polímeros obtenidos podrán ser estudiados en diversos campos de aplicación, por ejemplo, en membranas de separación de gases o como precursores para materiales más complejos.

3.3.3.1. Polímeros derivados de α -dicetonas alifáticas y α -dicetonas aromáticas.

Las reacciones de polimerización sobre 1,2-dicetonas lineales para el caso de **1,2-butanodiona (a)** con **bisfenol AF (N)** se llevó a cabo en baño hielo y adición inversa del compuesto carbonílico, bajo las condiciones de estudio fue posible obtener oligómeros con un fragmento xanteno. El espectro FT-IR del polímero **2aN** se muestra en la *fig. 3.51*.

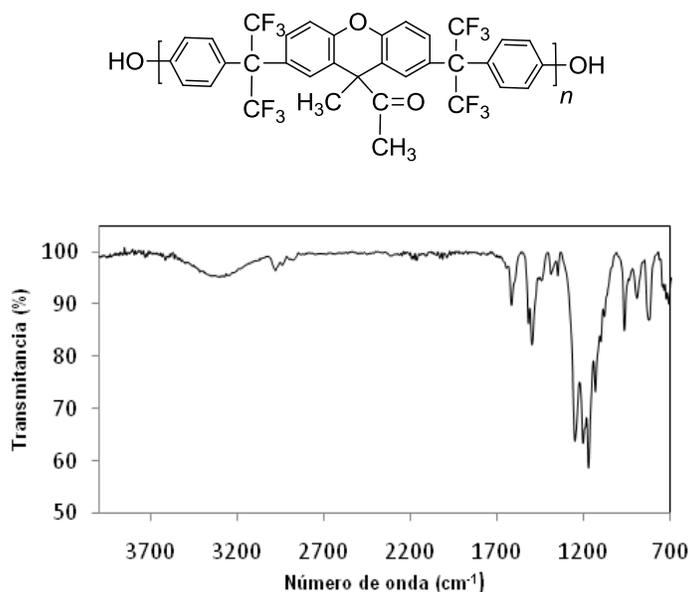


Fig. 3.51. Espectro FT-IR del polímero 2aL.

En el espectro FT-IR podemos observar a 1690 cm^{-1} la frecuencia correspondiente al grupo carbonilo, en 1150 cm^{-1} la frecuencia relacionada al

estiramiento C-O del éter y en 3500 cm^{-1} la banda del enlace O-H del los grupos terminales.

También se decidió hacer reaccionar una α -dicetona funcionalizada (**ácido α -bromopirúvico (g)**) con éste mismo bisfenol que ha resultado ser muy reactivo con otros sistemas aromáticos. Como resultado de este sistema de polimerización se obtuvieron oligómeros que se caracterizaron por FT-IR. La figura siguiente muestra el espectro FT-IR obtenido.

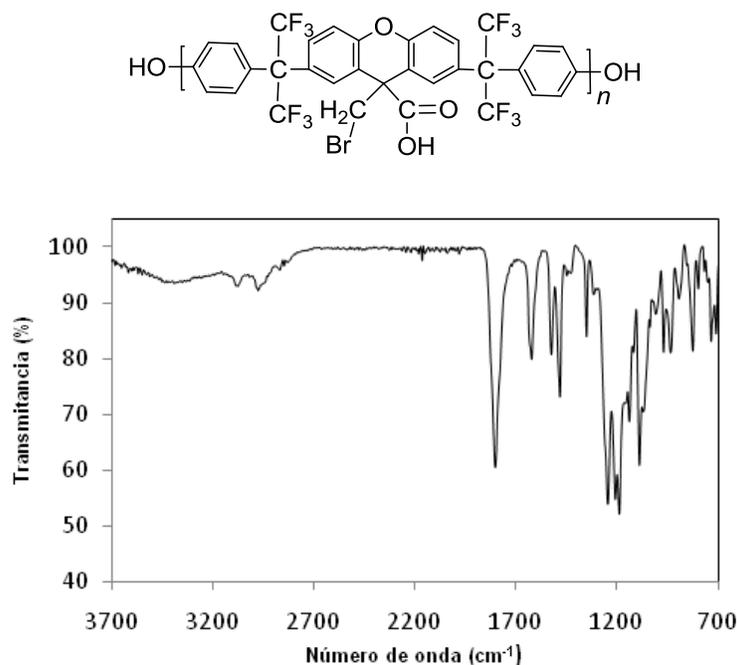


Fig. 3.52. Espectro FT-IR del polímero **2gL**.

Las bandas más características del espectro son en 1710 cm^{-1} la que concierne al grupo carbonilo del ácido, en 1200 cm^{-1} y en 3500 cm^{-1} la correspondiente a la vibración -OH del grupo ácido y de los grupos fenoles terminales.

Con la finalidad de obtener una fibra polimérica se hizo reaccionar una α -dicetona bromada, (**1,4-dibromo-2,3-butanodiona (f)**) que de los estudios que hemos realizado encontramos que es altamente reactivo en medio superácido. Las reacciones preliminares con bisfenol AF condujeron a la formación de geles casi de manera inmediata de adicionar ácido trifluorometanosulfónico, por lo que fue necesario probar otro monómero, el monómero elegido fue 4,4'-dihidroxibifenilo. Las reacciones con éste polímero condujón a la formación de una fibra café quebradiza. Esta fibra fue analizada por

FT-IR y pruebas de solubilidad; éste material resultó ser insoluble como DMF, THF, cloroformo, hexano, etc.

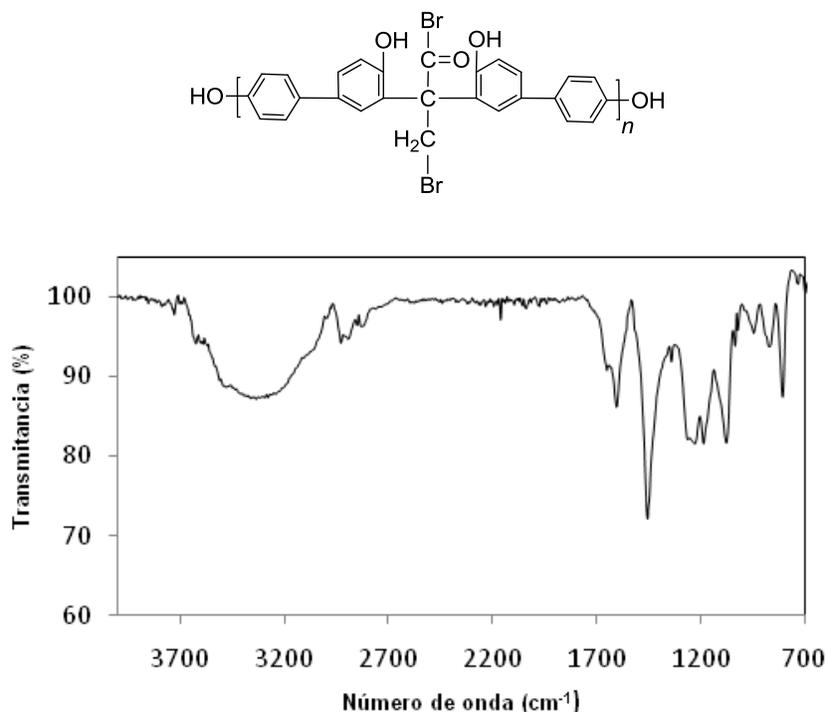


Fig. 3.53. Espectro FT-IR del polímero **2fM**.

Opuesto a lo que se esperaba, la caracterización por FT-IR nos mostró que tenemos una estructura abierta; es decir, los grupos -OH del 4,4'-dihidroxibifenilo no reaccionan para formar el ciclo de xanteno, lo anterior se deduce al encontrar a 1200 cm^{-1} una señal muy pronunciada y característica para la vibración de elongación C-O del grupo fenol, adicionalmente a la banda ancha de $3200\text{ a }3500\text{ cm}^{-1}$, adicionalmente encontramos en el espectro una señal muy aguda en 1500 cm^{-1} correspondiente al enlace C=C del grupo aromático.

También se realizó un estudio de la polimerización con **α -dicetonas aromáticas con bisfenoles**. Al igual que con α -dicetonas aromáticas se obtuvieron una serie de oligómeros. Todas las reacciones de este tipo, incluyendo la de α -dicetonas lineales se llevaron a cabo a temperatura ambiente y empleando como codisolvente nitrobenceno para ayudar en la solubilidad.

Las primeras reacciones exploratorias con α -dicetonas aromáticas se hicieron empleando solamente nitrobenceno y ácido triflico como catalizador. Si bien los resultados fueron alentadores porque se obtenía un polímero, su purificación de

estos no lo fue, debido a que el nitrobenzono, conjuntamente con nuestros polímeros formaron una mezcla miscible en distintos disolventes orgánicos, de tal manera que la única forma de recuperar un poco del material fue vertiendo la mezcla de reacción en una disolución metanol/agua o agua en algunos casos, obteniéndose una mezcla con dos fases, una acuosa y otra orgánica; esta última mezcla de nitrobenzono-polímero. Por decantación se retiró el agua del medio y se trató por distintos medios retirar el nitrobenzono excedente sin resultados notables. Es por ello, que se decidió probar otros disolventes para poder generar el material.

Se estudiaron distintos disolventes y distintas mezclas de ellos en el medio de polimerización, finalmente se encontró la mezcla ácido trifluoroacético-cloruro de metileno y muy pequeñas cantidades de nitrobenzono resultaba ser efectiva (ver sección experimental).

Los resultados obtenidos de la polimerización de **indandiona (I)** y **bisfenol AF (L)** fueron la obtención de oligómeros que se caracterizaron por FT-IR. El espectro de FT-IR se muestra en la *figura 3.54*. En los espectros podemos observar con una intensidad muy pequeña en 1710 cm^{-1} la banda que corresponde a la vibración C=O, en 3500 cm^{-1} la de -OH del fenol como grupo terminal.

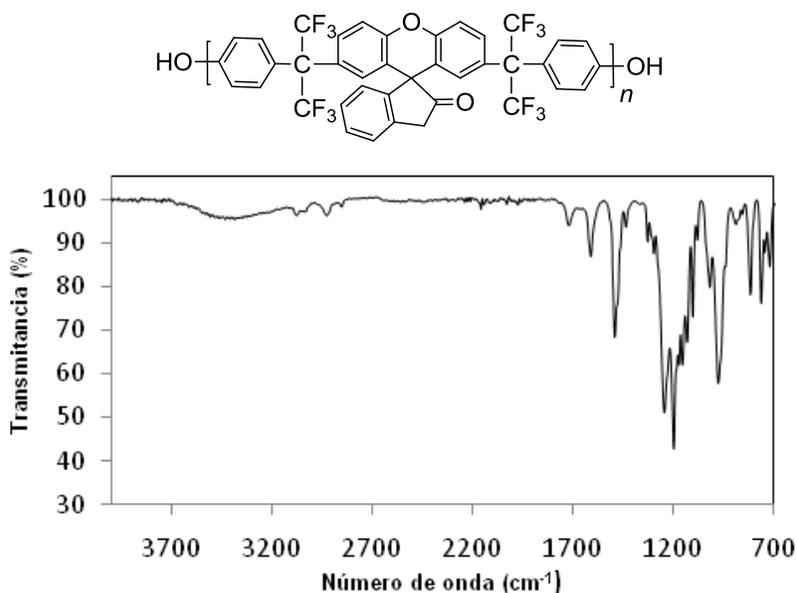


Fig. 3.54. Espectro FT-IR del polímero 2IL.

Así mismo, se hizo reaccionar **acenaftenoquinona (m)** con **bisfenol AF (L)** dando como resultado una fibra quebradiza. Al igual que los otros polímeros éstos también fueron caracterizados por FT-IR. Ésta caracterización mostró que tenemos estructuras cíclicas ya que en el espectro de FT-IR (*Fig. 3.55*) se

observa una banda característica de los sistemas $-C-O-C-$ en 1200 cm^{-1} ; también en el espectro observamos una banda muy pronunciada en 3500 cm^{-1} que deriva de las vibraciones $-OH$ de los grupos fenólicos y finalmente en 1710 cm^{-1} a la banda que corresponde a la vibración del grupo $C=O$ de la acenaftenoquinona.

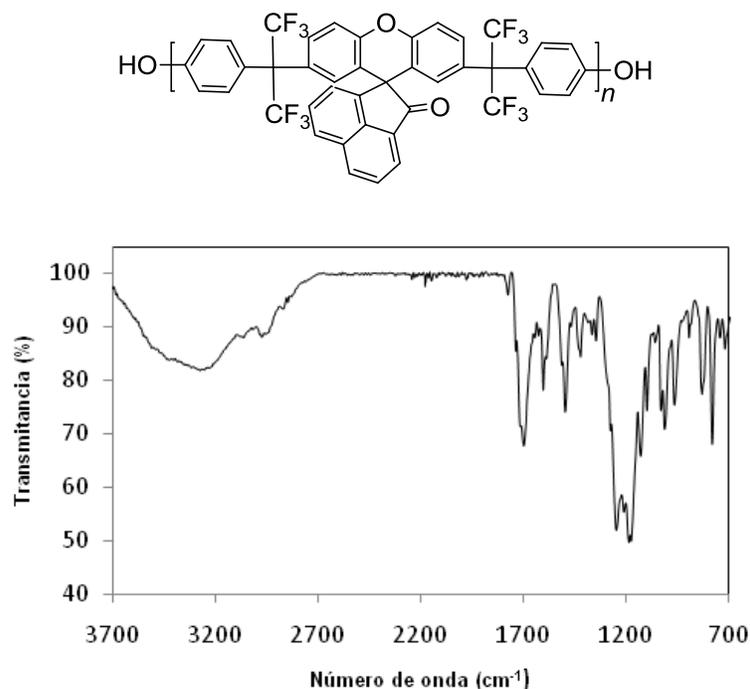


Fig. 3.55. Espectro FT-IR del polímero **2mL**.

También se hizo reaccionar a este misma 1,2-dicetona aromática con **4,4'-dihidroxibifenilo (M)** obteniéndose oligómeros, el espectro FT-IR adquirido se muestra en la figura 3.56. Es este espectro es menos notoria la banda correspondiente a la vibración $-OH$ de los grupos fenoles; sin embargo, la caracterización por ^1H RMN mostró la presencia de este grupo funcional.

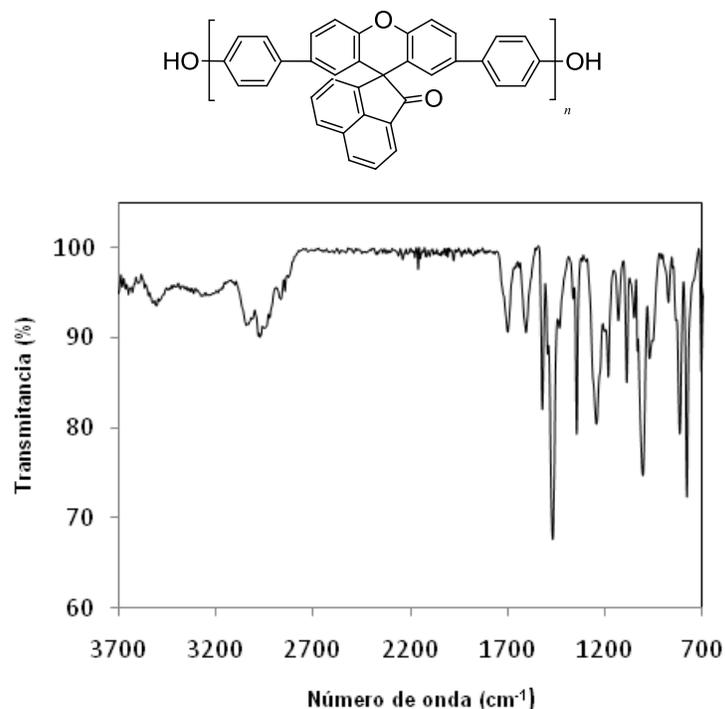


Fig. 3.56. Espectro FT-IR del polímero **2mM**.

Por último, se realizaron estudios de polimerización de acenaftenoquinona con un compuesto de bisfenol fluorado (**N**) y que además contenía en su estructura principal al grupo xanteno. Este bisfenol se sintetizó a partir de resorcinol siguiendo la metodología de Tao y colaboradores⁹¹. Las reacciones exploratorias con estos monómeros nos permitieron obtener una serie de geles en cuestión de minutos, dada la reactividad de este monómero. Variando condiciones de acidez y concentración fue posible obtener un polímero quebradizo. La caracterización por FT-IR mostró que este polímero contiene fragmentos fenólicos sin reaccionar; ya que se presenta una banda ancha en 3500 cm⁻¹.

Si bien la mayor parte de nuestro trabajo Doctoral se centró en la síntesis de polímeros con buenos valores de masa molecular, el hecho de obtener oligómeros en estas reacciones de polimerización con bisfenoles nos llevó a pensar en la siguiente hipótesis, que la polimerización entre estos dos monómeros ocurre; sin embargo, el polímero generado presenta baja solubilidad en el medio de reacción; por lo tanto, el sistema se comporta como heterogéneo lo que obstruye el crecimiento de cadena.

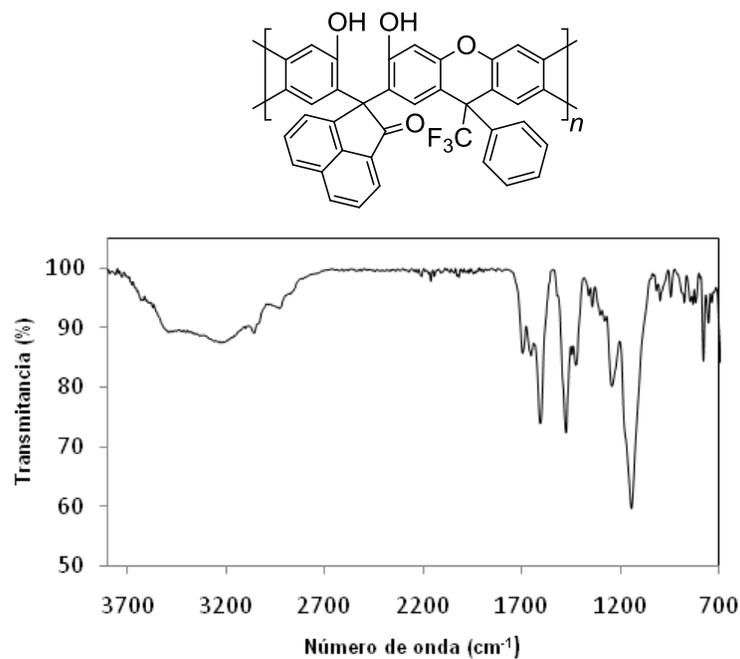


Fig. 4.57. Espectro FT-IR del polímero **2mN**.

Finalmente para concluir esta sección, se **sintetizaron una serie de oligómeros derivados de α -dicetonas lineales y aromáticas con bisfenoles. Algunos de estos oligómeros contienen en su estructura principal al fragmento xanteno**. Los oligómeros obtenidos pueden ser considerados como precursores para la generación de materiales más complejos que sirvan a diversas áreas de interés

CAPÍTULO 4

4. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS SINTETIZADOS.

Cuando se piensa en sintetizar un material, también de manera simultánea debe incluirse en el diseño, el potencial campo de aplicación. El análisis de las propiedades de los materiales generados resulta entonces de vital importancia para ello, porque de esto depende si es posible escalar ese material hacia algún campo de interés o rediseñar el mismo.

En éste capítulo se describirán los resultados obtenidos de la evaluación de las propiedades y aplicaciones de los polímeros sintetizados a partir de α -dicetonas con compuestos aromáticos catalizada por superácidos. El capítulo será dividido en varias secciones acorde a la propiedad analizada.

Desde el inicio de este proyecto Doctoral, el diseño de las estructuras se hizo conforme a una potencial aplicación, sin embargo; sorprendentemente para éste trabajo, encontramos propiedades no esperadas pero que nos resultan de gran interés debido al potencial aplicación que pueden tener en diversos campos, lo que abre una nueva línea de investigación en el área de síntesis e ingeniería de materiales. A continuación se describen los datos obtenidos.

4.1. Polímeros con propiedades ópticas.

4.1.1. Polímeros con propiedades fotoluminiscentes.

Los polímeros son ampliamente utilizados en aplicaciones electrónicas. En las últimas décadas se han hecho numerosos avances en la mejora y entendimiento de las propiedades físicas y químicas de los materiales a emplear en dispositivos optoelectrónicos; dentro de éstos materiales destacan los polímeros.

La caracterización óptica de polímeros como la absorción óptica, espectros de luminiscencia y el cálculo de eficiencias cuánticas son herramientas de vital importancia para examinar las propiedades ópticas de los polímeros.

De los polímeros que fueron sintetizados en este proyecto de tesis se eligieron aquellos polímeros que bajo luz ultravioleta presentan absorción y emisión de luz. Dentro de todas las estructuras sintetizadas, los polímeros que presentaron mejor respuesta fueron los polímeros derivados de aromáticos con grupo D-A-D; ésta

respuesta es característica para sistemas p-conjugados de éste tipo, como se mencionó en la sección de discusión de resultados.

Para un análisis más detallado de las estructuras y sus propiedades ópticas se midieron los espectros de absorción y fluorescencia de los monómeros y los polímeros derivados de ellos.

Los espectros de absorción de los monómeros y polímeros fueron tomados en NMP debido a que en éste disolvente los polímeros presentaban mejor solubilidad a temperatura ambiente. Como se mencionó en la sección experimental, los monómeros tipo D-A-D, isómeros entre ellos, fueron recristalizados en distintos disolventes, para cerciorarnos de que no hubiera cambiado alguna propiedad se tomaron los espectros de UV-vis, resultando ser completamente iguales como lo esperábamos (ver anexo C).

En la siguiente figura se presentan los espectros de absorbancia UV-vis de los monómeros polimerizados. En éstos espectros podemos observar que el monómero **M3** presenta tres picos de absorción, a 255 nm debido a la transición $n-\sigma^*$, un pico máximo de absorción a 300 nm correspondiente a la transición $\pi-\pi^*$ y otro alrededor de 450 nm correspondiente a una banda de transferencia de carga; esta última características para sistemas que contienen un donador de electrones y un aceptor de electrones⁹².

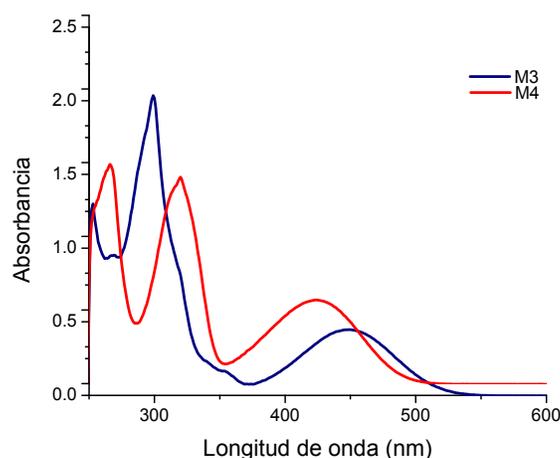


Fig. 4.1 Espectros de absorción de UV-vis de los monómeros aromáticos tipo D-A-D.

En lo que refiere al monómero **M4** también presenta 3 picos de absorción en 265 nm, 330 nm y a 430 nm, siendo las transiciones $n-\sigma^*$, $\pi-\pi^*$ y de transferencia de carga, respectivamente.

Los polímeros fueron analizados por UV-vis, los polímeros derivados de **M3** presentaron dos bandas máximas de absorción en 305 nm de las transiciones $\pi-\pi^*$ y a 450 nm la banda correspondiente a la transferencia de carga. Para los derivados de **M4** tres bandas máximas de absorción, a 270 nm la correspondiente $n-\sigma^*$, a 330 nm de la transición $\pi-\pi^*$ y a 440 nm la banda correspondiente a la transferencia de carga. Los espectros se muestran en el anexo C.

Además se observó que estos **polímeros** en disolución en distintos disolventes **presentan solvatocromía**, esto nos resulta útil si se piensa en una potencial aplicación, por ejemplo, sensores⁹³.



Fig. 4.2. Efecto solvatocrómico del polímero del 2mM3 a la izquierda en TCE, en el centro en NMP y a la derecha con Cloroformo.

Por otro lado, los efectos que involucran la absorción de luz y su posterior emisión son considerados dentro de los procesos de luminiscencia. En años recientes, los **polímeros con propiedades luminiscentes** se han convertido en **materiales de gran importancia** por sus **aplicaciones en** diversos campos; **sondas fluorescentes, polímeros inteligentes, quimiosensores, termómetros moleculares**⁹⁴, por citar algunos ejemplos.

Debido a que se observó esta propiedad luminiscente en nuestros polímeros derivados de monómeros aromáticos tipo D-A-D, se realizaron estudios de fotoluminiscencia sobre los monómeros y polímeros obtenidos.

Los análisis de fotoluminiscencia sobre los monómeros se realizaron en distintos disolventes, a temperatura ambiente, empleando una longitud de onda de 510 nm, la *figura 4.3* muestra los espectros adquiridos.

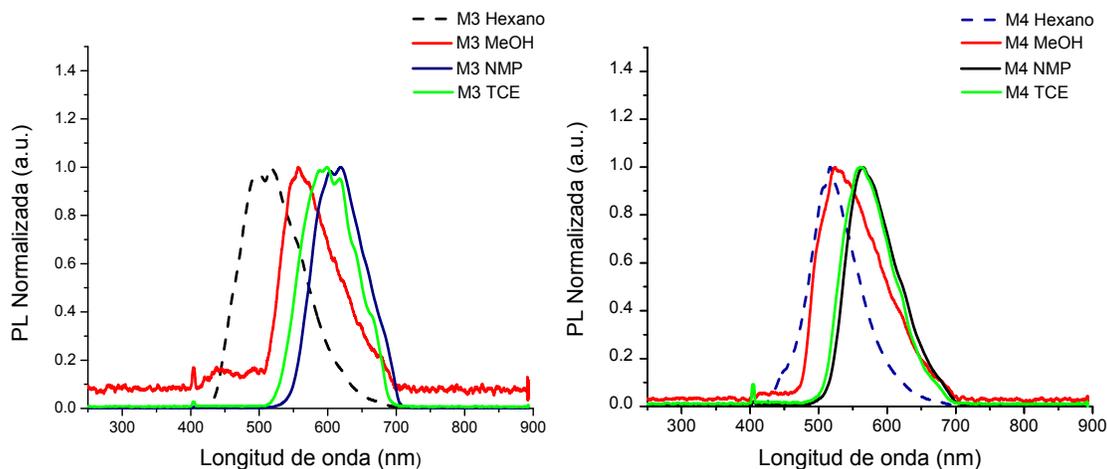


Fig. 4.3. Espectros normalizados de fotoluminiscencia de los monómeros tipo D-A-D.

Los espectros de fotoluminiscencia muestran a distintos disolventes un desplazamiento batocrómico en N-metilpirrolidona y tetracloroetano (disolventes polares apróticos) con respecto al hexano, un disolvente no polar, para ambos monómeros.

Una razón del por qué se sintetizaron polímeros con este tipo de monómeros; es también, que resulta más fácil manipular un material polimérico que un material en forma de polvo, si se piensa en la potencial aplicación de alguno de ellos hacia algún dispositivo; es por esta razón que también se llevó a cabo análisis de fotoluminiscencia de los polímeros generados. Las mediciones de fotoluminiscencia se llevaron a cabo en NMP debido a que los polímeros presentan muy buena solubilidad en este disolvente y por disponibilidad del mismo. La *figura 4.4* muestra los espectros adquiridos.

Los espectros de fotoluminiscencia de los polímeros derivados de estos monómeros mostraron un máximo de emisión en el naranja para **M3** y hacia el amarillo para **M4**; resultando tener longitudes de emisión muy similares a sus correspondientes monómeros; lo cual nos indicaba que dentro de la cadena polimérica la fracción de compuesto carbonílico prácticamente no contribuye ni altera el carácter de la fracción D-A-D del monómero, esto se debe principalmente a que las unidades repetitivas D-A-D se encuentran separadas por un carbono cuaternario.

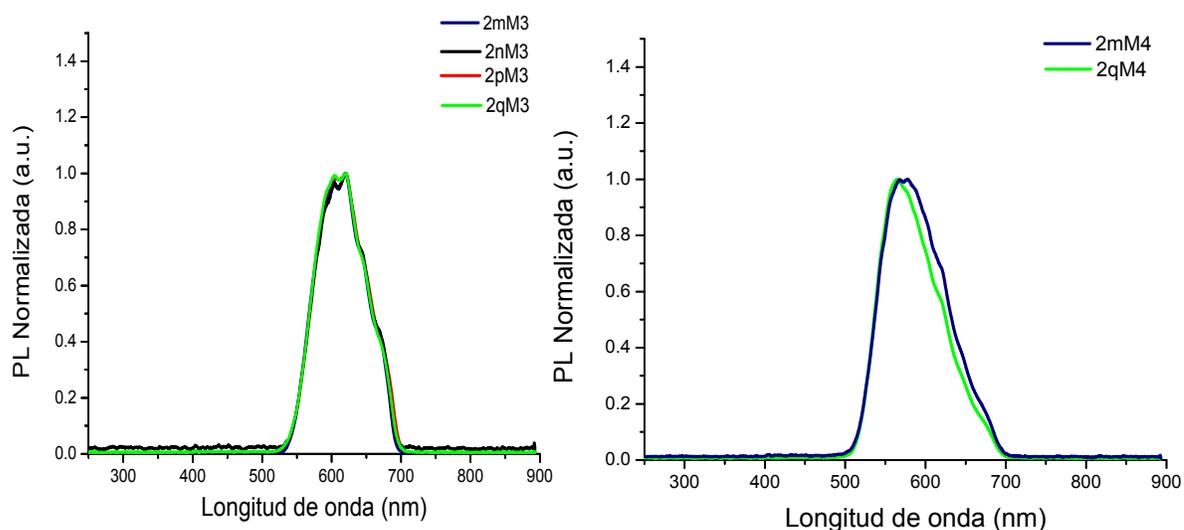


Fig. 4.4. Espectros normalizados de fotoluminiscencia de los polímeros derivados de M3 y M4.

Otro proceso asociado a la fotoluminiscencia es el **rendimiento cuántico**. El rendimiento cuántico de fluorescencia puede definirse como la relación del número de moléculas que emiten con respecto al número total de moléculas excitadas. Esta relación va de valores de 0 a 1, siendo la unidad el máximo valor de fluorescencia y el valor de 0 para moléculas que no fluorescen.

$$\phi = \frac{\text{Número de fotones emitidos}}{\text{Número de fotones absorbidos.}}$$

Ecuación 4.1. Cálculo de eficiencia cuántica de fluorescencia.

En la literatura existen diversos materiales orgánicos de bajo peso molecular que presentan valores de eficiencia cercanos a 1; como por ejemplo, aquellos derivados de la familia de las rodaminas⁹⁵ y de fluoresceinas⁹⁶ que se han empleado como pigmentos o en estudios de propiedades fotofísicas. Materiales poliméricos generados a partir de éstos compuestos en algunos casos han resultado ser costosos debido al empleo de metales y diversos pasos de reacción, en otros casos es necesario tener materiales compositos para prolongar la estabilidad del material⁹⁷ y en otras ocasiones en aras de mejorar el material ocurre lo opuesto⁹⁸.

Como parte de la caracterización se decidió medir la eficiencia cuántica de nuestros monómeros y polímeros. Los datos obtenidos mostraron que **nuestros materiales presentan altos valores de eficiencia**; algunos de ellos con **valores**

cercanos a 1, las mediciones se hicieron en NMP y THF debido a que los polímeros mostraron en ese disolvente mejor solubilidad. En la *tabla 4.1* se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.1. Eficiencias cuánticas calculadas en NMP y THF.

<i>Molécula</i>	ϕ (NMP)	<i>Molécula</i>	ϕ (THF)
M4	0.85	2mM3	1.0
2mM4	0.86	2qM3	1.0
2qM4	0.59	2nM3	1.0
		2pM3	1.0
		2qM4	0.86

Por otro lado, en la última década ha habido un incremento significativo en lo que respecta a investigación en procesos biológicos. Las herramientas ópticas empleadas para este rubro han sido esenciales para poder lograr este gran avance; entre ellas se encuentran técnicas que involucran fluorescencia (microscopia de fluorescencia, cirugía guiada por fluorescencia, sondas fluorescentes, etc.) debido principalmente que resultan ser muy eficientes, con un valor alto de relación señal/ruido, excelente relación espacio-tiempo, y sobre todo resultan ser técnicas no invasivas⁹⁹. De los materiales más recurrentes para ser empleados como marcadores biológicos fluorescentes se encuentran metales nobles y compuestos fluorescentes, principalmente¹⁰⁰.

Si bien uno de los requisitos indispensables para poder tener un biomarcador fluorescente es precisamente tener buenas propiedades fotoluminiscentes, también la forma de administrar, conservar, y la biocompatibilidad del material, entre otros requisitos suelen ser de vital importancia. Los recientes avances en nanociencia han hecho posible que día a día se vean integrados materiales poco usuales que quizá en un inicio no se hubiesen pensado hacía esta área; numerosos ejemplos de nanopartículas fluorescentes en la literatura lo afirman¹⁰¹; entre estos reportes figuran las nanopartículas poliméricas fluorescentes.

Las nanopartículas poliméricas fluorescentes tienen una prometedora manera de amplificar la fluorescencia de pigmentos¹⁰², he ahí un atractivo más. Hasta la elaboración de esta tesis, la mayor parte de la literatura sobre nanopartículas orgánicas fluorescentes sigue siendo escasa, mayoritariamente predominan reportes de polímeros usados como matrices para retener diversos pigmentos.

Conociendo que **nuestros polímeros** presentan buenas propiedades fotoluminiscentes y alta eficiencia cuántica de fluorescencia se pensó que podrían tener **potencial aplicación**; por ejemplo, en el área de la **bioimagen**.

Para realizar estudios se **sintetizaron nanopartículas** de nuestros polímeros **por dos rutas: por reprecipitación** y por **microemulsión**. Para ambos casos se estudiaron las propiedades ópticas a ésta escala.

Primero se eligió realizar nanopartículas por reprecipitación debido a que es una ruta fácil y accesible de obtener nanopartículas orgánicas. Se realizaron pruebas con 3 polímeros **2mM3**, **2qM3** y **2gA**; este último aunque no contiene este tipo de monómeros D-A-D presenta propiedades ópticas interesantes que serán discutidas más adelante.

Por el **método de precipitación** las **nanopartículas** formadas resultaron ser **amorfas**. Las micrografías de SEM de las nanopartículas formadas de **2qM3** mostraron que no son homogéneas y forman aglomerados, no siendo así para el caso de **2gA**, lográndose observar nanopartículas amorfas pero dispersas. En el caso de nanopartículas formadas de **2mM** no fue posible obtener micrografías por SEM, debido a que la muestra se sublimó bajo las condiciones de estudio. La figura siguiente muestra las micrografías mencionadas.

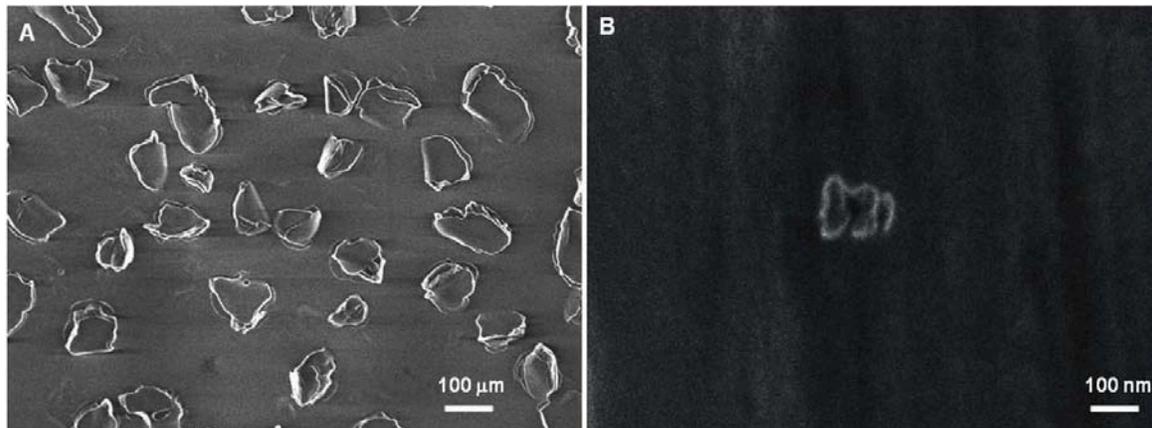


Fig. 4.5. Micrografías SEM de nanopartículas formadas por el método de reprecipitación: a) **2gA** y b) **2qM3**.

Para aumentar la estabilidad de los polímeros y así mismo obtener nanopartículas más homogéneas se decidió hacer **nanopartículas** de polímeros pero **encapsuladas en Silicio**; para ello se empleó el método de reprecipitación. Las pruebas se hicieron en dos polímeros el polímero **2qM3**, **2pM3**, **2mM3**, **2nM3** y **2qM4** los resultados fueron exitosos, **lográndose obtener nanopartículas esféricas y homogéneas para 2qM3 y 2qM4**; para el resto de los polímeros no

fue posible observarlas por microscopía SEM claramente debido al efecto de carga. La *figura 4.6* muestra las micrografías de este tipo de nanopartículas.

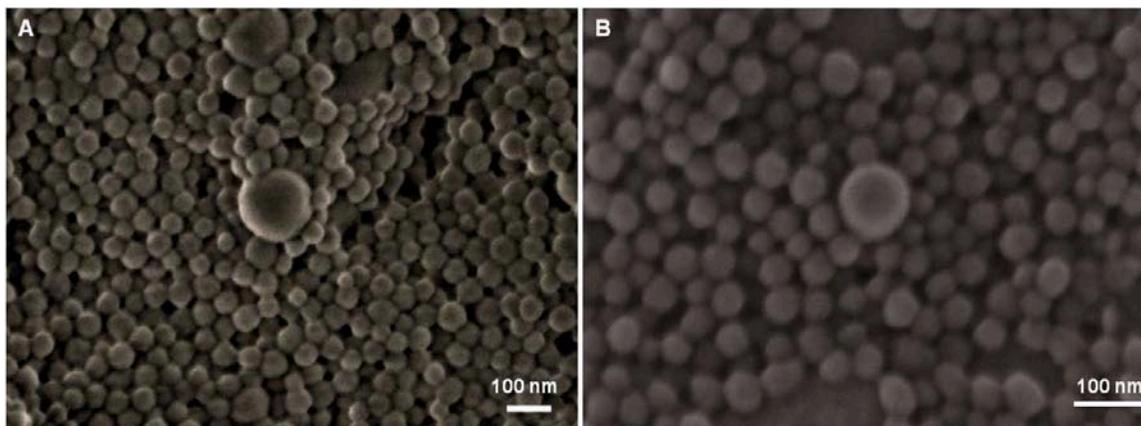


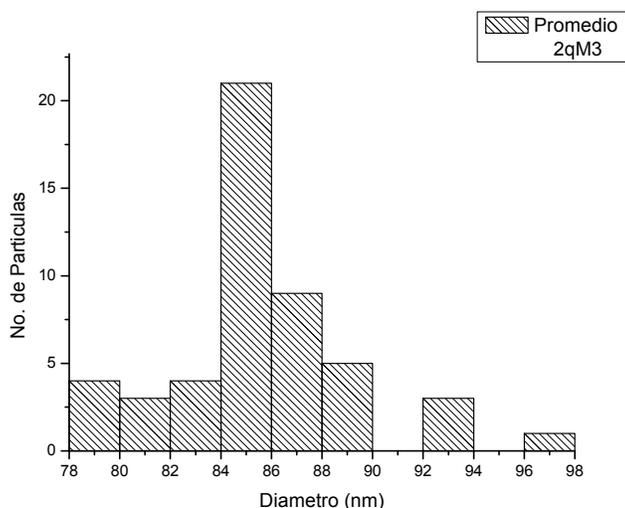
Fig. 4.6. Micrografías SEM de las nanopartículas encapsuladas en silicio de a) 2qM3 y b) 2qM4.

Para las nanopartículas formadas por microemulsión se determinó la dispersión a partir de las imágenes de SEM. Para el procesamiento de imágenes se usó el programa ImageJ, contando 50 nanopartículas, los gráficos de dispersión a partir de las micrografías se realizaron en el programa Origin y se muestran en la *figura 4.7*.

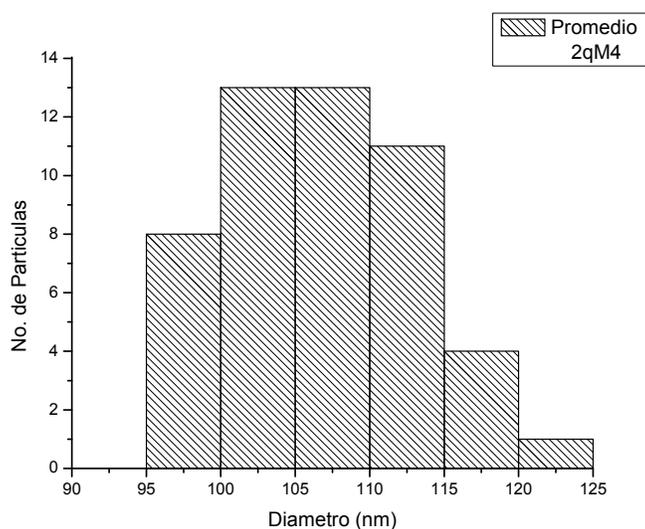
Los datos obtenidos permitieron calcular el tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas; los datos se muestran en la *tabla 4.2*. Las **nanopartículas poliméricas son del orden de 80 a 100 nm** para ambos casos.

Tabla 4.2. Diámetro y desviación estándar de las nanopartículas poliméricas encapsuladas en Silicio.

Polímero	Diámetro promedio (nm)	Desviación estándar
2qM3	85.05	3.56
2qM4	106.88	6.03



Gráfica 4.1. Dispersión de nanopartículas encapsuladas en Silicio del polímero 2qM3.



Gráfica 4.2. Dispersión de nanopartículas encapsuladas en Silicio del polímero 2qM4.

Nuevamente se volvieron a realizar mediciones de fluorescencia sobre las nanopartículas; sin embargo, la **eficiencia disminuyó dramáticamente**; esto puede deberse a dos razones, la primera, que durante el proceso de formación de nanopartículas nuestros polímeros pudieran interactuar con algunos de los reactantes desactivando la fluorescencia y la segunda, por el tamaño de las nanopartículas. En la literatura se reporta que la desactivación de fluorescencia está asociada al tamaño de las nanopartículas, debido principalmente a que este proceso se relaciona directamente con la superficie de la nanopartícula¹⁰³. En cualquiera de los dos casos estos son excelentes temas de estudio.

En conclusión, los polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas y aromáticos tipo D-A-D presentan buenas propiedades fotoluminiscentes; así mismo, se lograron sintetizar de manera exitosa nanopartículas de algunos de estos polímeros siendo un método eficiente y directo para formar nanomateriales.

4.1.2. Polímeros con emisión de luz blanca.

Los dispositivos emisores de luz blanca basados en moléculas pequeñas o polímeros han captado mucha atención recientemente debido a su potencial aplicación en diversos campos^{104,105}.

Para poder obtener **emisión de luz blanca**, generalmente se realizan **mezclas de tres colores primarios**, rojo, verde o azul, o dos colores complementarios, por lo cual en ocasiones resulta usual la fabricación de dispositivos **evaporando diversas capas de compuestos** que emitan en estos colores¹⁰⁶ o en otros casos se involucran sistemas muy elaborados que incluyen el uso de **complejos metálicos**¹⁰⁶ para poder obtener esta emisión; en la *figura 4.9* se muestra, a manera de ejemplo, la complejidad de algunas estructuras que han resultado presentar ésta emisión¹⁰⁷.

Durante la inspección de polímeros que presentaran propiedades fotoluminiscentes, sorpresivamente encontramos que uno de los polímeros sintetizados **presenta emisión de luz blanca, el polímero 2gA**.

El resultado anterior nos resultó por demás interesante, debido principalmente a lo encontrado en la literatura, compuestos bastante elaborados que requieren de varios pasos de síntesis y en nuestro caso es un método de un solo paso, 10 minutos de reacción, a temperatura ambiente, libre de metales y con rendimientos superiores al 90%.

Los análisis de fotoluminiscencia mostraron que efectivamente, este material presenta la propiedad de emitir luz blanca. La *fig. 4.10* muestra los resultados obtenidos de ésta medición.

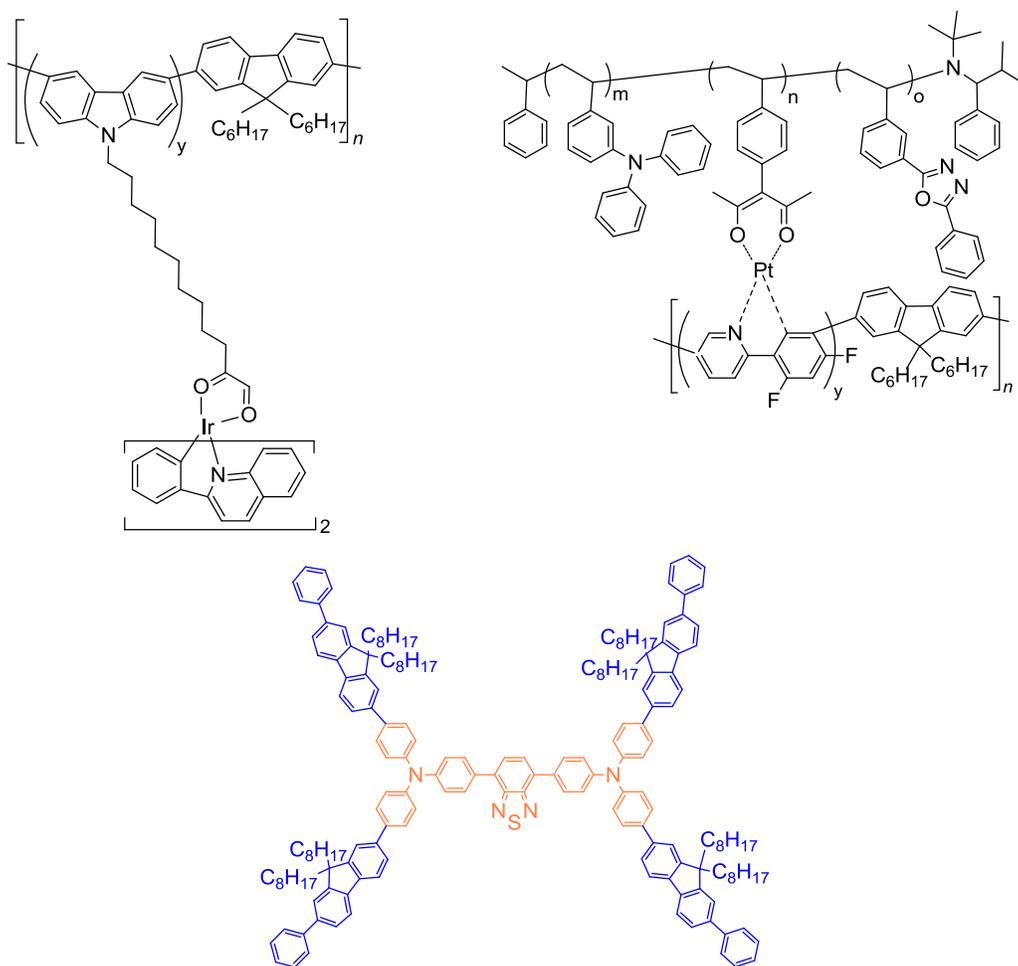


Fig. 4.9 Ejemplos de materiales orgánicos emisores de luz blanca reportados en la literatura.

El espectro de fotoluminiscencia mostró que la emisión de luz blanca disminuye cuando se trabaja el polímero en disolución, pero en estado sólido es cuando se presenta esta emisión, lo que nos conduce a pensar en diversas maneras de trabajar el polímero en estado sólido para conservar la emisión de luz blanca.

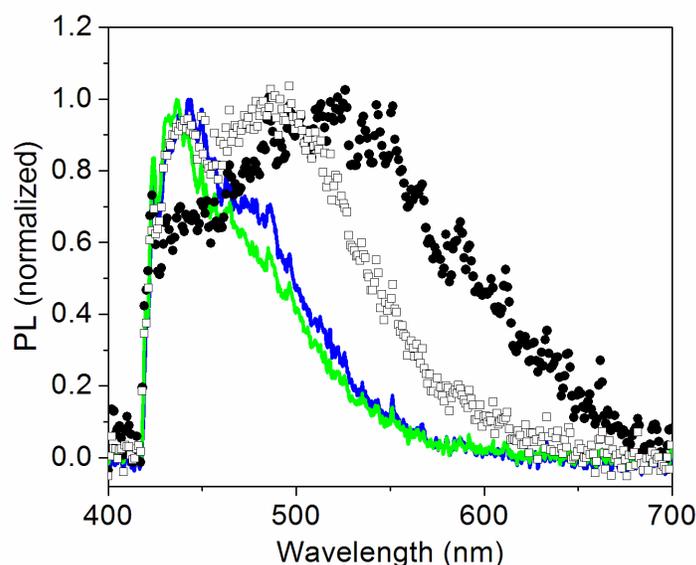


Fig. 4.10. Espectro de fotoluminiscencia del polímero 2gA en disolución de THF a baja concentración (3 % m/V) (línea verde), a alta concentración (10 % m/V) (línea azul), a alta concentración después de 3 días (cuadros blancos) y polímero sólido (círculos negros).

Con lo anterior, podemos decir que, **por primera vez se logró la síntesis mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos, con rendimientos superiores al 90 % y 10 min de reacción de un polímero capaz de emitir luz blanca en estado sólido.**

4.1.3. Formación de nanofibras.

Con los avances tecnológicos actuales y la tendencia a crear dispositivos cada vez más pequeños, los componentes que los constituyen también siguen esa tendencia a ser dispositivos nanoelectrónicos y ópticos como fuentes de luz.

La creación de nanofibras ha sido un proceso alternativo en la creación de nanomateriales, en particular nanofibras de polímeros debido a la fácil procesabilidad de éstos. Las nanofibras poliméricas tienen aplicaciones en cosméticos, ingeniería de tejidos, medios de filtración, en ropa de protección militar, nanosensores y diversas aplicaciones industriales¹⁰⁸; porque sus dimensiones le permiten tener una gran área superficial entre muchas otras propiedades.

Uno de los métodos para la creación de nanofibras es la técnica de electrohilado; esta técnica tiene sus inicios en 1897 a partir de las observaciones de Rayleigh.

Esta técnica permite obtener fibras por medio de un estiramiento coaxial, a través de un campo eléctrico, de una disolución viscosoelástica; donde el disolvente se evapora antes de que las nanofibras sean depositadas en un sustrato ¹⁰⁹(fig. 4.11).

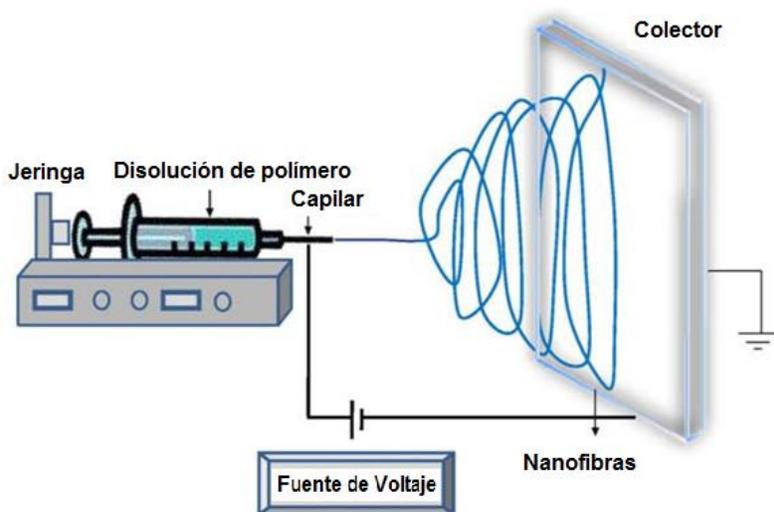


Fig.4.10. Preparación de nanofibras por electrohilado.

Como se discutió en el apartado anterior sobre polímeros que tienen propiedades ópticas, entre ellos un polímero que puede emitir luz blanca en estado sólido, se pensó en diversas maneras de poder trabajar este polímero a esas condiciones y de ser posible mejorar esa propiedad.

En la literatura se reporta que es posible tener un ordenamiento y orientación molecular de cadenas poliméricas a lo largo de una nanofibra; además, de que a este orden de magnitud existen otras nuevas propiedades como estabilidad, resistencia química y mecánica que en ocasiones el material no las presentaba en bulto ¹¹⁰. Aunado a lo anterior, recientemente se ha reportado que la alineación de cadenas polimérica ha resultado ser muy efectivo para mejorar la amplificación de la luz de emisión y la polarización de la luz emitida ^{111,112}.

En esta dirección, nuestra investigación se dirigió hacia la **generación de nanofibras** a partir **del polímero 2gA** con la finalidad de estudiar y conocer si mejoraban las propiedades de emisión. Las nanofibras generadas **fueron depositadas al azar y con orientación preferencial**, la figura 4.11 se muestran las micrografías de SEM de las nanofibras obtenidas.

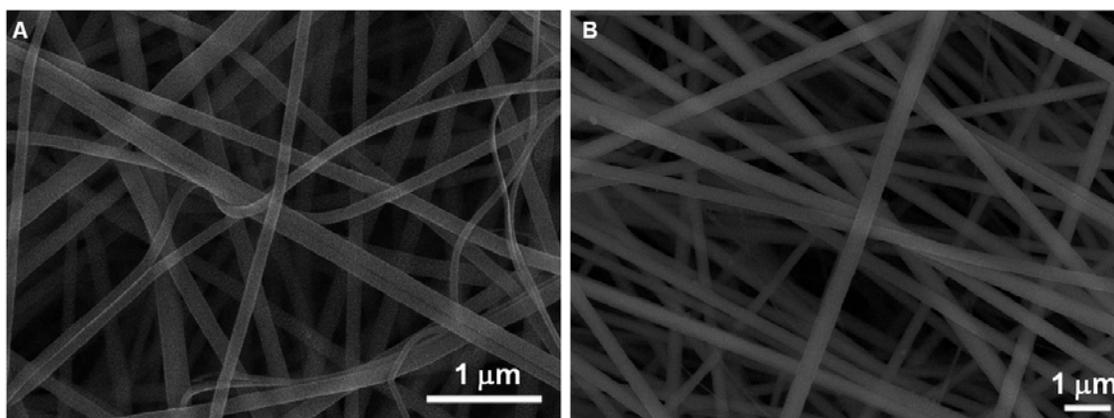


Fig. 4.11. Nanofibras obtenidas del polímero 2gA depositadas a) al azar y b) con orientación preferencial.

La generación de nanofibras con orientación preferencial fue posible gracias a que el sustrato fue puesto en un dispositivo (motor) que giraba a cientos de revoluciones por minuto, permitiendo que la fibra adoptara una sola dirección (ver sección experimental).

Estudios recientes han demostrado que las propiedades fotoluminiscentes son diferentes cuando las nanofibras están alineadas en un solo eje que cuando no lo están¹¹³; nosotros decidimos estudiar parcialmente este fenómeno mediante espectroscopía UV-visible, los espectros obtenidos son mostrados en la *figura 4.12*.

Los espectros de Uv-visible se tomaron para muestras de polímero sólido; es decir, sin ningún tratamiento y de nanofibras depositadas al azar y con orientación preferencial. Se tomaron espectros de UV-vis en dos direcciones de las nanofibras con orientación preferencial, un espectro se adquirió en dirección paralela al eje de orientación de la nanofibra y otro en perpendicular a este eje. Como se puede observar en la *figura 4.12*, los espectros de absorbancia son diferentes, el polímero solo tiene una absorción máxima alrededor de 375 nm correspondiente a las transiciones $n-\pi^*$ y para las nanofibras el pico máximo de absorbancia se recorre hacia los 240 nm (transiciones $\pi-\pi^*$) para el caso de las mediciones de nanofibras depositadas al azar y en dirección paralela al eje de la nanofibra. En el caso de las mediciones de UV-visible en dirección perpendicular al eje de la nanofibras observamos que el máximo de absorción se ve mucho más desplazado hacia la izquierda teniendo un máximo de absorción a 260 nm que también corresponden a las transiciones $\pi-\pi^*$. El desplazamiento de estas bandas nos conduce a pensar que existe un acomodo de las cadenas poliméricas como no los menciona en la literatura que hace que se ve reflejadas en los espectros de UV-visible.

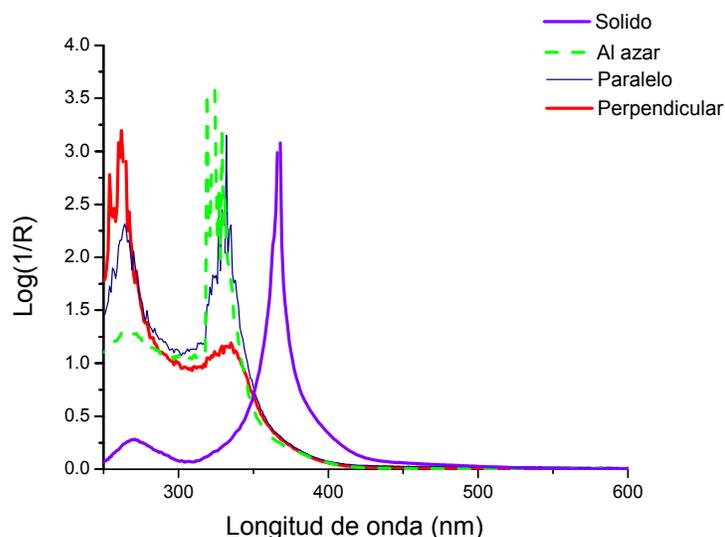


Fig. 4.12. Espectro UV-visible del polímero 2gA y de las nanofibras obtenidas.

En resumen, **fue posible generar nanofibras a partir del polímero 2gA que tiene la propiedad de emitir luz blanca**. Las nanofibras generadas se obtuvieron al azar y con orientación preferencial, los espectros de UV-visible mostraron desplazamientos de los picos máximos de absorción, lo que indica que probablemente haya un arreglo de las cadenas poliméricas en la fibra, estudios más detallados podrán confirmar lo anterior; así como, si existe una modificación de sus propiedades ópticas.

4.2. Formación de nanopartículas Au.

El campo de la nanotecnología se ha incrementado la atención durante los últimos 20 años, numerosos reportes en distintas revistas especializadas; así como, el inicio de la consideración y aplicación de esta tecnología en la industria, principalmente en farmacia y electrónica, han hecho que exista un despunte de un esfuerzo generalizado para contribuir en esta área.

En este tema, las nanopartículas metálicas han tomado gran interés por su aplicación en distintos campos; debido principalmente, a que a esta escala de magnitud las propiedades del mismo metal comparado con las propiedades de bulto resultan ser muy diferentes, atractivas y en cierto punto inesperadas.

En la literatura se reportan diversos métodos para obtener nanopartículas metálicas, dentro de ellas destacan dos vías: métodos físicos y químicos. Dentro los métodos físicos destacan: la fotoquímica, sonoquímica, radiolisis y termólisis, mientras que en los métodos químicos se basan principalmente en la reducción de

sales metálicas¹¹⁴. Sí bien estos métodos han funcionado muy bien para ciertas aplicaciones, la estabilización de las nanopartículas, la purificación, la eficiencia y facilidad con la que se lleven a cabo estas metodologías motiva a buscar nuevas rutas de obtención.

Dentro de los diversos estudios de nanopartículas metálicas destacan las conformadas por oro (Au). Las **nanopartículas de Au, tienen propiedades ópticas, electrónicas, terapéuticas, y catalíticas**, entre otras¹¹⁵. La generación de nanopartículas generalmente se lleva a cabo mediante la reducción de sales de Au en la presencia de agentes estabilizantes como ligantes, surfactantes o recubrimientos que posteriormente son difíciles de remover.

Otro de los métodos para estabilizar nanopartículas de Au es retenerlas sobre un soporte para poder ser aplicadas en algún dispositivo. Dentro de estos dispositivos figuran los soportes poliméricos debido a su fácil procesabilidad y flexibilidad para distintas aplicaciones. Generalmente para poder obtener este tipo de materiales llamados “compositos”, suele doparse al polímero con nanopartículas del metal¹¹⁶ o por modificación superficial agregando grupos que puedan estabilizar la nanopartícula una vez formada^{117,118}.

En la sección anterior, se mencionó que en el desarrollo de este trabajo de investigación se fabricaron nanofibras poliméricas (polímero **2gA**) con la finalidad de estudiar si es posible incrementar la emisión de luz blanca de este material.

Como parte de proceso de caracterización de las nanofibras fue indispensable que fueran observadas por microscopia electrónica de barrido (SEM). Los materiales orgánicos generalmente son difíciles de ser observados bajo esta técnica debido a la alta energía del haz del microscopio que hace que las superficies orgánicas se vuelven inestables por la carga y en algunos casos sufren deterioros. Para facilitar que las muestras puedan ser observadas por SEM, generalmente, durante la preparación, éste tipo de materiales suelen recubrirse con carbono amorfo o algún metal que la ayuda a hacer la superficie más conductora y así evitar los problemas antes mencionados. Nosotros realizamos este mismo proceso para la caracterización de las nanofibras, y después de cierto tiempo (2 semanas) un cambio de coloración de la muestra (de blanco a rosa) captó nuestra atención y al estudiarse por SEM sorpresivamente observamos la **formación de nanopartículas de Au sobre el polímero 2gA** (fig. 4.13); esto abrió la pauta para generar una **nueva línea de investigación en el campo de la nanotecnología**.

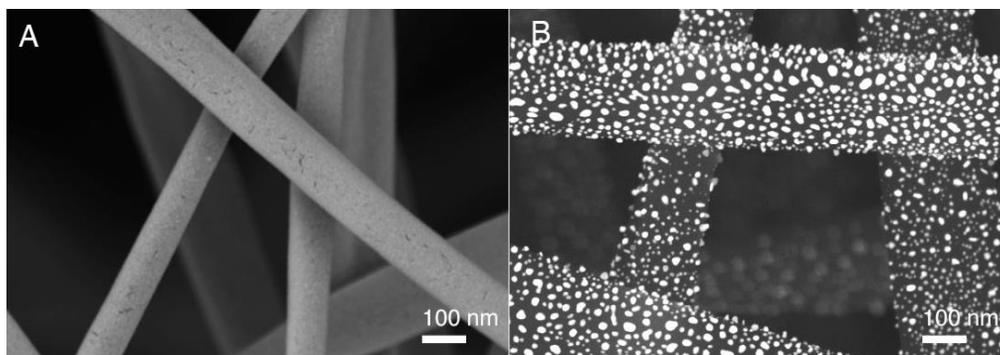


Fig. 4.13. Micrografías SEM de nanofibras obtenidas por electrohilado a) inmediatamente después de la fabricación de nanofibras recubiertas con Au y b) nanofibras con nanopartículas de Au.

Experimentos subsecuentes demostraron que este fenómeno es reproducible. Con estudios más detallados, controlando la tasa de deposición de Au, se estableció los límites inferior y superior para que este fenómeno siguiera ocurriendo, siendo los límites 1nm y 10 nm la tasa de descomposición de éste metal, respectivamente. La *fig. 4.14* muestra las micrografías de las nanofibras con depósitos de Au de 1, 3, 5 y 10 nm. Se realizaron estudios de estabilidad de estas nanopartículas de Au en la superficie a temperatura ambiente durante varios días y se observó que el tamaño de la nanopartícula se incrementa con el tiempo después de la deposición, estos datos también se muestran en la *fig. 4.14*.

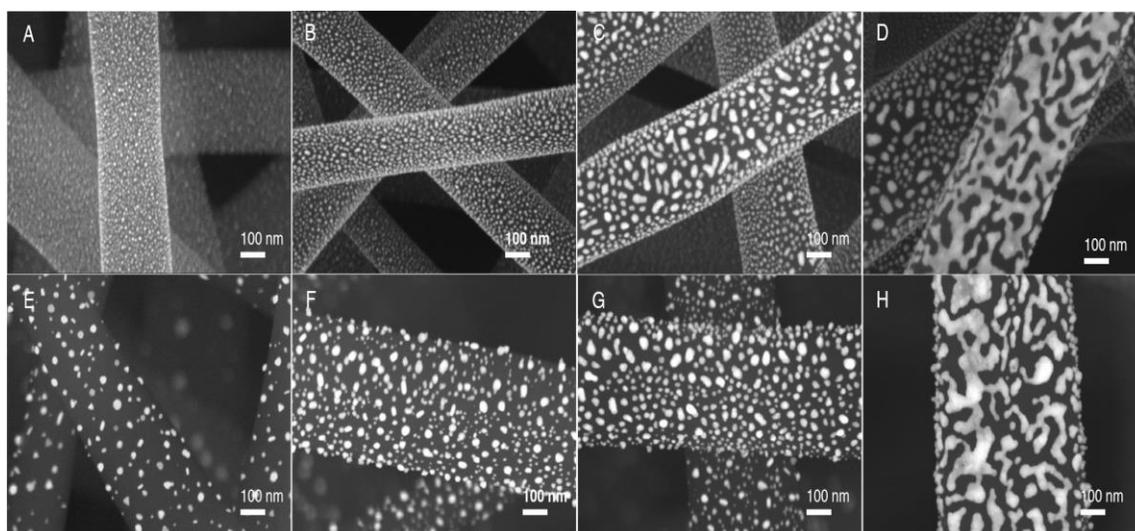


Fig. 4.14. Micrografías SEM de nanopartículas de Au en la superficie de nanofibras del polímero 2gA (a-d) a 12 días y (e-h) a 26 días después de la deposición de Au. El espesor de la deposición para (a-d) y (e-h) fue 1, 3, 5,10 nm y 1, 3, 5,10 nm, respectivamente.

El análisis del tamaño de las nanopartículas se hizo con el programa de ImageJ a partir de las micrografías de SEM para las distintas tasas de deposición, la *tabla 4.3* muestra los resultados de éstas mediciones.

Tabla 4.3. Tamaño de nanopartículas de Au en función del tiempo y tasa de deposición.

Espesor de la película de Au (nm)	Tamaño promedio de la nanopartícula (nm)	
	12 days	26 days
	1	8.5 ± 1.4
3	13.8 ± 3.0	28.5 ± 9.2
5	25.8 ± 6.4	49.4 ± 13.7

En la *tabla 4.3* nos muestra con datos numéricos, como ya se mencionó con anterioridad, **el tamaño de las nanopartículas de Au ésta en función de la tasa de depósito y tiempo.**

Estudios de microscopía de transmisión (TEM) y microscopía de transmisión de campo oscuro (STEM) mostraron que las **nanopartículas** que originalmente fueron observadas por SEM como puntos, son una **serie de agregados de pequeñas partículas de Au con forma regular** (Fig. 4.15).

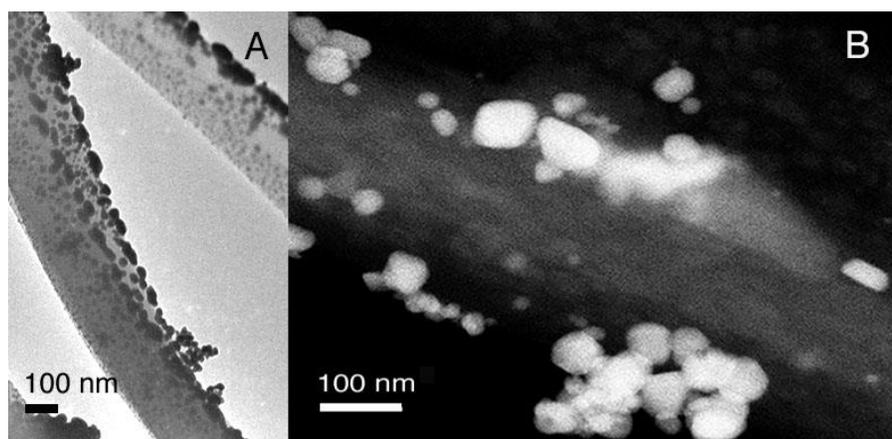


Fig. 4.15. Micrografías a) TEM y b) STEM campo oscuro nanopartículas de Au sobre nanofibras.

Las nanopartículas de metales nobles y sus colores brillantes se deben a la absorción de **resonancia del plasmón de superficie**. El plasmón de superficie es un fenómeno que involucra la interacción de la luz y los electrones libres de la superficie de las nanopartículas metálicas. Esto se presenta cuando la longitud de onda de la luz es mucho más grande que el tamaño de la nanopartícula, causando una polarización de la densidad electrónica de la superficie de ésta y una oscilación constante en resonancia con la frecuencia de la onda de luz¹¹⁹. El plasmón de superficie tiene gran importancia por sus distintas aplicaciones, una de ellas será descrita más adelante.

Sí bien las micrografías nos habían demostrado que la formación de nanopartículas, resultaba de un proceso lento, de la migración y acomodo de los átomos, era indispensable conocer cuándo se inicia el proceso de formación. Durante estos estudios, los análisis térmicos mostraron que las nanofibras contenían residuos de disolvente derivado del proceso de electrohilado. Para la completa eliminación del disolvente de las nanofibras poliméricas, éstas fueron colocadas a 40 °C a vacío por 24h; nuevamente, para nuestra sorpresa, notamos que el proceso de formación de nanopartículas fue mucho más rápido, de manera cualitativa la muestra con una tasa de depósito de 3nm en 2 h presentó una completa coloración rosa, indicativo de la presencia de nanopartículas de Au y su **formación corresponde netamente a un fenómeno de superficie**.

Una manera eficiente y práctica de saber qué tan rápido ocurre la formación de nanopartículas bajo estas nuevas condiciones de estudio, fue seguir la cinética de formación por espectroscopia de UV-visible monitoreando la frecuencia del plasmón de superficie (550-570 nm) (*Fig. 4.16*). La muestra estudiada tuvo una tasa de deposición de 3 nm.

Los espectros de UV-visible demuestran una vez más que en el minuto cero existe una película metálica continua, a los 5 min ya hay una ligera deformación de la película metálica, al minuto 30, ya existen nanopartículas sobre la superficie de la nanofibra, pero después de los 90 minutos prácticamente, acorde a la curva, no hay cambios significativos en la absorción, nos condujo a pensar que la mayor parte de Au ha formado nanopartículas.

Así mismo, se decidió realizar el monitoreo del plasmon de superficie con otras tasas de deposición, a 1 nm, 3 nm, 5 nm y como la *fig. 4.17*, la absorción ocurre en la región entre 500 a 600 nm.

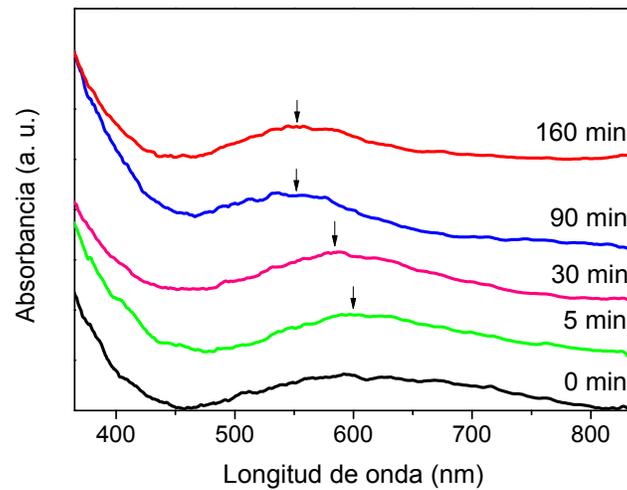


Fig. 4.16. Cinética de formación de nanopartículas sobre nanofibras después de la deposición de Au.

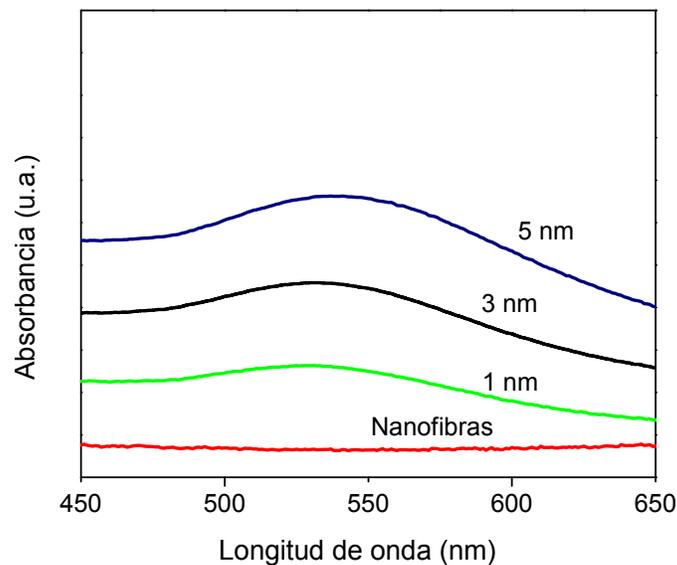


Fig. 4.17. Espectros UV-vis de nanofibras sin recubrir y plasmon de superficie a distintas tasas de deposición.

Es bien conocido que nanofibras obtenidas por electrohilado están cargadas eléctricamente, lo que podría afectar el proceso de **formación de las nanopartículas de Au**; sin embargo, este mismo proceso fue observado **en películas del polímero 2gA** generadas por spin-coating.

Para el caso de formación de nanopartículas sobre películas poliméricas, diversas nanopartículas de Au **presentan formas como bpirámides, triángulos, hexágonos, tubos** que se presentan en la *figura 4.18*.

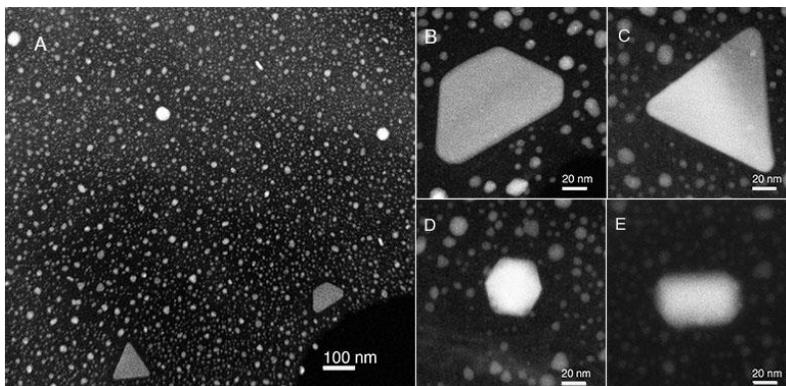


Fig. 4.18. Micrografías STEM de una película del polímero 2gA.

Las diversas geometrías de nanopartículas metálicas depende de dos pasos, en el primero se generan nanopartículas esféricas y uniformes, éstas son compuestas por átomos densificados que son energéticamente estables, pero por otro lado, el mismo metal es menos estable en una dirección de las fases. Las nanopartículas, que son energéticamente más estables, estabilizan y añaden más átomos a su superficie favoreciendo el crecimiento hacia una geometría. Generalmente el segundo paso es más lento que el primero¹²⁰. Los estudios de cinética de formación de nanopartículas de Au sobre películas del polímero 2gA nos mostrarán si esto es posible en nuestro caso.

Se han mencionado diversas aplicaciones para nanopartículas de Au, entre ellas su uso como sensores. En colaboración con el Centro de Investigaciones en Ópticas (CIO) decidimos probar las **nanofibras recubiertas de Au** en una evaluación rápida para una **potencial aplicación en el campo de sensores**. Para la evaluación se hizo uso de la espectroscopia RAMAN, en particular de la **espectroscopía Raman amplificada en superficies (SERS)**.

El efecto SERS fue descubierto en la década de los setenta e involucra el incremento de la señal RAMAN. Existen dos mecanismos para explicar este efecto, el primero a través de un modelo de interacción electromagnética y el segundo un modelo transferencia de carga. Ambos mecanismos contribuyen al incremento de la señal. Este efecto ha sido muy útil para diversas aplicaciones analíticas¹²¹.

Las propiedades plasmónicas de nanopartículas metálicas, como las de Au afectan la banda prohibida nanométrica entre partículas, lo que induce a un

enorme incremento en el campo electromagnético que permite que la señal de SERS sea detectada con una molécula simple¹²².

Empleando este conocimiento, decidimos emplear una molécula modelo para estos estudios. Decidimos emplear rodamina 6G; en la literatura se menciona que esta molécula fluorescente ha sido empleada en estudios de este tipo y en algunos de ellos han funcionado como etiquetas moleculares¹²³.

Los experimentos se hicieron adicionando a la superficie de las nanofibras recubiertas con nanopartículas de Au con una gota de una disolución de rodamina 6G en metanol con una concentración de 1×10^{-4} M. Los espectros adquiridos se muestran en la *figura 4.19*.

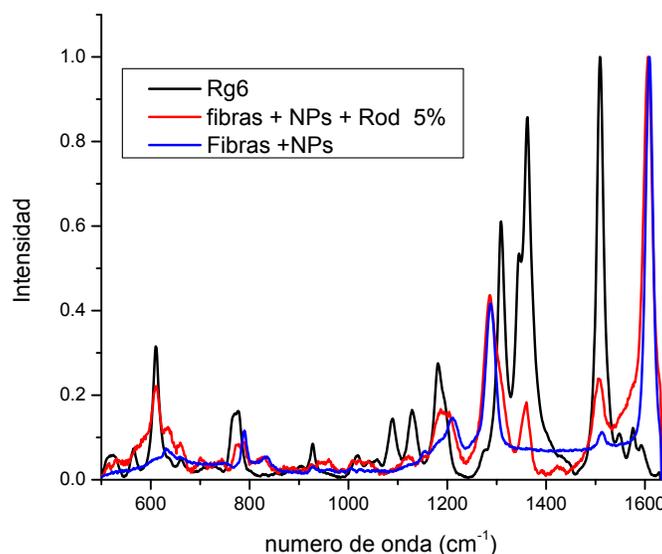


Fig. 4.19. Espectros SERS de nanofibras y rodamina 6G sobre nanofibras con nanopartículas con Au.

En los espectros de rodamina 6G sobresalen tres picos en 1180, 1300 y 1600 cm^{-1} y observamos que estas bandas no aparecen en el espectro de nanofibras con nanopartículas de Au, pero una vez que la rodamina 6G se coloca sobre las nanofibras con nanopartículas de Au aparecen éstas señales; lo que indica que esta plataforma puede **funcionar en el área de sensores pudiendo considerarse moléculas de mayor interés para diversos campos**.

Con los resultados obtenidos de esta área podemos decir que, **fue posible obtener nanopartículas de Au por un metodología completamente verde y que por primera vez soportadas en una matrix orgánica**. Este hallazgo abre

una nueva línea de investigación en el campo de la nanotecnología e ingeniería de materiales.

4.3. Polímeros aplicados a la tecnología en membranas de separación de gases.

El desarrollo de membranas para aplicaciones industriales y técnicas ha emergido en las últimas décadas, específicamente a mitad del siglo XX empieza el auge de polímeros aplicados a ésta área; un ejemplo claro y específico fue el uso de membranas de nitrocelulosa durante la segunda guerra mundial para filtrar y eliminar bacterias de agua contaminada¹²⁴. Actualmente, la separación de gases utilizando membranas se ha incrementado altamente debido al bajo capital de inversión y simplicidad.

Acorde la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), una membrana es una estructura teniendo dimensiones laterales mucho más grandes que su espesor a través de la cual la transferencia de masa puede ocurrir bajo una variedad de fuerzas.

Dentro de los principales polímeros usados para manufacturar membranas se encuentran las polisulfonas aromáticas, polietersulfonas, poliamidas, poliimidias, poliésteres y policarbonatos; así como ésteres de celulosa.

La búsqueda de nuevos materiales para membranas, combinando buenas propiedades de permeabilidad, selectividad, estabilidad sigue siendo un campo amplio de investigación.

Como parte del trabajo de evaluación de propiedades de nuestro proyecto, se propuso estudiar a polímeros derivados de α -dicetonas cíclicas con compuestos aromáticos como candidatos a estudios en membranas de separación de gases. Resultados preliminares de estudios de permeabilidad y selectividad de un par de estos polímeros son mostrados a continuación.

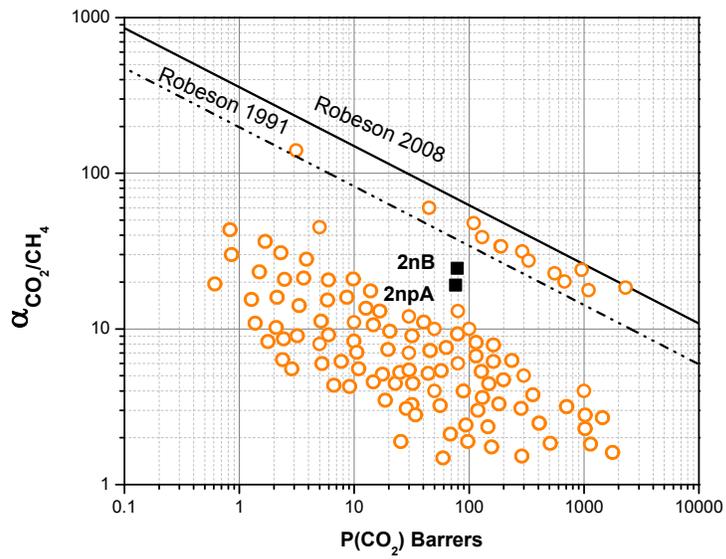


Fig. 4.20. Selectividad vs permeabilidad del par de gases CO₂/CH₄

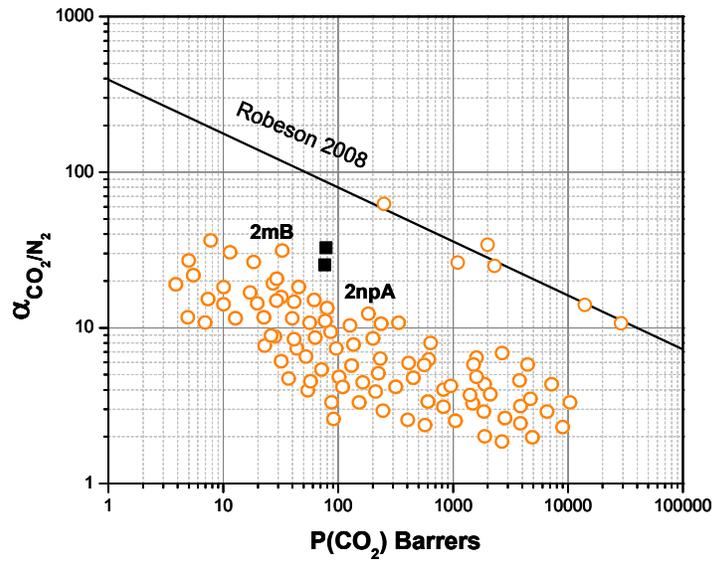


Fig. 4.21. Selectividad vs permeabilidad del par de gases CO₂/N₂

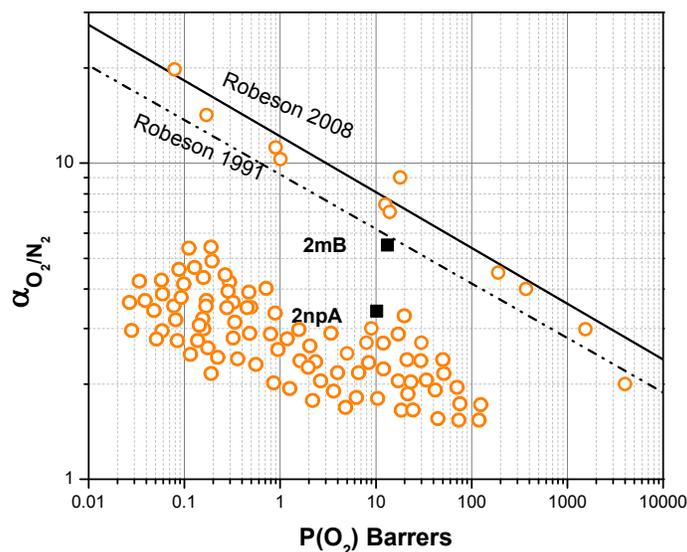


Fig. 4.22. Selectividad vs permeabilidad del par de gases O_2/N_2 .

Las gráficas revelaron que nuestros polímeros, si bien se encuentran por debajo del “upper bound” de 1991, siguen estando por arriba de polímeros comerciales como perfluroropolímeros, óxido de polietileno e incluso de algunas poliimidas¹²⁵.

Una de las grandes ventajas de nuestra metodología de síntesis es que podemos obtener polímeros a temperatura ambiente, en un solo paso de reacción, con altos rendimientos, alta estabilidad térmica y con los estudios mostrados en esta tesis, podemos obtener polímeros con distintas masas moleculares variando la concentración y cantidad de ácido.

La modificación química de estos polímeros, insertando grupos voluminosos para aumentar la permeabilidad; así como el análisis de los demás candidatos, nos marcará la pauta para la generación de nuevos y mejores materiales.

4.4. Polímeros como macroiniciadores para la copolimerización ATRP.

La polimerización radicalica por transferencia de átomo ATRP por sus siglas en inglés (*atom transfer radical polymerization*), es una técnica de polimerización controlada que ha permitido generar una gama de arquitecturas y topologías poliméricas exitosamente.

estructura principal contengan Bromo y de esta manera ser empleados como **macroiniciadores ATRP**.

El monómero que se eligió para injetar a la cadena polimérica fue metilmetacrílate debido a su alta demanda de aplicación en el sector científico, médico e industrial y consideramos que nuestra matriz polimérica puede conferirle propiedades interesantes, como estabilidad térmica y mecánica.

Las reacciones preliminares de copolimerización por ATRP empleando catalizadores de Cu y DMF como disolvente mostraron que sí es posible generar copolímeros de injerto, empleando nuestros polímeros Bromados como macroiniciadores, los polímeros estudiados fueron **2xA** y **2fB**, monobromado y dibromado, respectivamente.

Las reacciones de copolimerización se realizaron pensando en injetar una cadena corta de poli(metilmetacrílate) (PMMA) con el objetivo de conservar el carácter del polímero base, que, de crecer demasiado la cadena de PMMA, se perdería y adquiriría el comportamiento del polímero de injerto.

Considerando lo anterior, se realizaron una serie de experimentos con tiempos cortos de reacción a fin de conseguir el objetivo mencionado.

Los estudios de ^1H RMN mostraron que bajo estas condiciones de estudio no todos los grupos bromados del polímero base reaccionan. Los cálculos de la composición fueron determinados por el valor de integración de las señales de ^1H RMN. Acorde a lo anterior, para el polímero **2xA** solo el 30 % de los grupos bromo del polímero reaccionaron. La *Fig. 4.24* muestra el espectro ^1H RMN del copolímero obtenido.

Las dos señales de **b** corresponden a los grupos CH_3 de PMMA indicándonos que tenemos dos ambientes químicos diferentes para éste grupo, haciendo referencia que tenemos PMMA sindiotáctico¹³¹.

En el caso del polímero **2fB** al analizar los espectros de ^1H RMN abrió la posibilidad de que se tuvieran mezclas de copolímeros donde sólo uno de los bromos hubiese reaccionado y del copolímero cuando los dos bromos reaccionan; ésto en consecuencia de los cálculos realizados con respecto a los valores de la integral, se estableció que contrariamente a lo que se esperaba de que el grupo Bromo alfa al grupo carbonilo expusiera mayor reactividad solo de 7-8 % de éstos grupos reaccionaron y para el otro Bromo un 70 %. El espectro de ^1H RMN se muestr en la *fig. 4.25*.

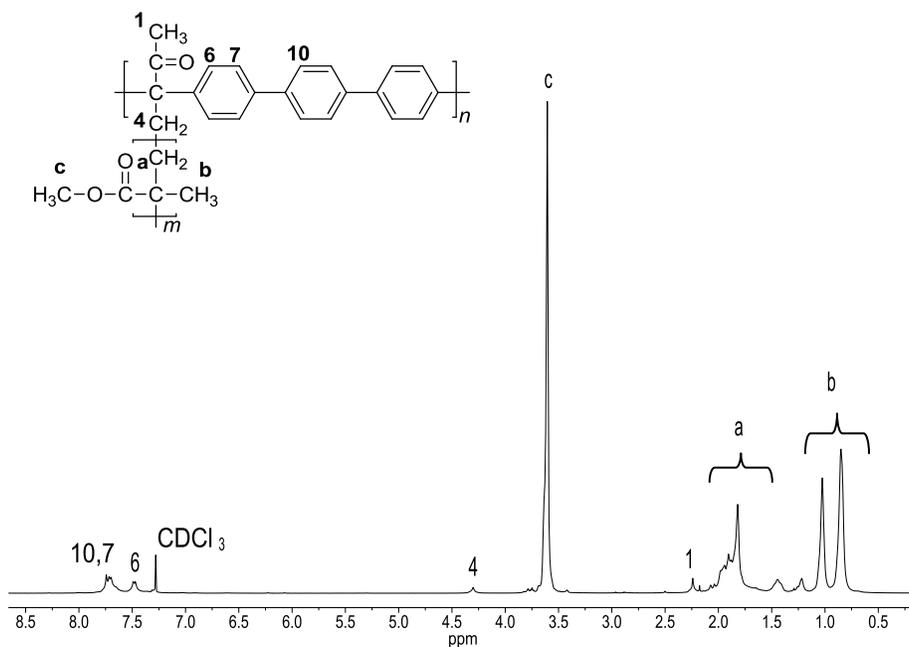


Fig. 4.24. Espectro de ^1H del copolímero de injerto 2xA-g-PMMA.

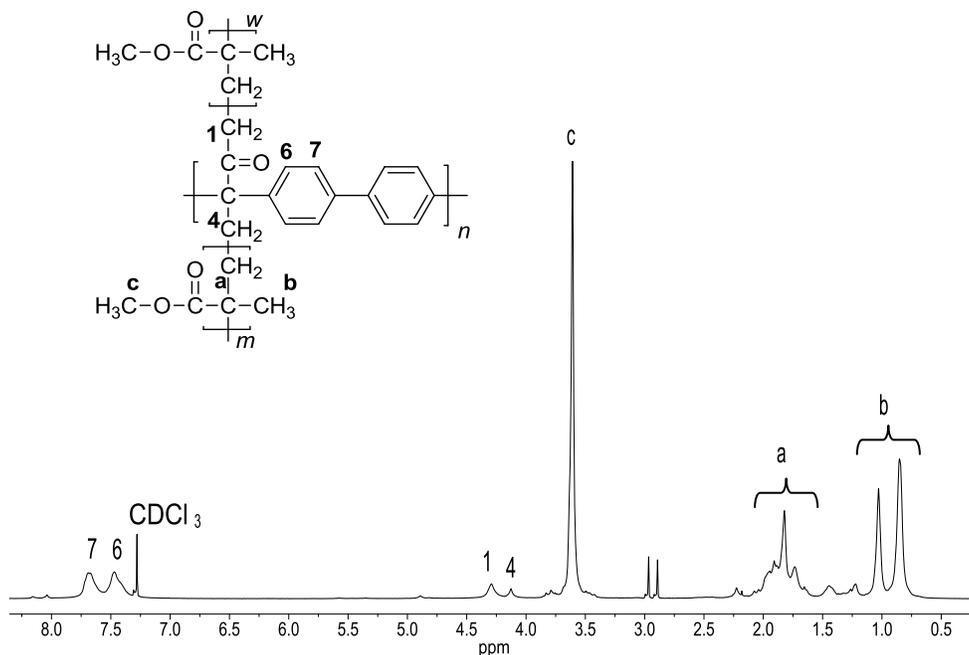


Fig. 4.25. Espectro de ^1H del copolímero de injerto 2fB-g-PMMA.

Pruebas de solubilidad sobre los copolímeros de injerto mostraron un comportamiento diferente que sus respectivos polímeros bases, siendo más

solubles, por lo que nos esto lleva a pensar que efectivamente tenemos copolímeros.

Estudios preliminares de cromatografía de permación en gel también mostraron una curvas monomodal en ambos casos también corroboran la formación del copolímero.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES.

Se llevó a cabo exitosamente la síntesis 62 polímeros nuevos derivados de α -dicetonas con compuestos aromáticos catalizada por superácidos, en un solo paso de reacción, con altos rendimientos y sin involucrar metales en el proceso de síntesis.

Se realizó por primera vez la síntesis de polímeros aromáticos funcionales derivados de α -dicetonas lineales funcionalizadas y compuestos aromáticos con alto valor de T_g , en un solo paso de reacción y altos rendimientos.

Se comprobó la reactividad y accesibilidad de los grupos funcionales de las cadenas poliméricas mediante reacciones de modificación química.

Se descubrió que grupos funcionales ácidos, halogenuros de alquilo, monoximas, así como iones orgánicos presentes en α -dicetonas no son susceptibles a reacciones laterales en condiciones de polihidroalquilación con superácidos, lo que permite generar una gama de polímeros funcionales en un solo paso de reacción.

Fue posible obtener oligómeros de α -dicetonas cíclicas; entre ellos de 2-naftenoquinona sulfonato de sodio, demostrando una vez más que es posible conservar distintos grupos funcionales mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácido.

Se logró obtener una serie de nuevos polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas con diversos compuestos aromáticos en condiciones estequiométricas y no estequiométricas.

Se sintetizaron una serie de nuevos polímeros tipo D-A-D derivados de 1,2-dicetonas cíclicas aromáticas en un solo paso de reacción y altos rendimientos en un solo paso de reacción en condiciones no estequiométricas.

Se sintetizaron una serie de oligómeros derivados de α -dicetonas con bisfenoles. Algunos de estos oligómeros presentan el fragmento xanteno. Este tipo de macromoléculas pueden ser consideradas como precursores para la generación de materiales más complejos para diversas áreas de interés.

Los estudios de análisis térmico indican que las Tg de todos los polímeros sintetizados son mayores a su temperatura de descomposición, lo que resulta muy útil para diversas aplicaciones.

Polímeros derivados de α -dicetonas aromáticas y aromáticos tipo D-A-D presentan buenas propiedades fotoluminiscentes, y altos rendimientos cuánticos de fluorescencia; así mismo, se logró obtener nanopartículas de estos materiales que pueden ser candidatos de estudio como biomarcadores.

Se logró por primera vez mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos un polímero que es capaz de emitir luz blanca en estado sólido; con rendimientos de reacción superiores al 90 %. Además fue posible generar, a partir de este polímero nanofibras depositadas al azar y con orientación preferencial.

Las nanofibras obtenidas (al azar y con orientación preferencial) mostraron distintas bandas de absorción de UV-visible, lo que nos conduce a pensar que tenemos arreglos de cadenas dentro de la fibra, estudios detallados lo confirmarán, así como, la potencial aplicación de este fenómeno.

Se logró por primera vez obtener nanopartículas de Au sobre una matriz polimérica (un polímero aromático funcional) por una metodología completamente verde y altamente eficiente. Este descubrimiento abre la pauta a un campo muy amplio de investigación en nanotecnología e ingeniería de materiales. Además se comprobó que estos materiales pueden ser aplicados a diversas áreas, un ejemplo mostrado a esta tesis fue hacia sensores.

Polímeros sintetizados de α -dicetonas aromáticas y compuestos aromáticos mostraron ser candidatos potenciales hacia la aplicación de membranas de permeación de gases. La modificación química de estos polímeros, insertando grupos voluminosos aumentará su capacidad de permeación.

Se sintetizaron polímeros que podrán ser utilizados como macroiniciadores para realizar copolímeros de injerto vía ATRP. Reacciones preliminares mostraron que son activos hacia éste tipo de aplicaciones.

6. Bibliografía.

1. Akay, M. *Introduction to Polymer Science and Technology*. Mustafa Akay & Ventus Publishing Aps. **2012**, 13.
2. Seymour, R.B.; Carraher, C.E. *Polymer Chemistry an Introduction*, 3th Edition, Press, **1992**, 7.
3. Scheirs, J.; Priddy, D. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. John Wiley & Sons., **2003**, 3.
4. Sturchio, J.; Molella, A.; Eklund, J.; Harding, R.; Meikle, J.; Bohning, J.; Daly, S.; Friedman, L. *The Bakelizer*. American Chemical Society. **1993**.
5. Czuba, L. *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*. Elsevier Inc. **2014**, 9.
6. Bayer. V. A. *Der. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 5, 1094-1100.
7. Angelis, A.; Ingallina, P.; Perego, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 1169-1178.
8. Marcial Hernández Raymundo. *Tesis Maestría*. Universidad Nacional Autónoma de México, **2014**.
9. Olah, G.; Surya, K.G.; Monlár, Á.; Sommer, J. *Superacid Chemistry*. 2nd edition. John Wiley & Sons, **2009**, 6.
10. Saito, S.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11081-11084.
11. O'Connor, J.M.; Boblak, N. K.; Spitzer, D.A.; Gucciardo, P.A.; Baumann, A.M.; Peter, J.W.; Chen, C.Y.; Peter, R.; Mitton, A. A.; Klumpp, D.A. *Tetrahedron Letters*, **2010**, 51, 4984-4987.
12. Klumpp, A. D.; Yeung, Y.K.; Prakash, S. K. G. ; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4481-4484.
13. Abindranath, R. A.; Zhang, K.; Zhu, Y. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 830-845.
14. Colquhoun, H. M.; Zolotukhin, M. G.; Khalilov, L. M.; Dzhemilev, U. M. *Macromolecules*, **2001**, 34, 1122-1124.
15. Guzmán-Gutierrez, M.T. ; Zolotukhin, M.G. ; Fritsch, D.; Ruiz-Treviño, F.A.; Cedillo, G.; Fregoso-Israel, E.; Ortiz-Estrada, C.; Chavez, J.; Kudla, C. *J. Memb. Scien.* **2008**, 323, 379-385.
16. R. Cruz, A.; Hernández, M.C.; Guzmán-Gutierrez, M. T. ; Zolotukhin, M.G. ; Fomine, S.; Morales, S.; Kricheldorf, H. ; Wilks, S.E.; Cárdenas, J.; Salmón, M. *Macromolecules*, **2012**, 45, 6774-6780.
17. Smet, M.; Schacht, E.; Dehaen, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 23, 4547-4550.
18. Odian, G. *Principles of Polymerization*. 4th edition. Wiley & Sons, New Jersey, **2004**.
19. Ozizmir, E.; Odian, G. *J. Polym. Sci.: Polym. Ed.* **1980**, 18, 1089-1097.
20. Kihara, N.; Komatsu, S.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules*. **1999**, 32, 4776-4783.

21. Guzman-Gutierrez, M.T.; Nieto, D.R.; Fomine, S. Morales, S. L.; Zolotukhin, M. G.; Hernández, M. C. G.; Kricheldorf, H. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 194-202.
22. Kricheldorf, R. H. *J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem.* **2010**, 251-284.
23. Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4093-4101.
24. Yokozawa, T.; Yokoyama, A. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 147-172.
25. Bhatia, B.; Punniyamurthy, T.; Iqbal, J., *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 5518-5523.
26. Karaman, R.; Fry, J. L., *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 6267-6270.
27. Baruah, B.; Boruah, A.; Prajapati, D.; Sandhu, J. S., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 7603-7604.
28. Sakurai, H.; Tanabe, K.; Narasaka, K., *Chem. Lett.*, **2000**, *29*, 168-169.
29. Seyferth, D.; Weinstein, R. M.; Hui, R. C.; Wang, W.-L.; Archer, C. M., *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 5768-5773.
30. Faust, R.; Weber, C.; Fiandanese, V.; Marchese, G.; Punzi, A., *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 14655-14670.
31. Mori, K.; Ishikura, M.; Seu, S.-B., *Synthesis*. **1991**, *6*, 487-490.
32. De Kimpe, N.; Georgieva, A.; Boeykens, M.; Kozekov, I.; Aelterman, W., *Synthesis*. **1996**, *9*, 1131-1134.
33. Ghiaci, M.; Asghari, J., *Synth. Commun.*, **2000**, *30*, 3865-3872.
34. Toda, F.; Akagi, K., *Tetrahedron*. **1971**, *27*, 2801-2810.
35. Saba, A., *Synth. Commun.*, **1994**, *24*, 695-699.
36. Lee, J. C.; Park, H.-J.; Park, J. Y., *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5661-5663.
37. Arterburn, J. B., *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 9765-9788.
38. Hosokawa, S.; Sekiguchi, K.; Hayase, K.; Kobayashi, S., *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6435-6439.
39. Yusybov, M. S.; Filimonov, V. D.; Vasilyeva, V. P.; Chi, K.-W., *Synthesis*. **1995**, *10*, 1234-1236.
40. Yusubov, M. S.; Zholobova, G. A.; Vasilevsky, S. F.; Tretyakov, E. V.; Knight, D. W., *Tetrahedron*. **2002**, *58*, 1607-1610.
41. Feldman, K. S.; Quideau, S.; Appel, H. M., *J. Org. Chem.*, (1996) *61*, 6656-6665.
42. Hattori, K.; Yoshida, T.; Rikuta, K.-I.; Miyakoshi, T., *Chem. Lett.* **1994**, 1885-1888.
43. Michon, C.; Djukic, J.-P.; Ratkovic, Z.; Pfeffer, M., *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5241-5243.
44. Butkus, E.; Zilinska, A.; Stoncius, S.; Rozenbergas, R.; Urbanova, M.; Setnicka, V.; Boui, P.; Volka, K., *Tetrahedron: Asymmetry*. **2002**, *13*, 633-638.
45. Elings, J. A.; Lempers, H. E. B.; Sheldon, R. A., *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1905-1911.
46. Krongauz, E. S., *Russ. Chem. Rev.*, **1977**, *46*, 59-75.
47. Jinhender, E.; Katsuyama, I.; Zhang, D.; Johnson, S.; Tanaka, F. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 735-738.
48. Yamazaki, T.; Saito, S.; Ohwada, T.; Shudo, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5749-5752.
49. Tracy, F. A.; Abbott, P. M.; Klumpp, A.D. *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2171-2177.

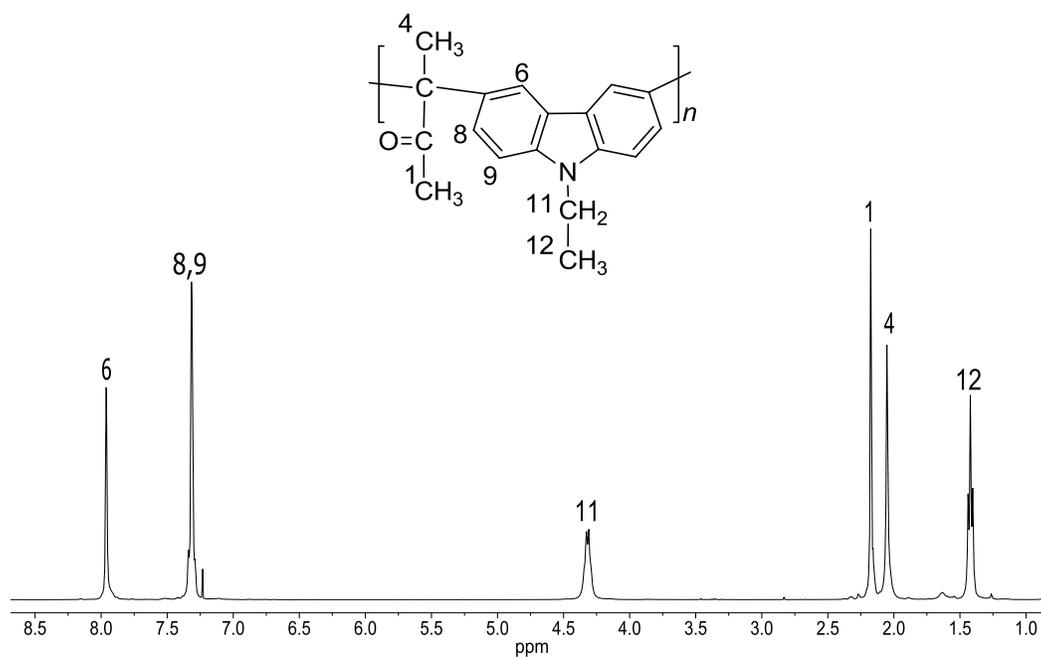
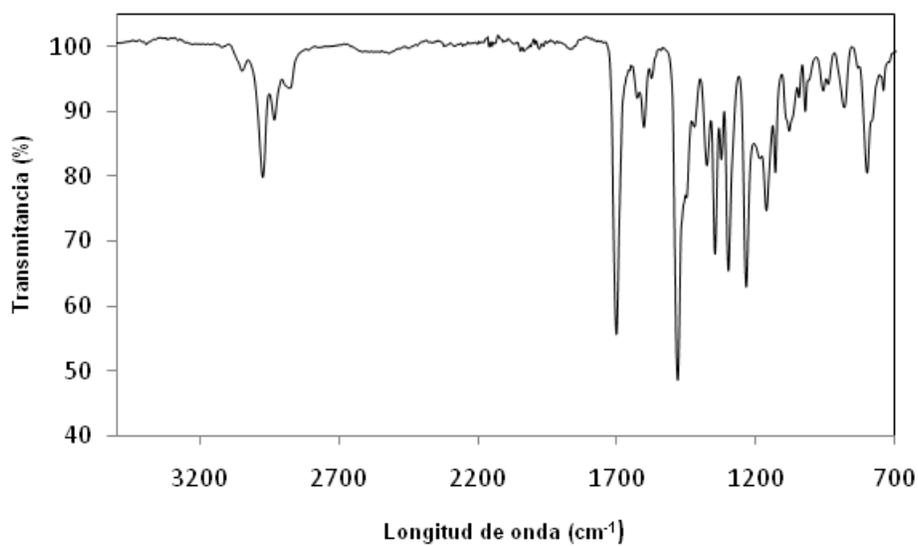
50. Klumpp, A. D.; Lau, S.; Garza, M.; Schick, B.; Kantardjieff, K. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7635-7637.
51. Klumpp, A. D.; Zhang, Y.; Do, D.; Kartika, R. *App. Catal. A Gen.* **2008**, 336, 128-136.
52. Malval, J.P.; Dietlin, C.; Allonas, X.; Fouassier, J.P. *J. Photochem. & Photobiol. A: Chem.* **2007**, 66-73.
53. Ko, H. Y.; Smith, L. B.; Wang, Y.; Pomper, G. M.; Rini, A. D.; Torbenson, S. M.; Hullihen, J.; Perdenson, I. P. *Biochem. & Biophys. Reser. Commun.* **2004**, 324, 269-275.
54. Hernández, N.; Williams, C.; Cochran, E. *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, 12, 2834-2849.
55. Gaina, C., Gaina, V.; Ionita, D. *Polym Int.* , **2011**, 60, 296-300.
56. Sambasive, P.; Hussain, K. *Polyhedron*, **2000**, 1687-1692.
57. Hill, M. R.; Mukherjee, S.; Costanzo, J.P.; Sumerlin, S.B. *Polym. Chem.* **2012**, 3, 1758-1762.
58. Pomogailo, A. D. ; Dzhardimalieva, G. I.; Kestelman, V. N. *Macromolecular Metal Carboxylates and their Nanocomposites.* **2010**, 306.
59. Wheaton, R. M.; Lefevre, L. J. *Fundamentals of Ion Exchange.* Dow Liquid Separation. Junio, **2000**.
60. Thomsen, D. A.; Malmström, E.; Hvilsted, S. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **2006**, 6360-6377.
61. Klumpp, A.D.; Lau, S.; Garza, M.; Schick, B.; Kantardjieff, K. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7635-7637.
62. Rauert, C.; Harrad, S.; Suzuli, G.; Takigami, H.; Uchida, N.; Takata, K. *Sci. Total Environ.* **2014**, 639-648.
63. Kano, S.; Yokomatsu, T.; Iwasawa, H.; Shibuya, S. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6331.
64. Kitazume, T.; Kobayashi, T.; Yamamoto, T.; Yamazaki, T. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3218.
65. Hernández-Cruz, O; Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Alexandrova, L.;m Aguilar-Lugo, C.; Ruiz-Treviño, F.A.; Ramos-Ortiz, G.; Maldonado, J.L.; Cadenas-Pliego, G. *Macromolecules.* **2015**, 48, 1026-1037.
66. Yamazaki, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 213, 81-87.
67. Takeuchi, D. *Polym. J.* **2012**, 44, 919-928.
68. Petrovskaia O, Taylor BM, Hauze DB, Carroll PJ, Joullié MM. *J Org Chem.* **2001**, 66, 7666.
69. Tracy, F.A.; Abbott, P.M.; Klumpp, D. *Synth. Commun.* **2013**, 46, 2171-2177.
70. Kowski, A.; Piszczek, G.; Kubicki, A. *Zeitschrift für Naturforschung A.* 1996, 8, 905-909.
71. Seymour, B. R. *Conductive Polymer. Polymer Science & Technology*, **1981**, 15, 115.
72. Lu, J.; Miyatake, K.; Hlil, R. A.; Hay, S.A. *Macromolecules.* **2001**, 34, 5860-5867.
73. Amer, M. A.; Askar, I. S.; Muhdi, S.T. *Eur. Chem. Bull.* **2014**, 3(12), 1126-1130.

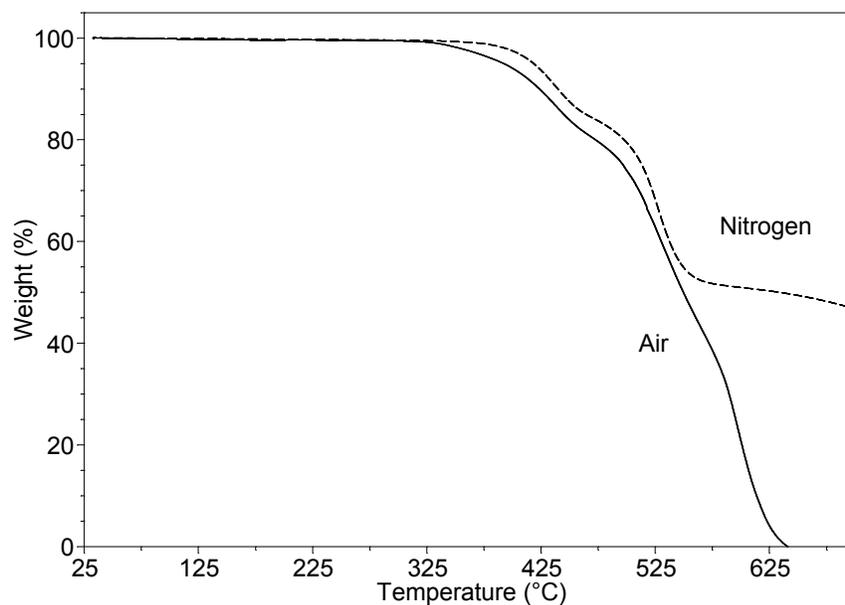
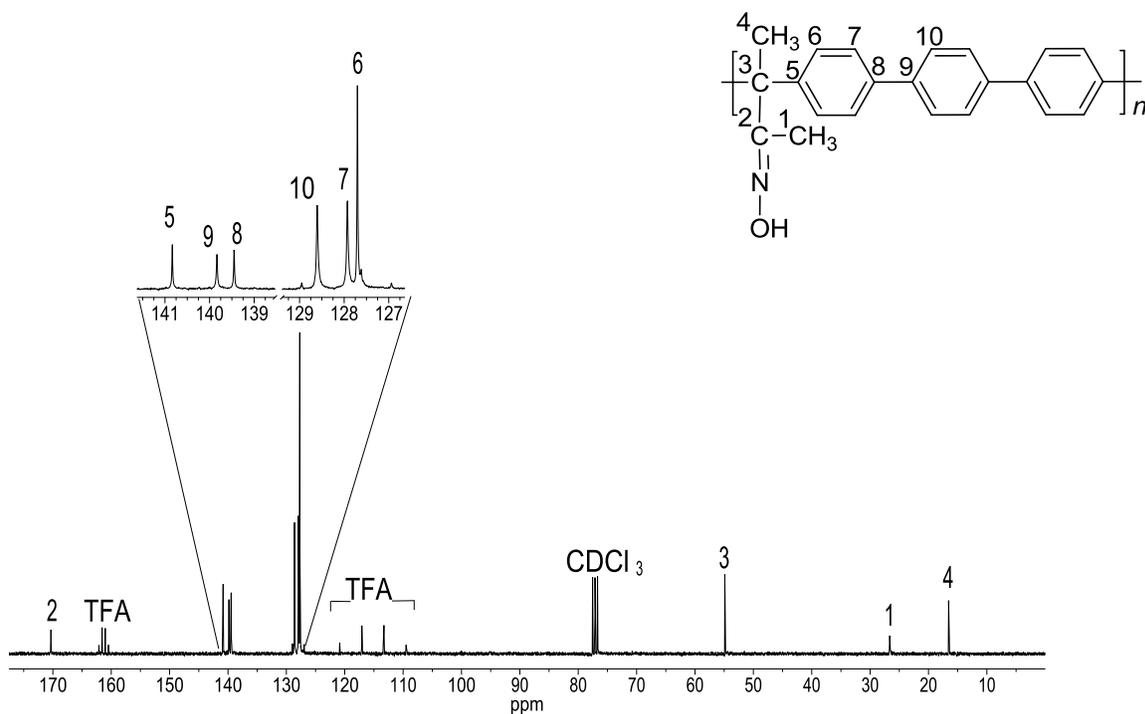
74. Zolotukhin, M.G.; Fomine, S.; Lazo, L. M.; Salcedo, R.; Sansores, L.; Cedillo, G.; Colquhoun, H.M.; Fernández-G. Juan.; Khalizov, A. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 6005-6014.
75. Bernius, M.; Inbasekeran, M.; Woo, E.; Wu, W.; Wujkowski, L. *J. Mater. Sci.: Mater. In Elect.* **2000**, *11*, 111-116.
76. Wang, L.; Atkinson, R.; Arey, J. *Atmosph. Environm.* **2007**, *41*, 2025-2035.
77. Shimada H., Hirashima T., Imamura Y., *Eur. J. Pharmacol.*, **2006**, *540*, 46-52
78. Carroll, J. B.; Gray, M.; Cook, G.; Rotelo, M.V., *Chem. Commun.*, **2004**, *4*, 442-443.
79. Silva, R. S.; Nicodem, D. E.; *J. Photoch. Photobio. A.*, **2004**, *162*, 231-238.
80. Yassin, A.; Savitha, G.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2412-2416.
81. Polander, E. L.; Pandey, L.; Barlow, S.; Prakash, T.S.; Risko, C.; Kippelen, B.; Brédas, Jean-Luc.; Marder, R.S. *J. Phys. Chem. C.* **2011**, *115*, 23149-23163.
82. Hernández, G. M. C.; Zolotukhin, M.G.; Maldonado, J.L.; Rehmann, N.; Meerholz, K.; King, S.; Monkman, P.A.; Frohlich, N.; Kudla, J.C.; Scherf, U. *Macromolecules*, **2009**, *42* (23), 9225-9230.
83. Pina, J.; De Melo, S. J.; Breusov, D.; Scherf, U. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15204-15213.
84. Neto, D. B.; Lapis, M. A.; Da Silva Júnior, N. E.; Dupont, J. *Eur. J. Chem.* **2013**, 228-225.
85. Haggquist, W.G.; Burkhart, D.R. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2576-2484.
86. Nestov, N.V.; Motoya, G.N.; Antipin, Y. M.; Sanghadasa, M.; Clark, D.R.; Timofeeva, V. T. *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, o72-o75.
87. Knop, A. Pilato, A.L. *Phenolic Resins. Chemistry, Application and Performance. Future Directions.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1985**.
88. Ning, X.; Ishida, H. *J. Polym. Sci. Part A.* **1994**, *32*, 1121-1129.
89. Katsaros, F.K.; Steriotis, T.A.; Stubos, A.K.; Mitropoulos, A.; Kanellopoulos, N.K.; Tenisson, S. *Micropour. Mater.* **1997**, *171-176*.
90. Liaw, D-J.; Chen, Pi-S. *Polym.* **1995**, 4491-4495.
91. Liming Tao, Haixia Yang, Jingang Liu, Lin Fan & Shiyong Yang. *Syn. Commun.* **2013**, *43:17*, 2319-2325.
92. Orgel, E.L.; Mulliken, S.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *78*(18), 4839-4846.
93. Lee, J.; Chang, T. H.; An, H.; Shim, J.; Kim, Jong-Man. *Nature Commun.* **2013**, *4*: 2461, 1-9.
94. Yuan, J.; Wang, S.; Shan, J.; Peng, J.; Wei, L.; Xu, X. *Inter. J. of Polym. Sci.* **2010**, 1-2.
95. Kubin, F.R.; Fletcher, N.A. *J. Luminisc.* **1983**, 455-462.
96. Zhang, Xian-Fu; Zhang, J.; Liu, L. *J. Fluoresc.* **2014**, *24*, 819-826.
97. Abdel-Mottaleb, M.A. M.; Beduneau, A.; Bedeneau, A.; Pellequer, Y.; Lamprecht, A. *Int. J. Pharm.* **2015**, *494*, 471-478.
98. Sing, S.; Kanetkar, V.R.; Sridhar, G.; Muthuswamy, V.; Raja, K. *J. Luminisce.* **2003**, *101*, 285-291.
99. Chan, Yang-Hsiang; Wu, Pei-Jing. *Part. Part. Syst. Charact.* **2015**, *32*, 11-28.
100. Yao, J.; Yang, M.; Duan, Y. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6130-6178.

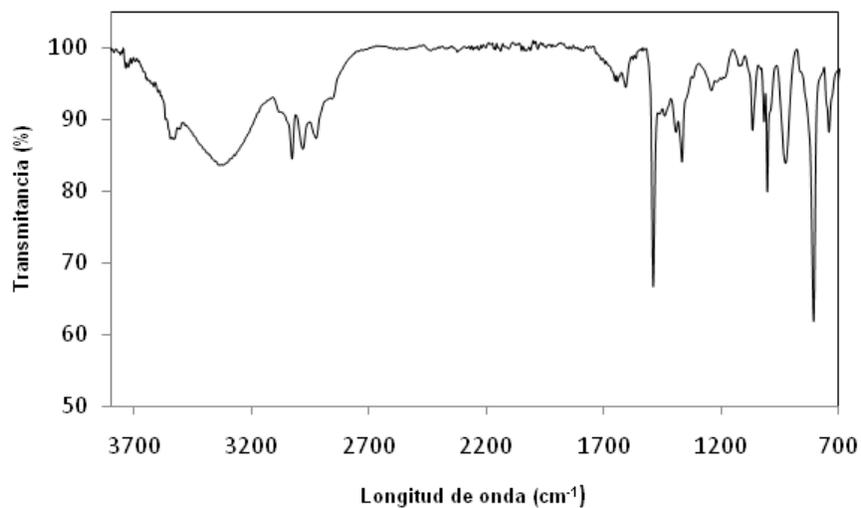
101. Ruedas-Rama, M.J.; Walters, D.J., Orte, A.; Hall, A.H.E. *Analytica Chimie Acta*. **2012**, 1-23.
102. Yu, J.; Zhang, X.; Hao, X.; Zhang, X.; Zhou, M.; Lee, C-S.; Chen, X. *Biomaterials*. **2014**, 35, 3356-3364.
103. Shen, M.; Zhu, Xu-Hui; Bard J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8868-8873.
104. D'Andrade BW, Forrest, SR. *Adv Mater.* 2004, 16,1585-1595.
105. Misra, A, Kumar, P. Kamalasanan, MN, *Semicond Sci Technol.* **2006**, 21,R35-R47.
106. Wu, H.; Ying, L.; Yang, W.; Cao, Y. *WOLEDs and Organic Photovolataics, Green Energy and Technology*. Springer- Verlag Berlin Herdelberg. **2011**, 37-76.
107. Yang, X.; Zhou, G.; Wong, W.Y. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 1760-1778.
108. Burger, C.; Hsiao, S.B.; Chu, B. *Annu. Rev. Mater.Res.***2006**, 36, 333-368.
109. Duque, S. L-M.; Rodriguez, L.; López, M. *Rev. Iberoam. Polim.* **2014**, 14, 10-27.
110. Yao, J.; Bastiaanse, W.M. C.; Peijs, T. *Fibers*. **2014**, 2, 158-187.
111. Camposeo, A.; Greenfeld, I.; Tantussi, F.; Moffa, M.; Fuso, F., Allegrini, M.; Zussman, E.; Pisignano, D. *Macromolecules*. **2014**, 47, 4704-4710.
112. Bellan, M. L.; Craighead, G. H. *Polymer*. **2008**, 49, 3125-3129.
113. Yin, K.; Zhang, L.; Lai, C.; Zhong, L.; Smith, S.; Fong, H.; Zhu, Z. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 444-448.
114. Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293-346.
115. Cobley, M.C.; Chen, J.; Cho, C. E.; Wang, V.L.; Xia, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 44-56.
116. Tseng, J.R.; Huang, J.; Ouyang, J.; Kaner, B.R.; Yang, Y. *Nano Lett.* **2005**, 5, 1077-1080.
117. Castellanos, L.J.; Banco-Tirado, C.; Hinstroza, J.P.; Combariza, M.Y. *Cellulose*, **2012**, 19, 1933-1943.
118. Dong, H.; Hinstroza, J.P. *Acs Applied Mater.& Interf.* **2009**, 1, 797-803.
119. Eustis, S.; El-Sayed, A.M. *Chem.Soc.Rev.* **2006**, 35, 209-217.
120. Haick, H. *Nanotechnology and Nanosensors*. Technion, 1-129.
121. Herrera, M.G.; Padilla, C.A.; Hernández-Rivera, P.S. *Nanomaterials*. **2013**, 3, 158-172.
122. Lim, D-K.; Jeon, K-S.; Hwang, J-H.; Kim, H.; Kwon, S.; Doug, S. Y.; Nam, J-M. *Nature Nanotech.* **2011**, 6, 452-460.
123. Jaworska, A.; Wojcik, T.; Malek, K.; Kwolek, U.; Kepczynski, M.; Ansary, A.A.; Chlopicki, S.; Baranska, M. *Microchim. Act.* **2015**, 182, 119-127.
124. Marchand-Brynaert, J. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel Dekker Inc, Inc. **2002**, 4199-4219.
125. Sanders, F.D.; Zachary, P.S.; Guo, R.; Robenso M. L.; Mc Grath, E.J.; Paul, R.D.; Freeman, D.B. *Polymer*.**2013**,54, 4729-4761.
126. Xia, J. Matyjaszewski, K. *Chem. Rev.*, 2001, 101 (9), 2921–2990.
127. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 337-377.
128. Janata, M.; Masar, B.; Toman, L.; Vlcek, P.; Policka, P.; Brus, J.; Holler, P. *React. &Funct. Polym.* **2001**, 50, 67-75.

129. Gao, Y.; Li, H.; Wang, X. *Polym. Int.* **2007**, 56, 976-983.
130. Mao, T.; Gou, Y.; Wang, J. 2015 *Global Conference on Polymer and Composite Materials. IOP Conf. Series: Materials Science & Engineering.* **2015**, 87 012058.
131. Kroschwitz, J.I. *Polymers. Polymer Characterization and analysis.* John Wiley & Sons. **1990**.

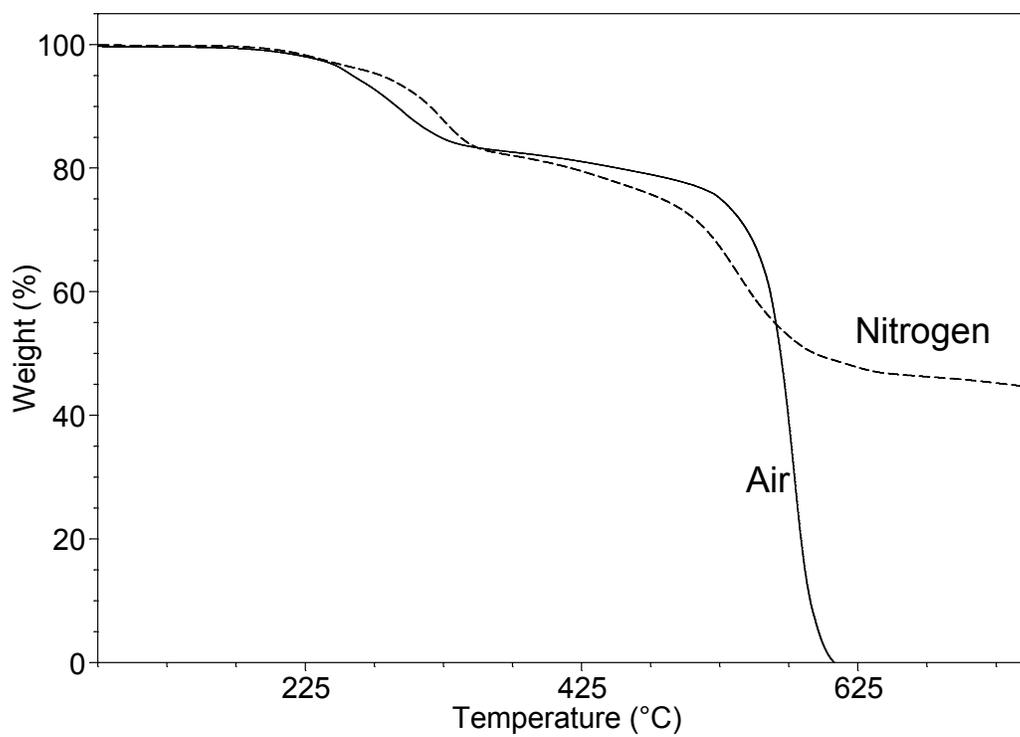
Anexos

Espectro de ^1H NMR del polímero **2aD** en CDCl_3 .Espectro FT-IR del polímero **2aD**.

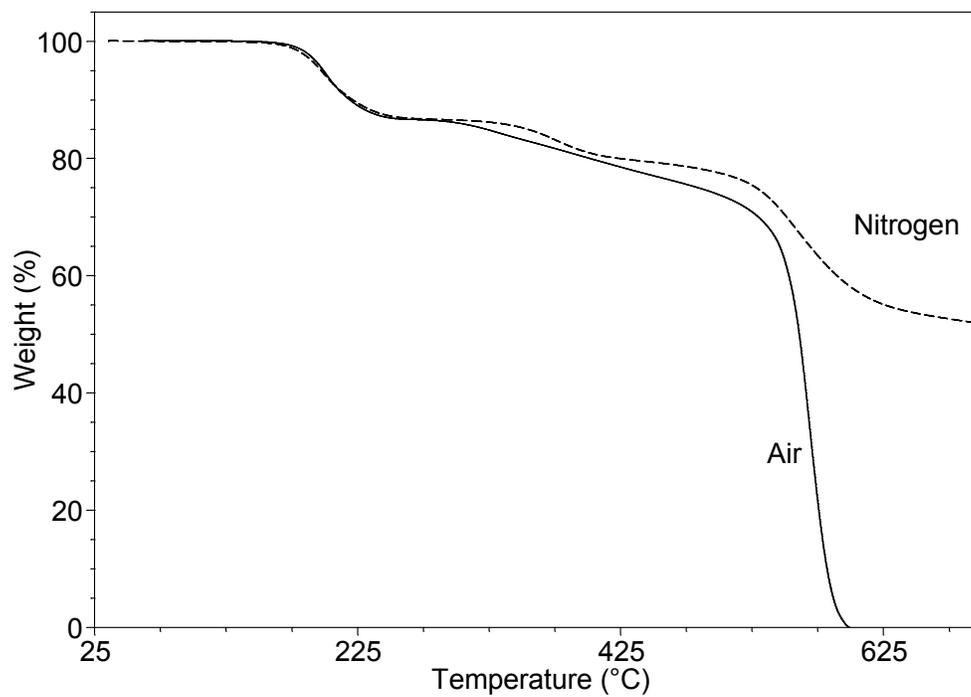
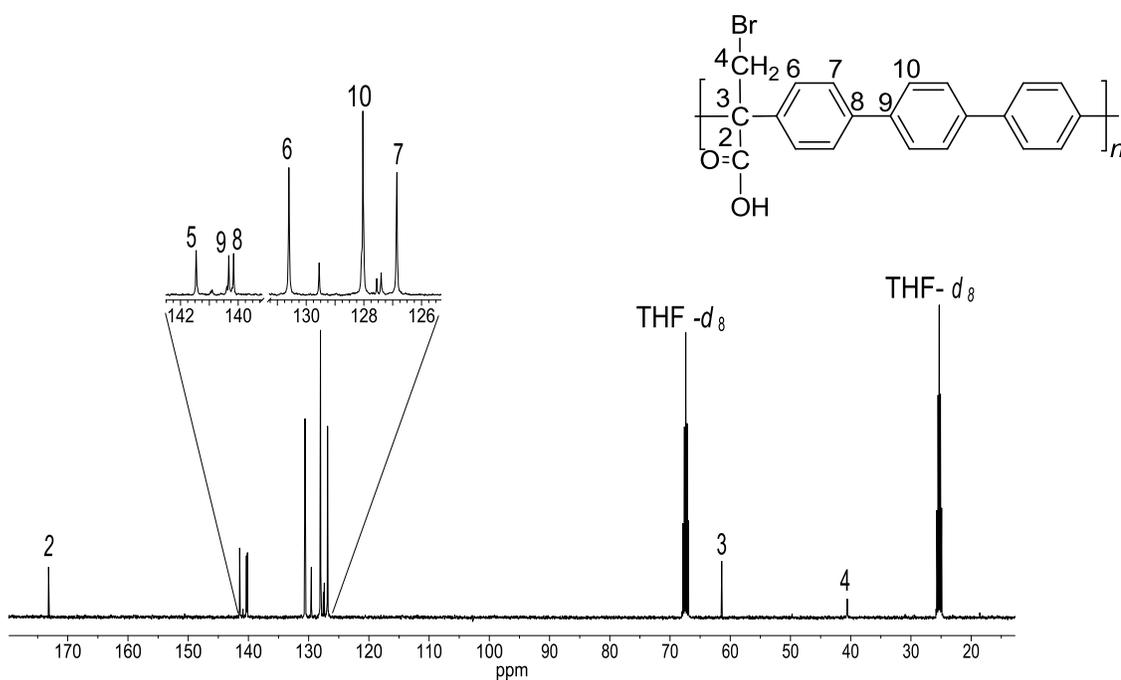
Termograma TGA del polímero **2aD**.Espectro de ^{13}C RMN del polímero **2dA** (Mezcla CDCl₃/TFA).

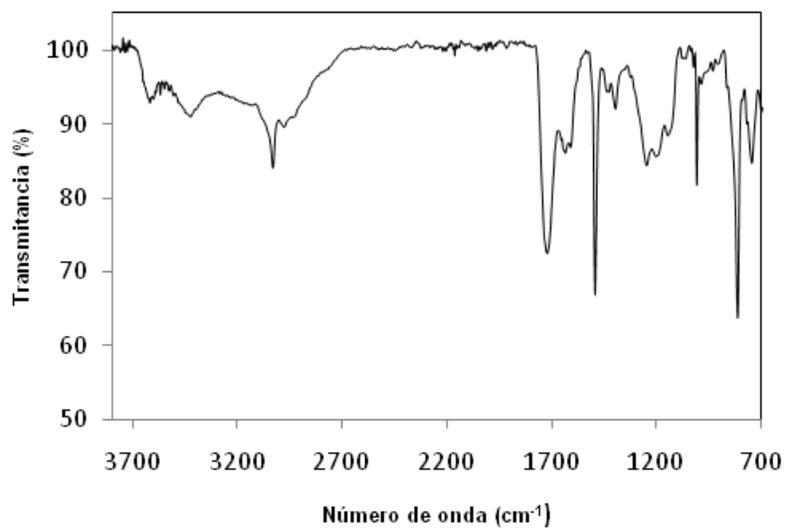


Espectro FT-IR del polímero **2dA**.

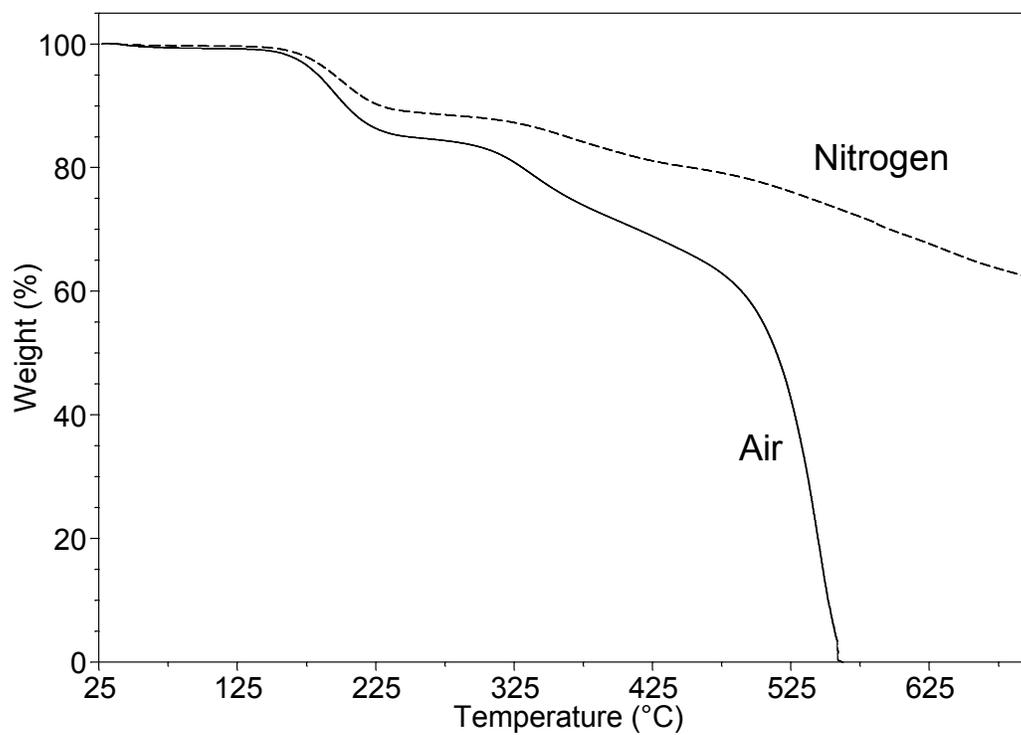


Termograma TGA del polímero **2dA**.

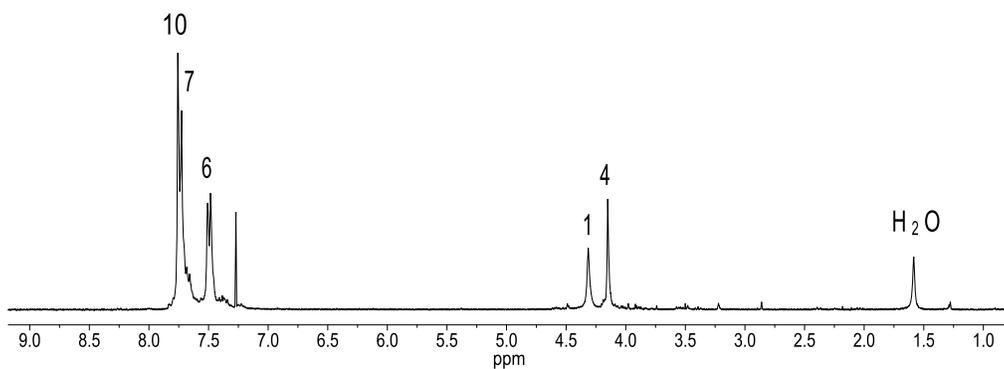
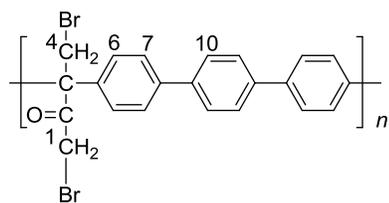
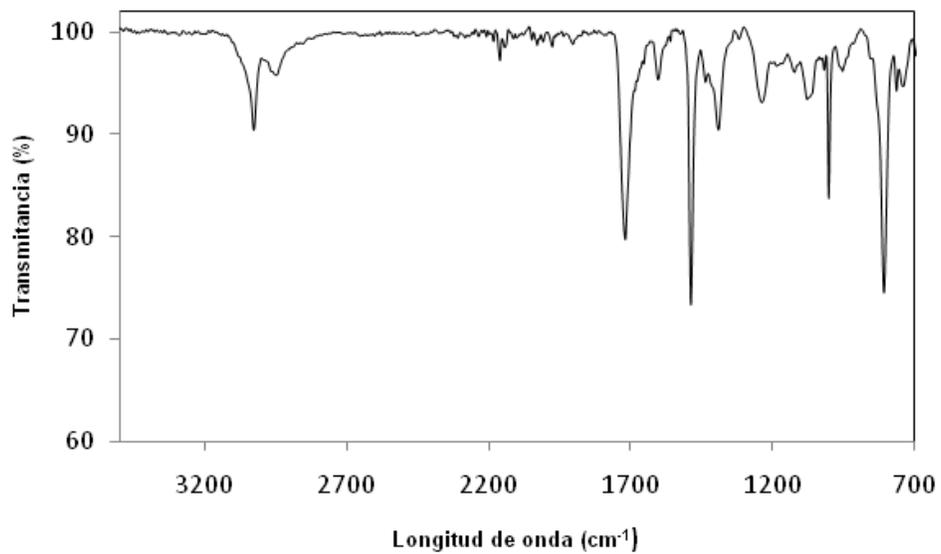
Termograma del polímero **2eA**.Espectro de ^{13}C RMN del polímero **2gA** en THF-d_8 .

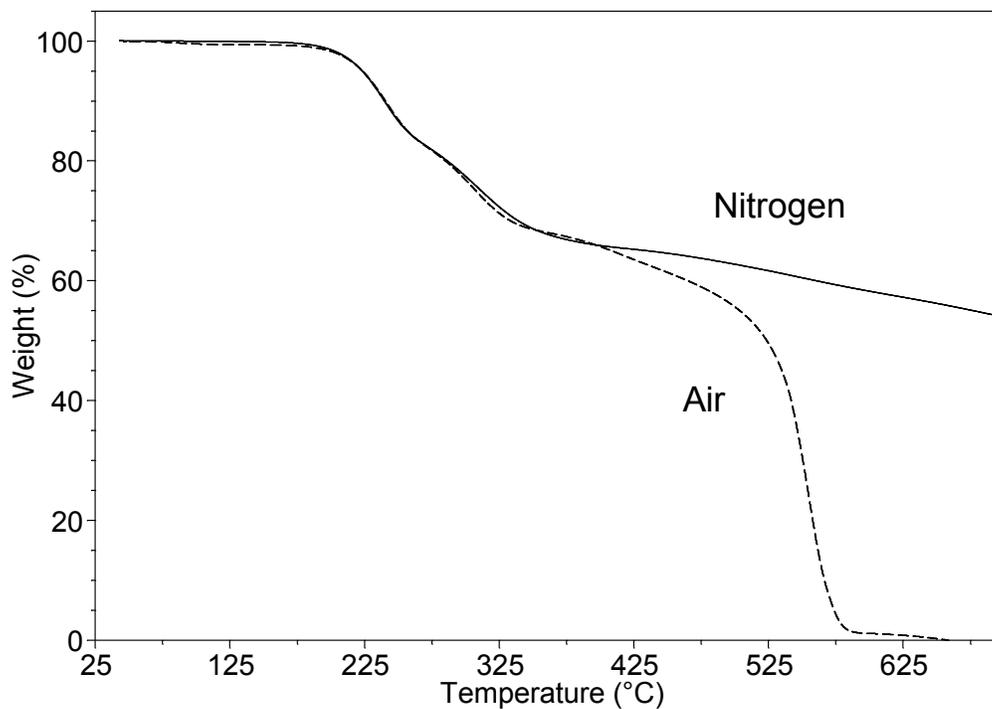
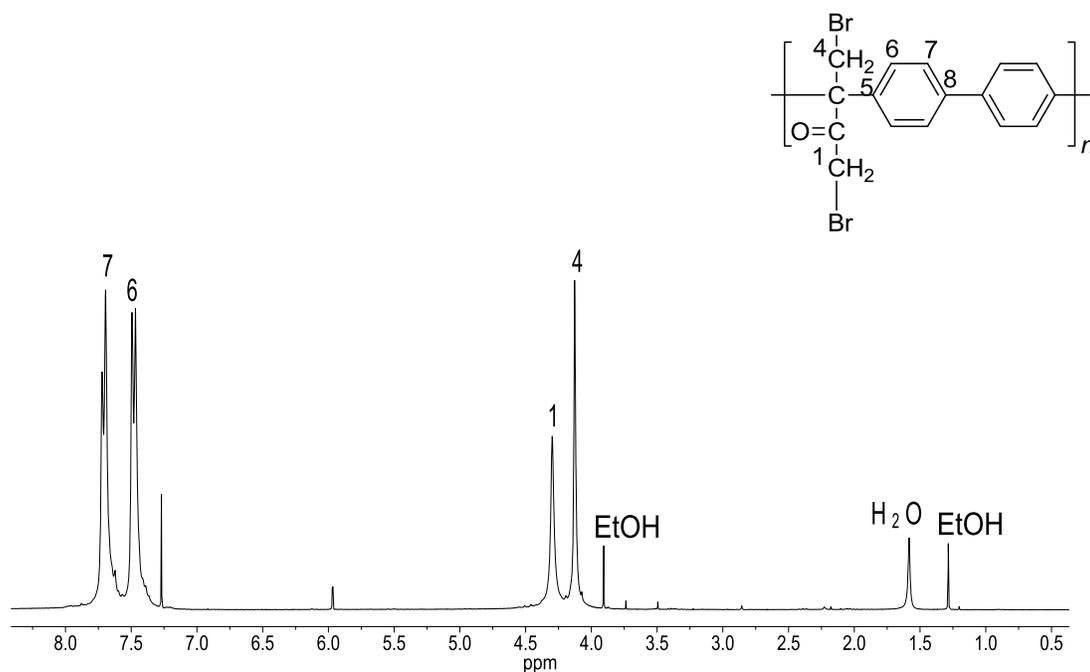


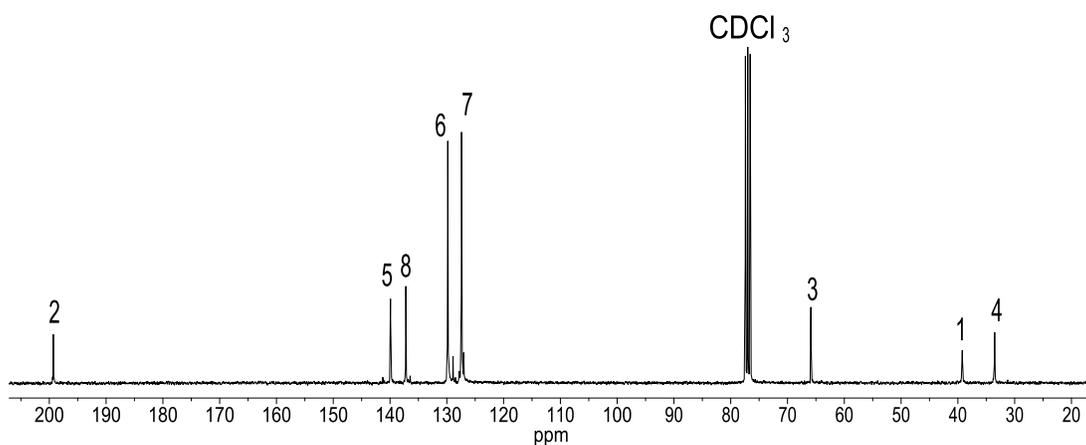
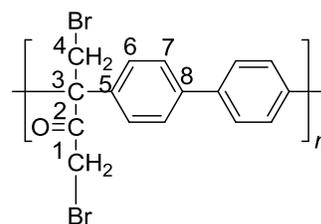
Espectro FT-IR del polímero **2gA**.



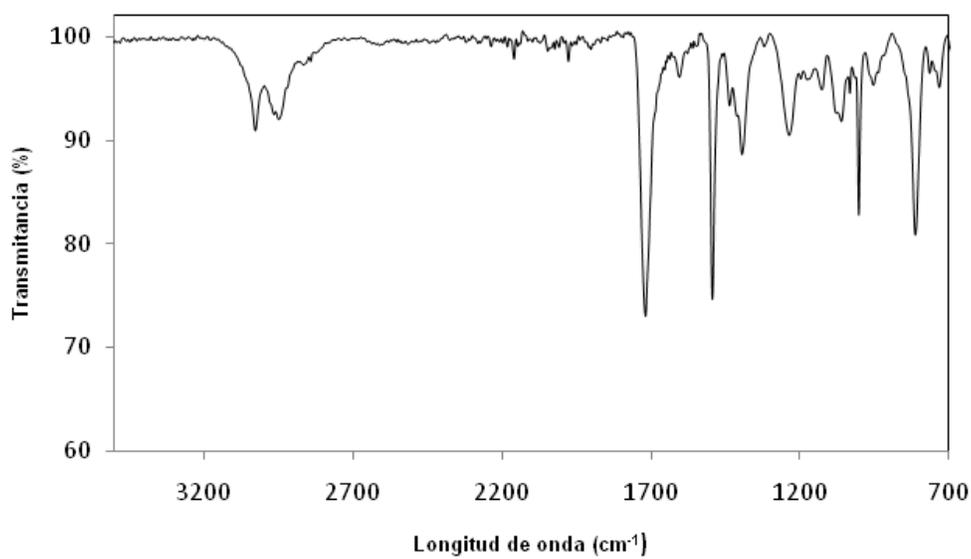
Termograma TGA del polímero **2gA**.

Espectro de ^1H NMR del polímero **2fA** en CDCl_3 .Espectro FT-IR del polímero **2fA**.

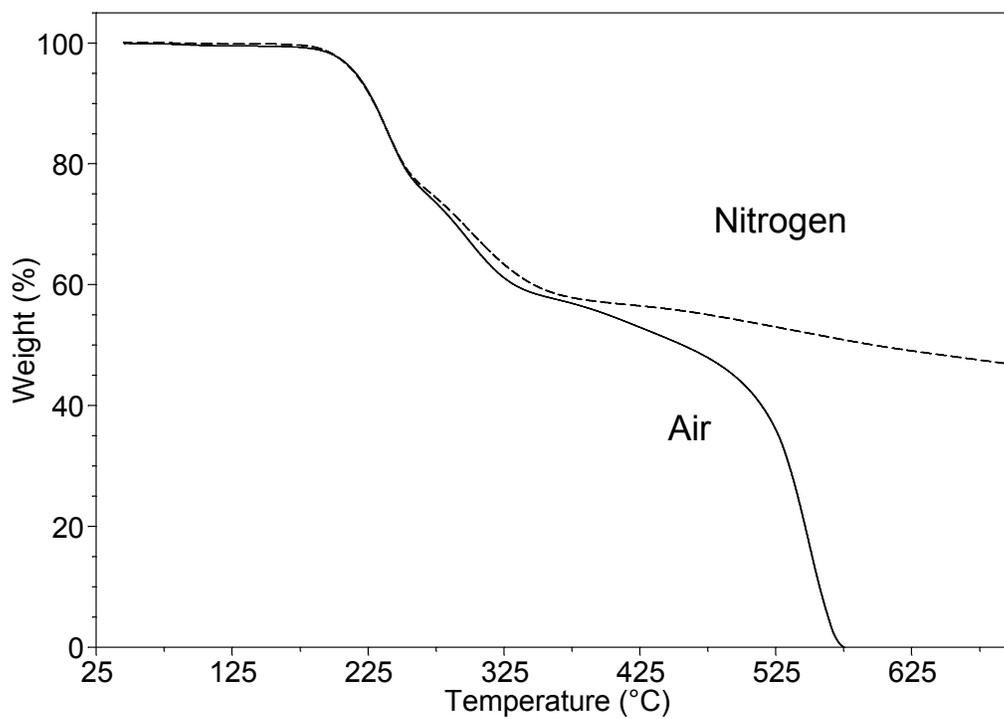
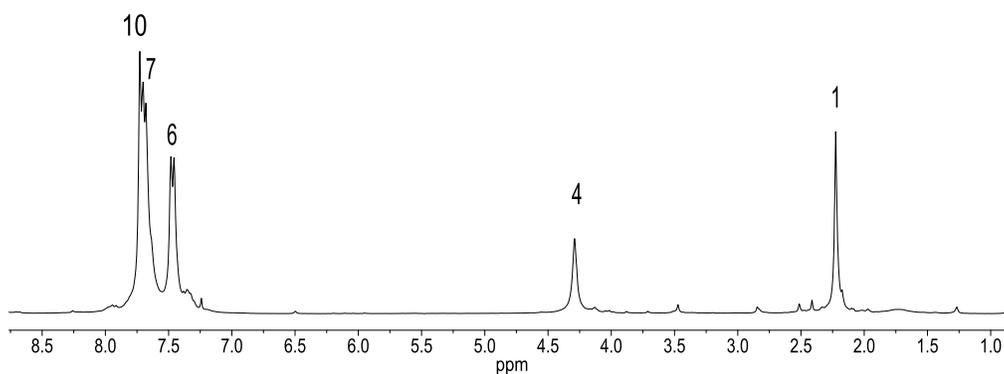
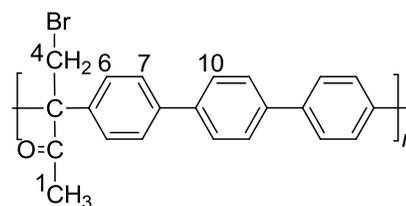
Termograma TGA del polímero **2fA**.Espectro de ^1H NMR del polímero **2fB** en CDCl_3 .

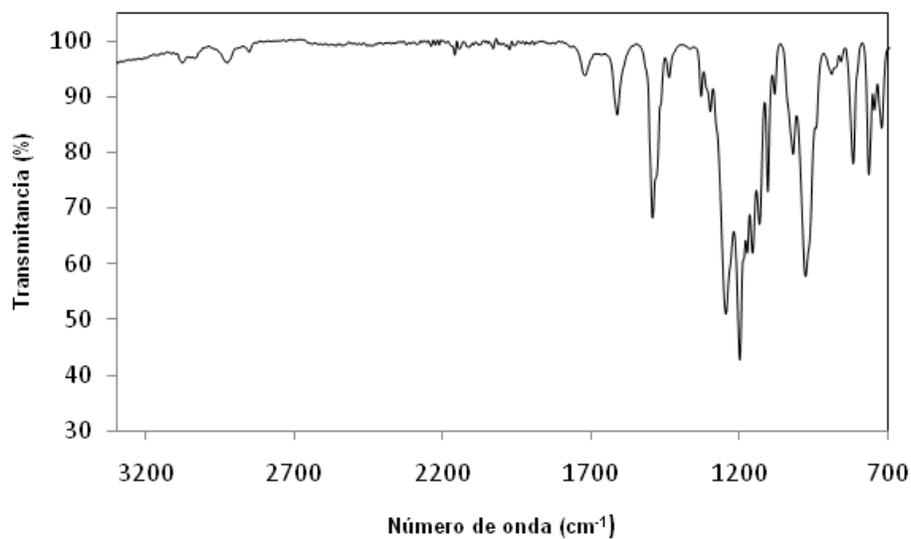
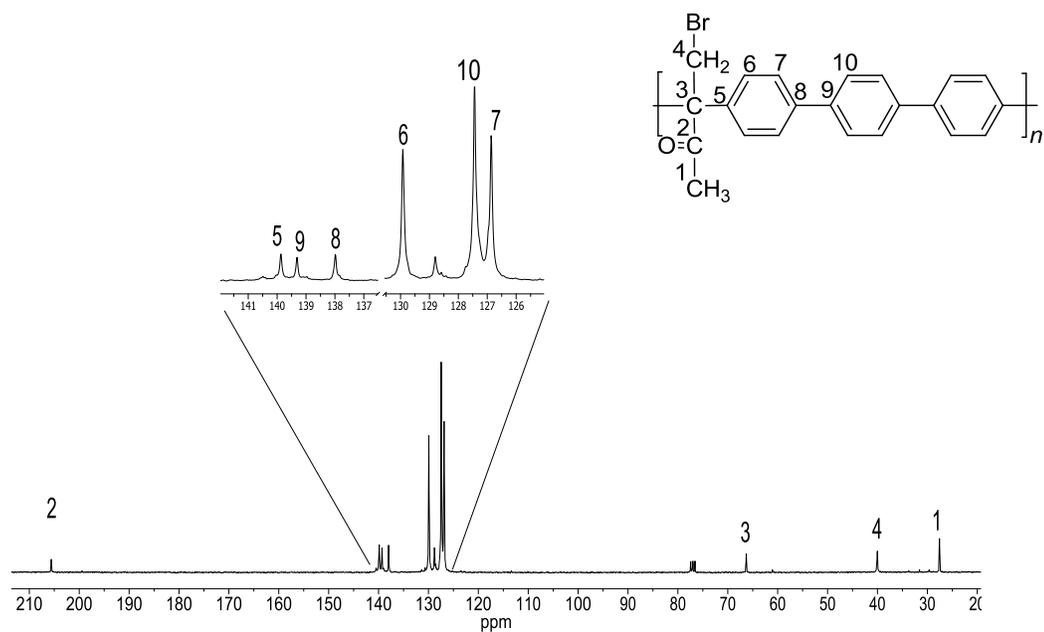


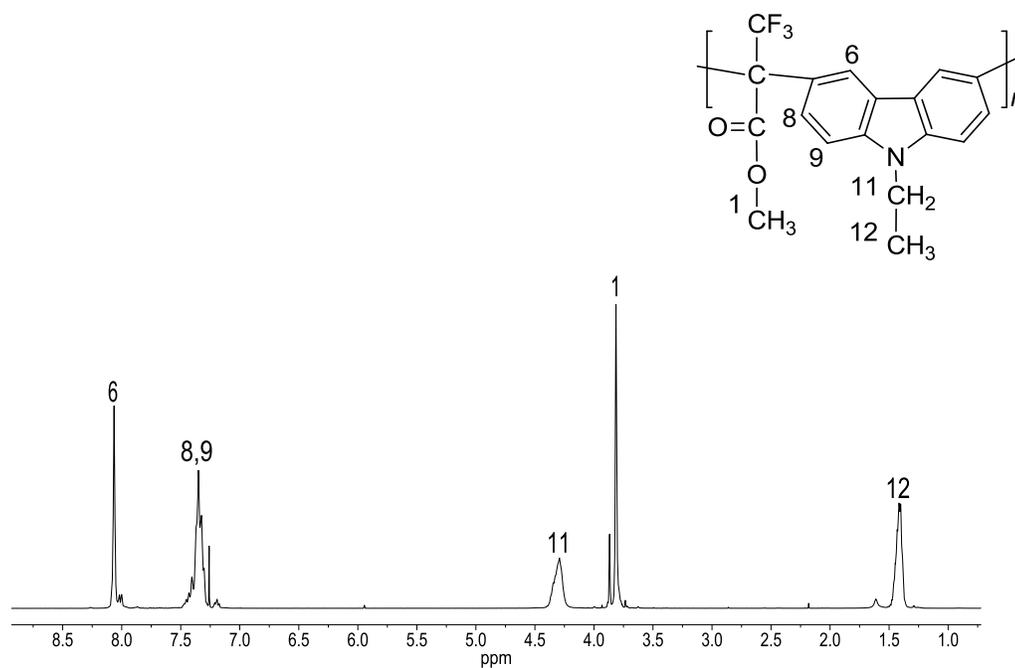
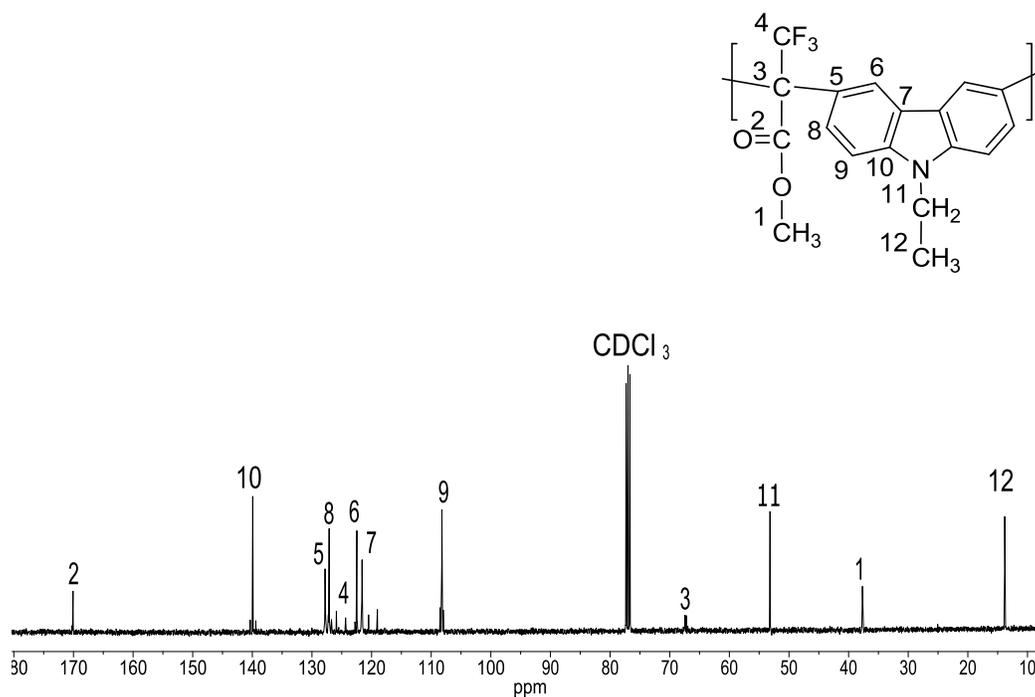
Espectro de ^{13}C NMR del polímero **2fB** en CDCl_3 .

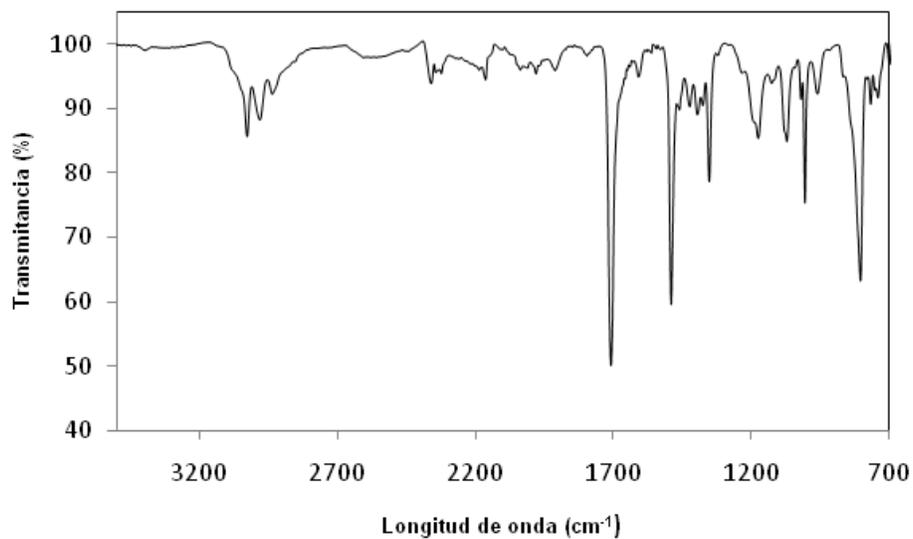


Espectro de FT-IR del polímero **2fB**.

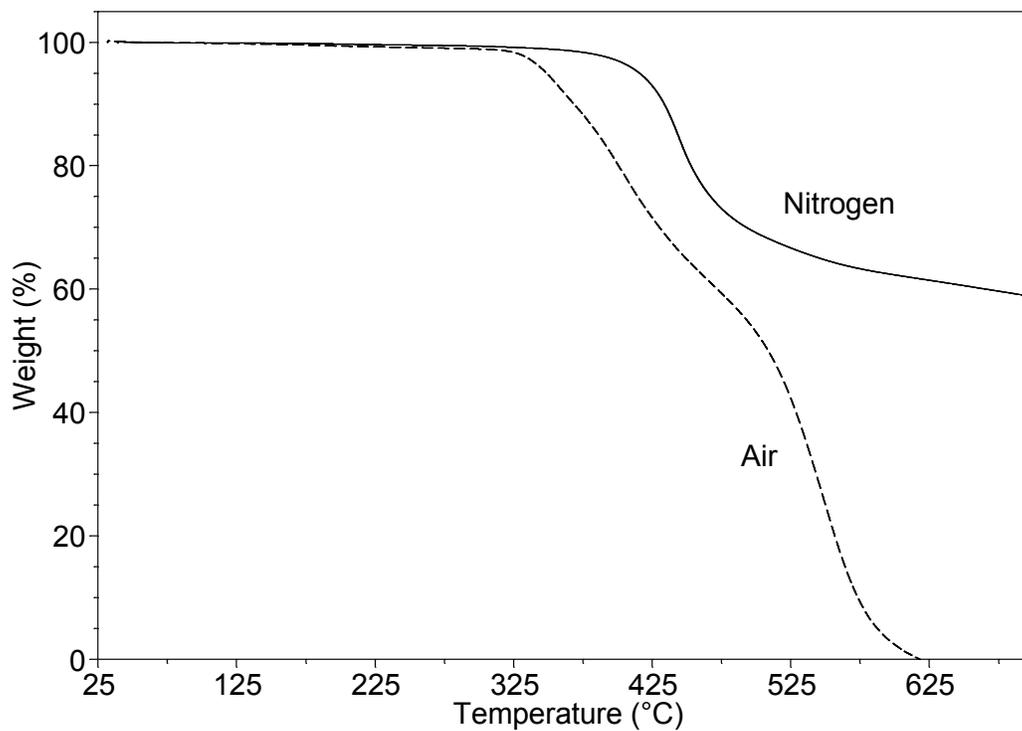
Termograma del polímero **2fB**Espectro de ^1H NMR del polímero **2xA** en CDCl_3 .



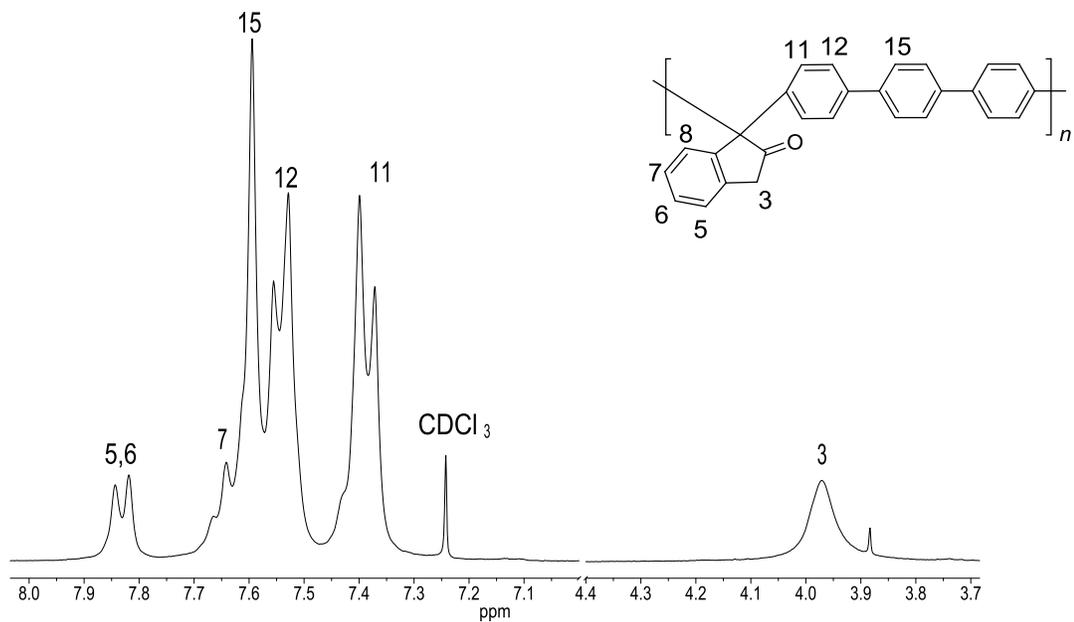
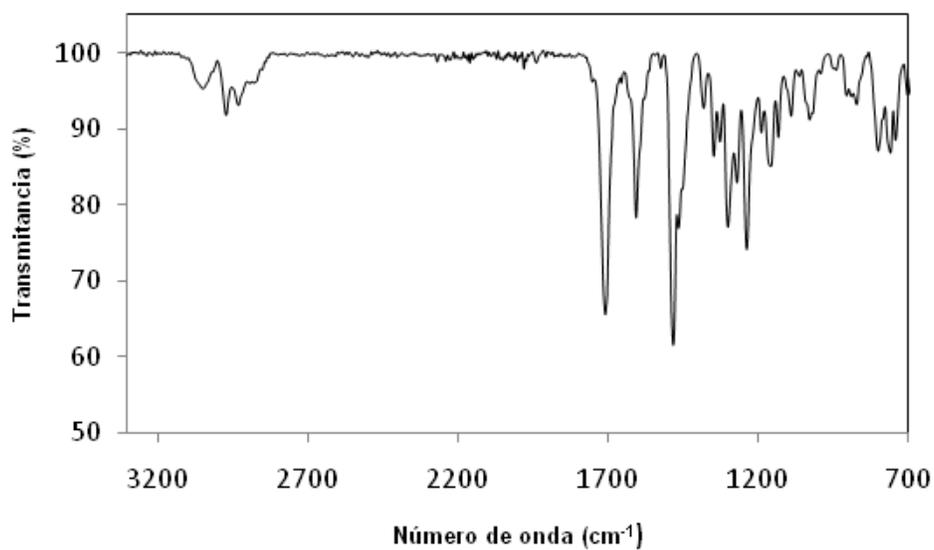
Espectro de ^1H RMN del polímero **2hD** en CDCl_3 .Espectro de ^{13}C RMN del polímero **2hD** (disolución en CDCl_3).

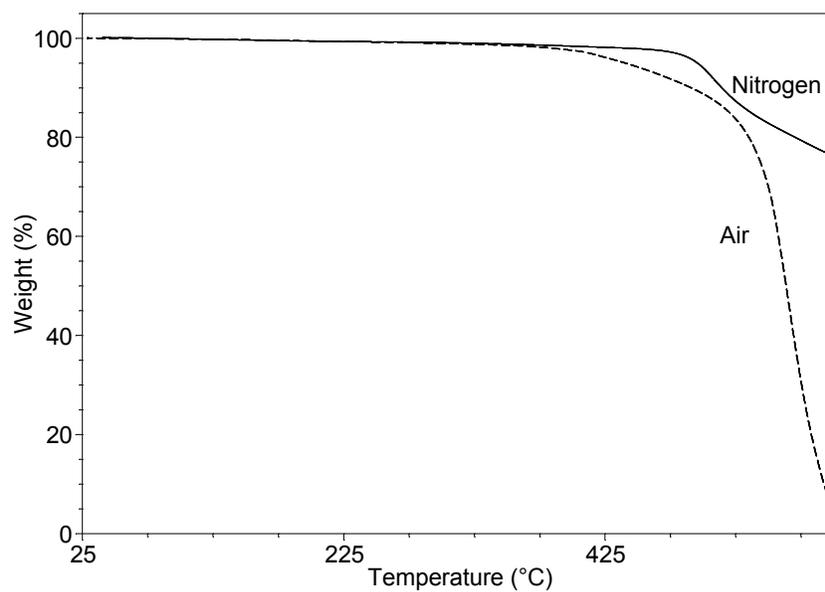
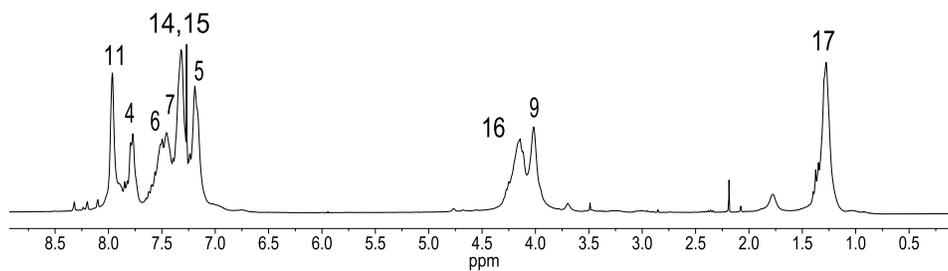
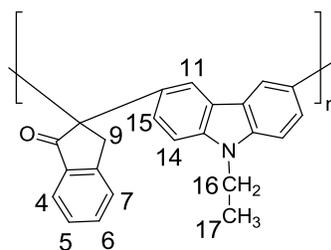


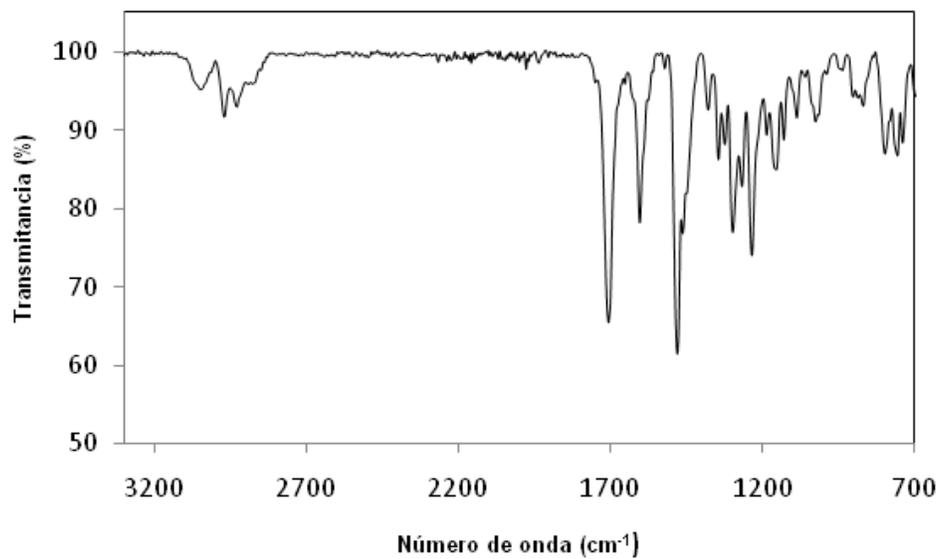
Espectro FT-IR del polímero **2hD**.



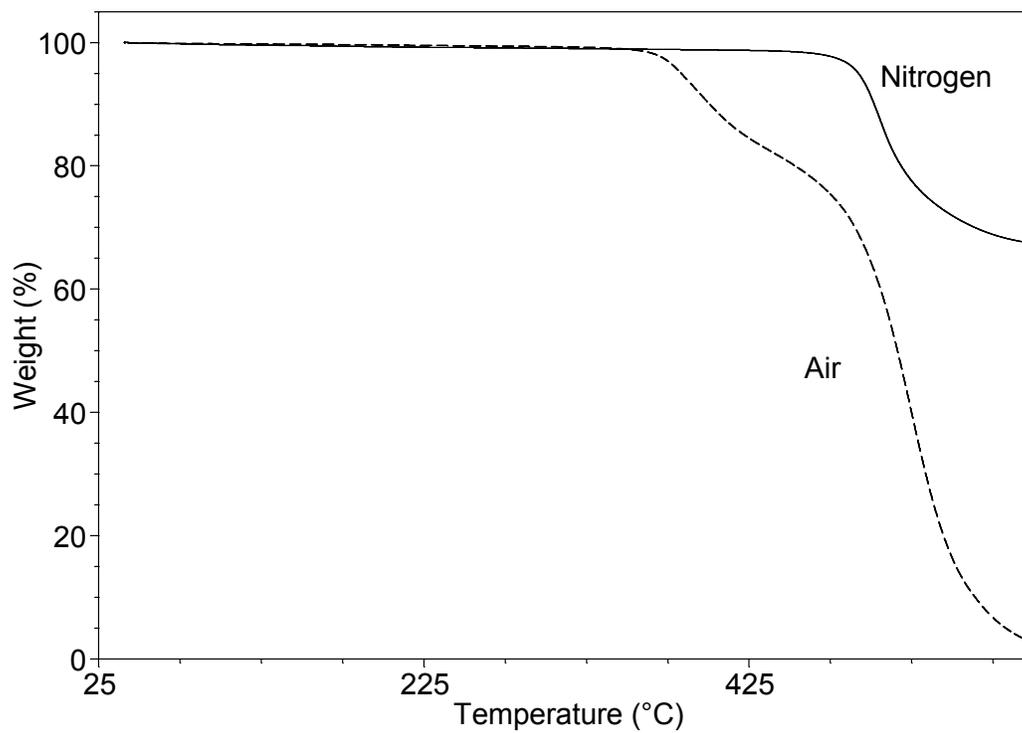
Termograma TGA del polímero **2hD**.

Anexo B: α -Dicetonas aromáticasEspectro de ^1H de RMN del polímero **2iA** en CDCl_3 .Espectro FT-IR del polímero **2iA**.

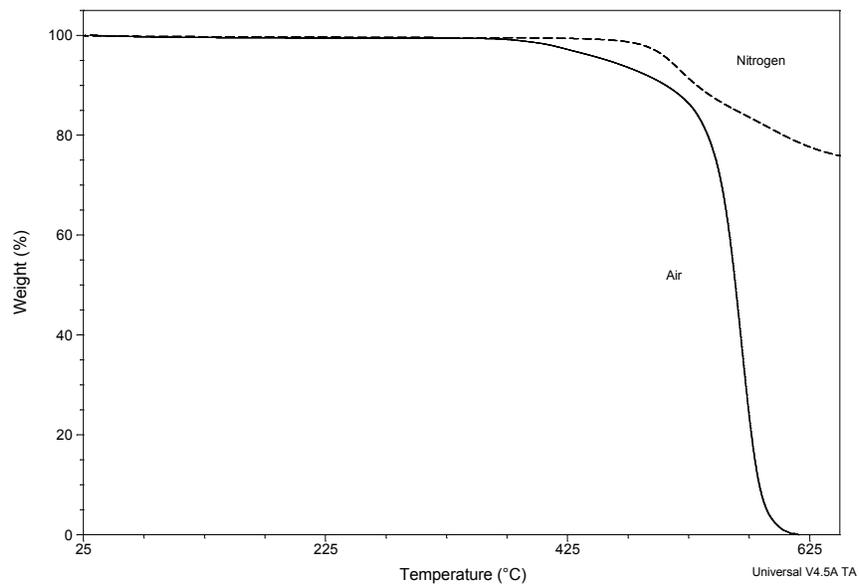
Termograma TGA del polímero **2iA**.Espectro de ¹H de RMN del polímero **2iD** en CDCl₃.



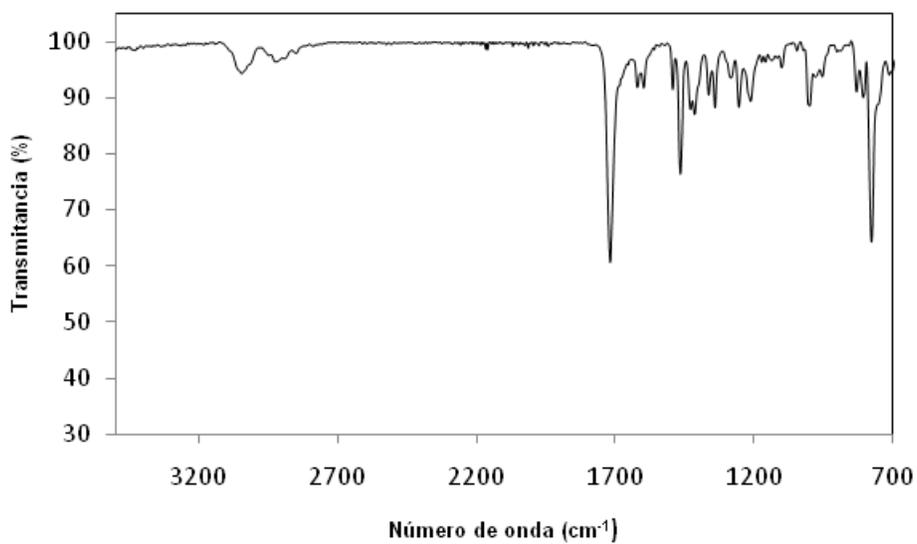
Espectro FT-IR del polímero **2iD**.



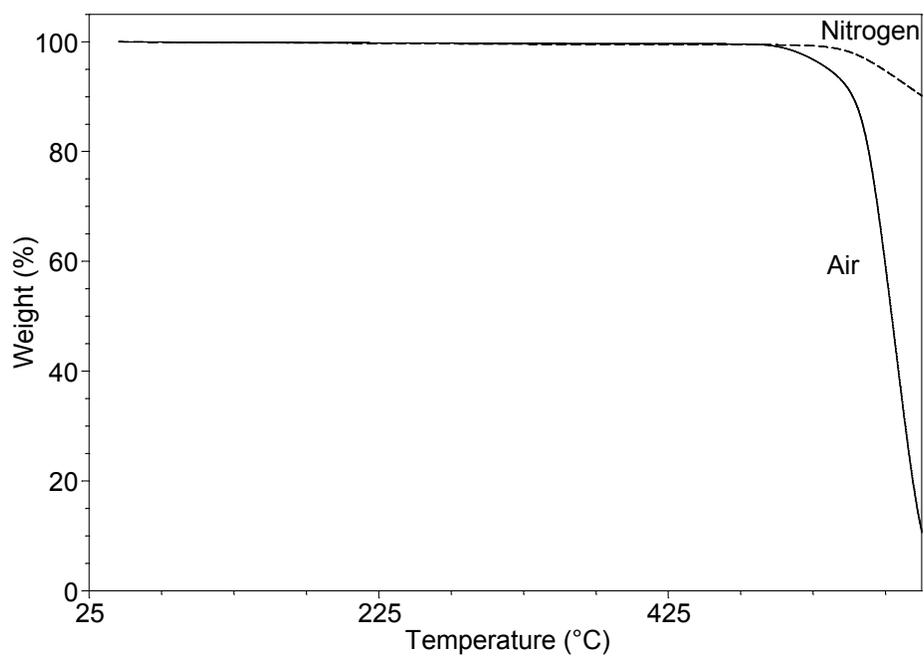
Termograma TGA del polímero **2iD**.



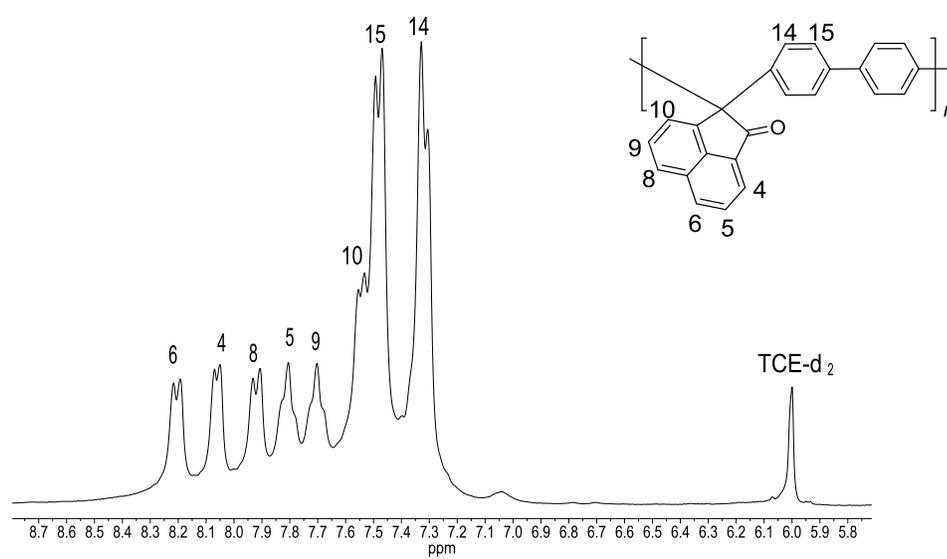
Termograma TGA del polímero **2iE**.



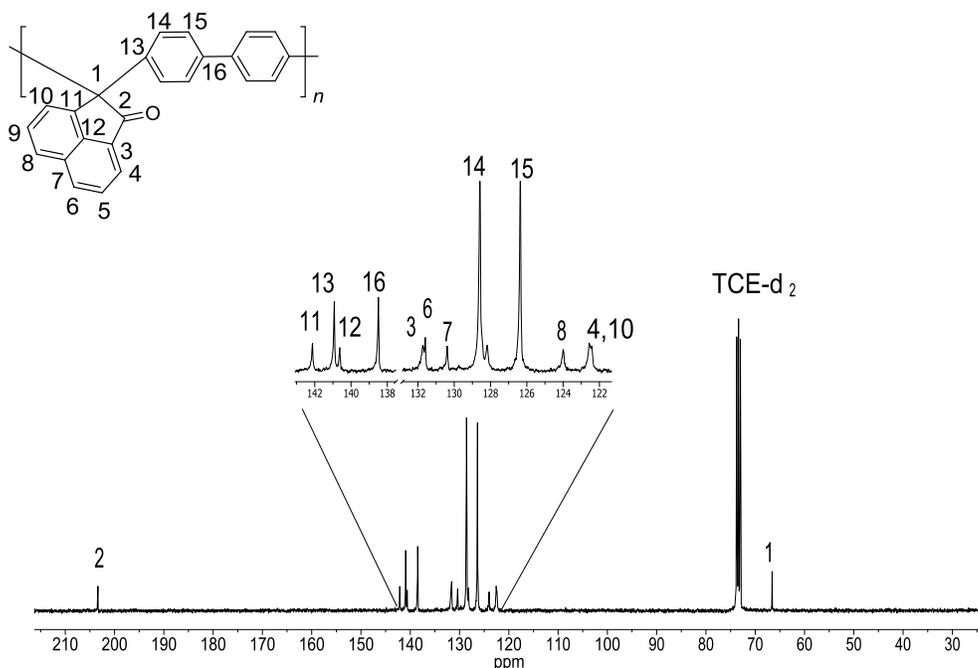
Espectro FT-IR del polímero **2mA**.



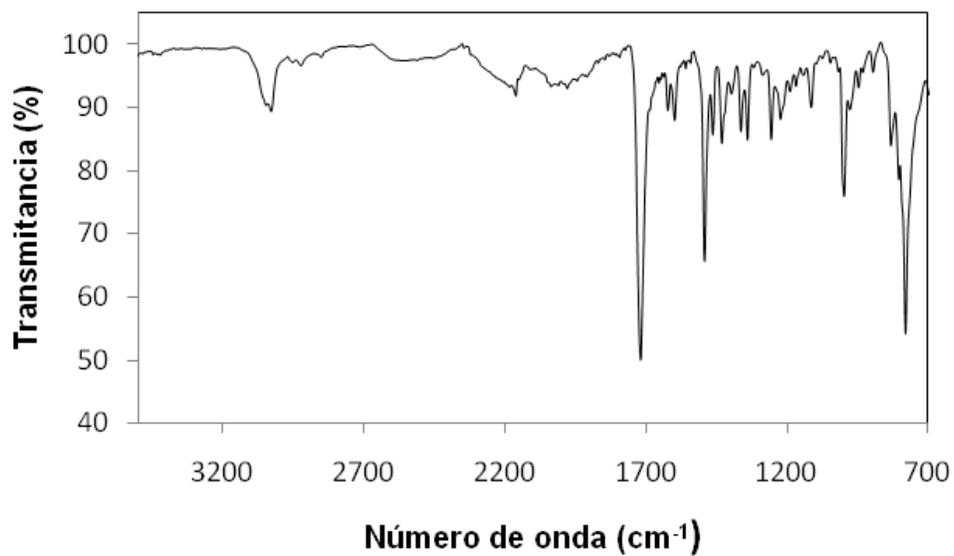
Termograma TGA del polímero **2mA**.



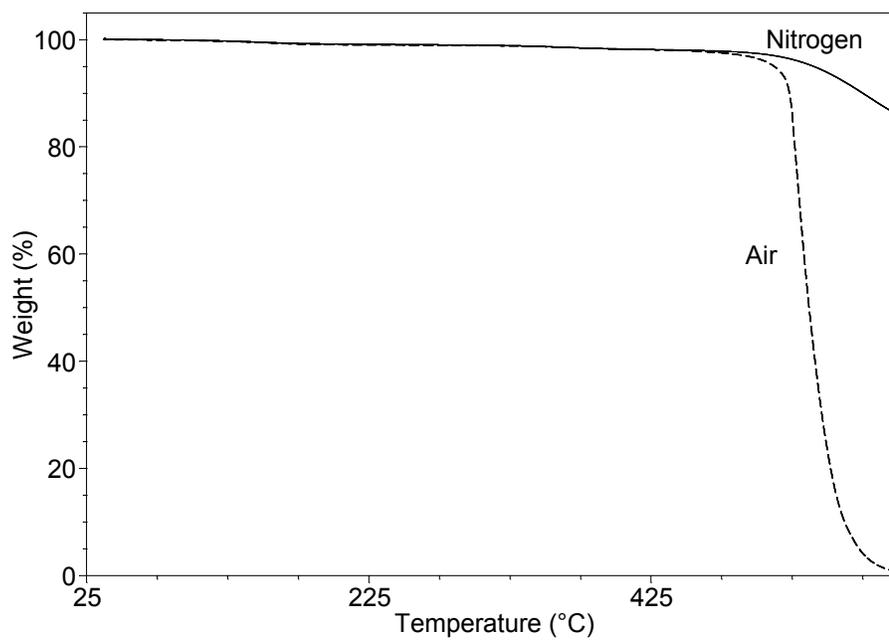
Espectro ¹H RMN del polímero **2mB**.



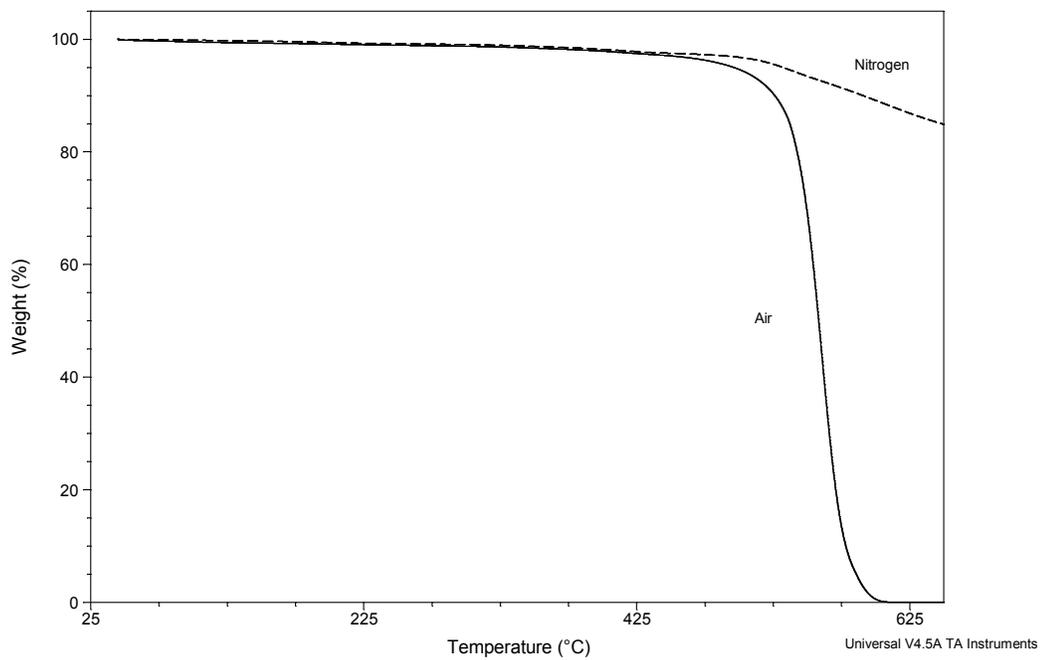
Espectro ^{13}C RMN del polímero **2mB**.



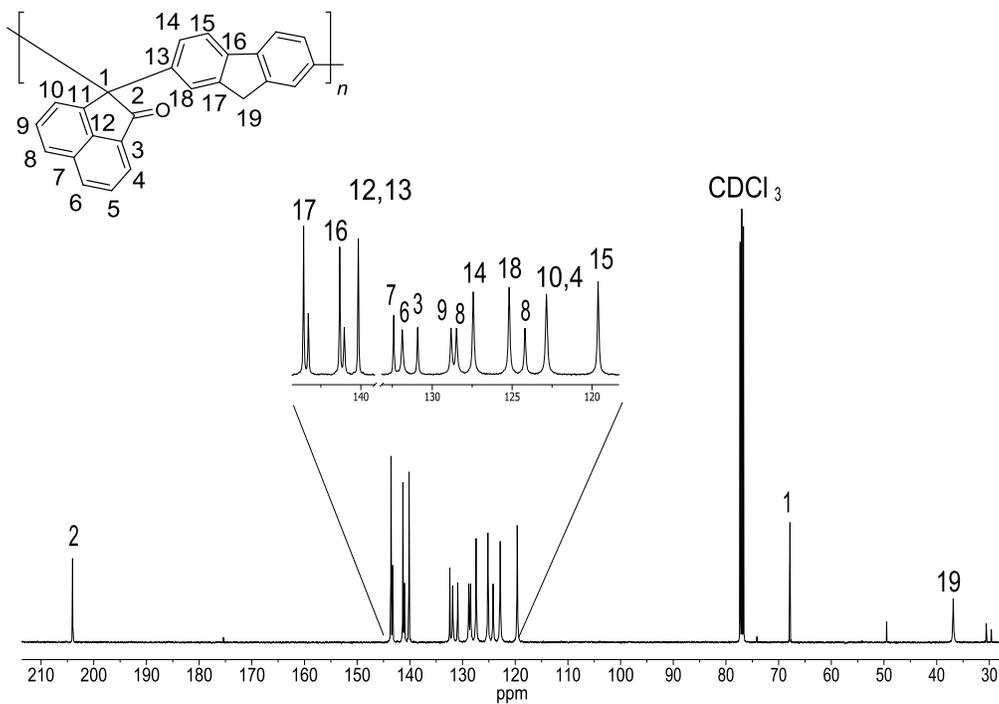
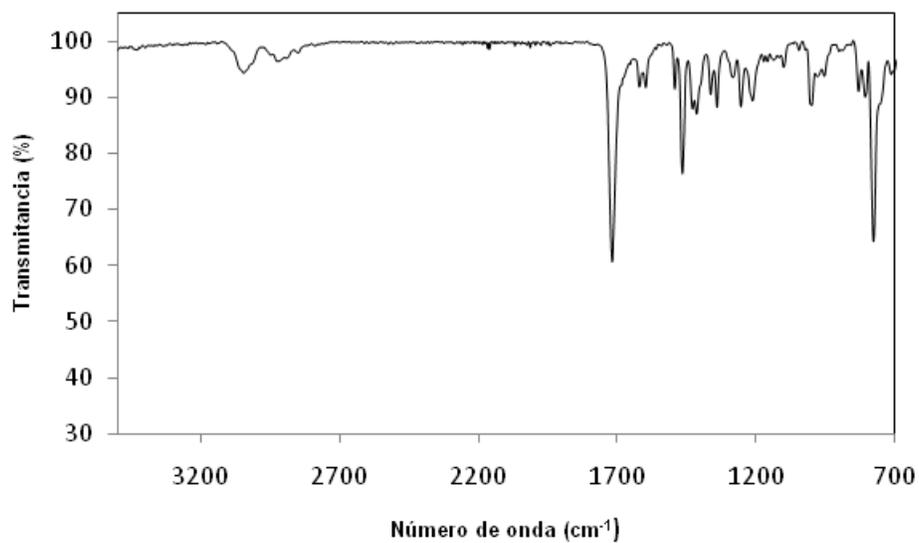
Espectro FT-IR del polímero **2mB**.

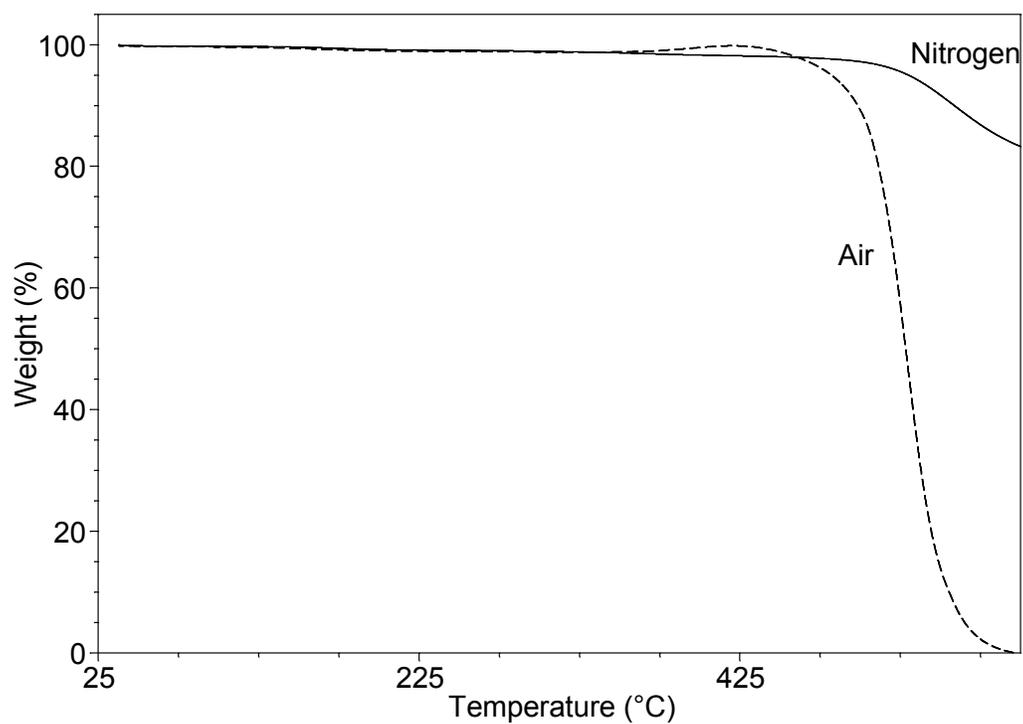


Termograma TGA del polímero **2mB**.

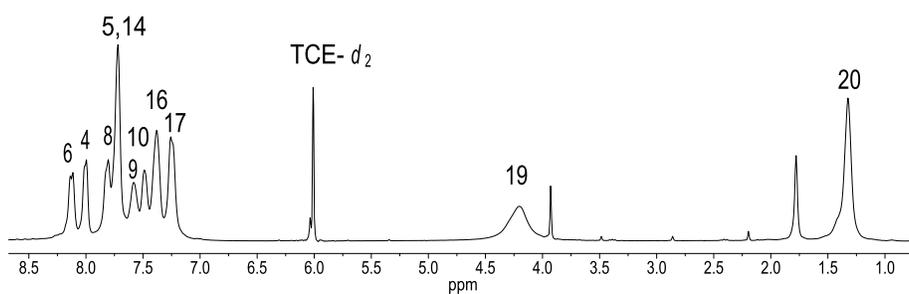
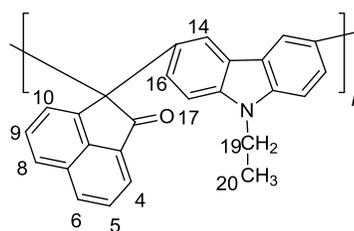


Termograma TGA del polímero **2mE**.

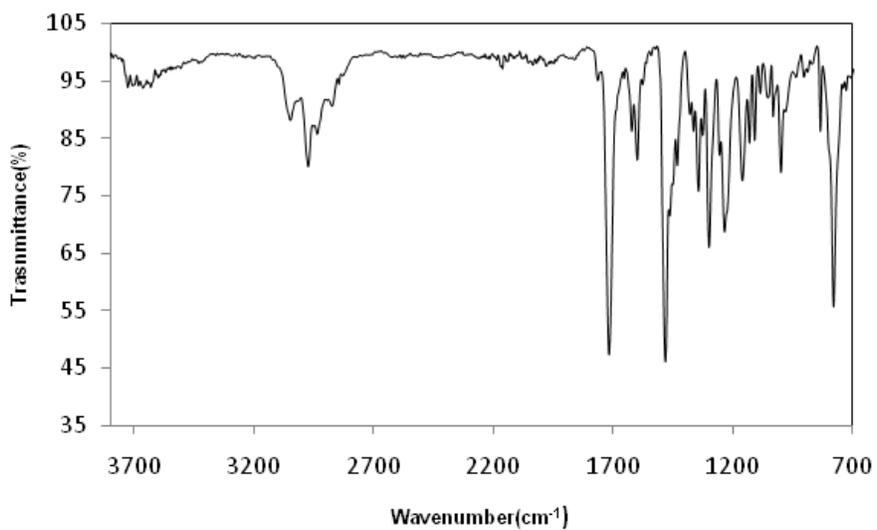
Espectro de ^{13}C RMN de **2mC** en CDCl_3 .Espectro FT-IR del polímero **2mC**.



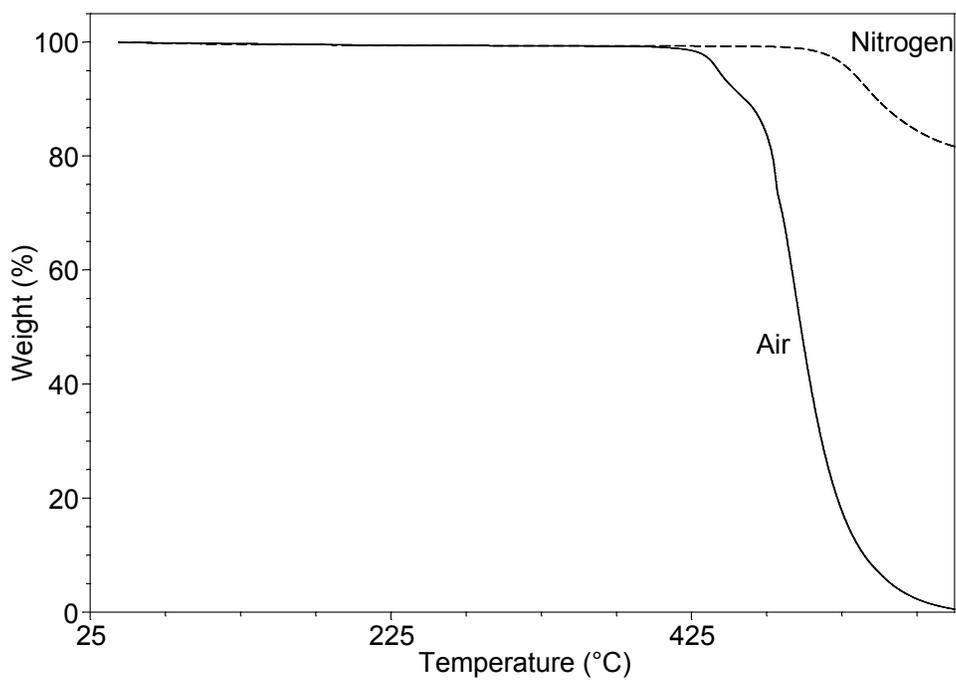
Termograma TGA del polímero **2mC**.



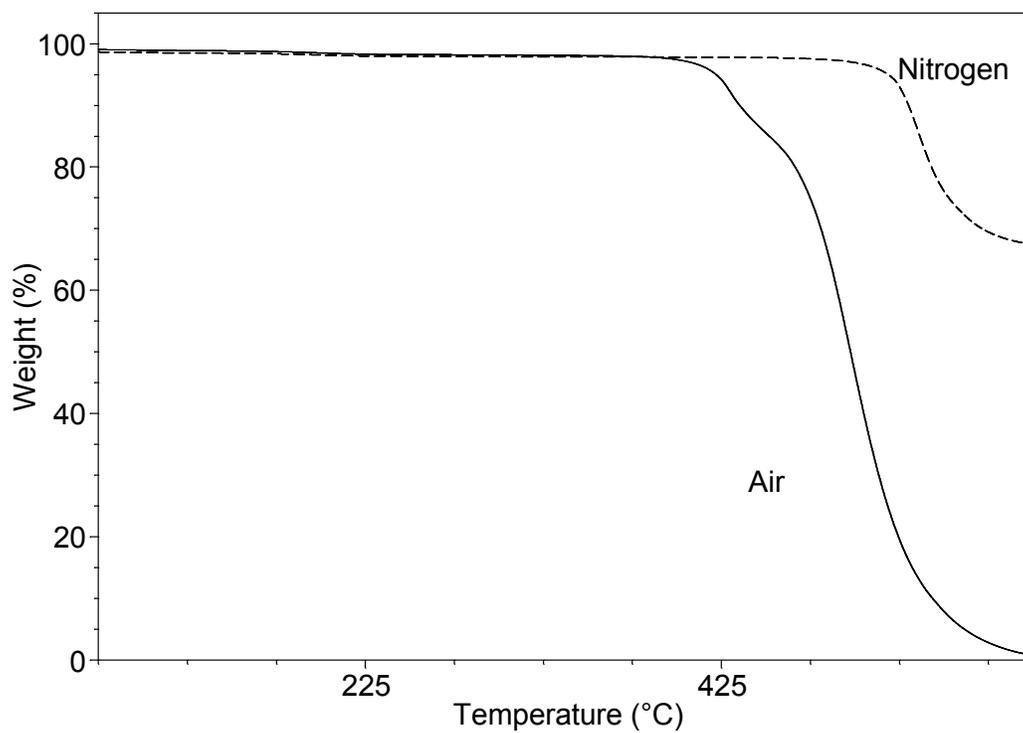
Espectro de ¹H RMN del polímero **2mD** en TCE-d₂.



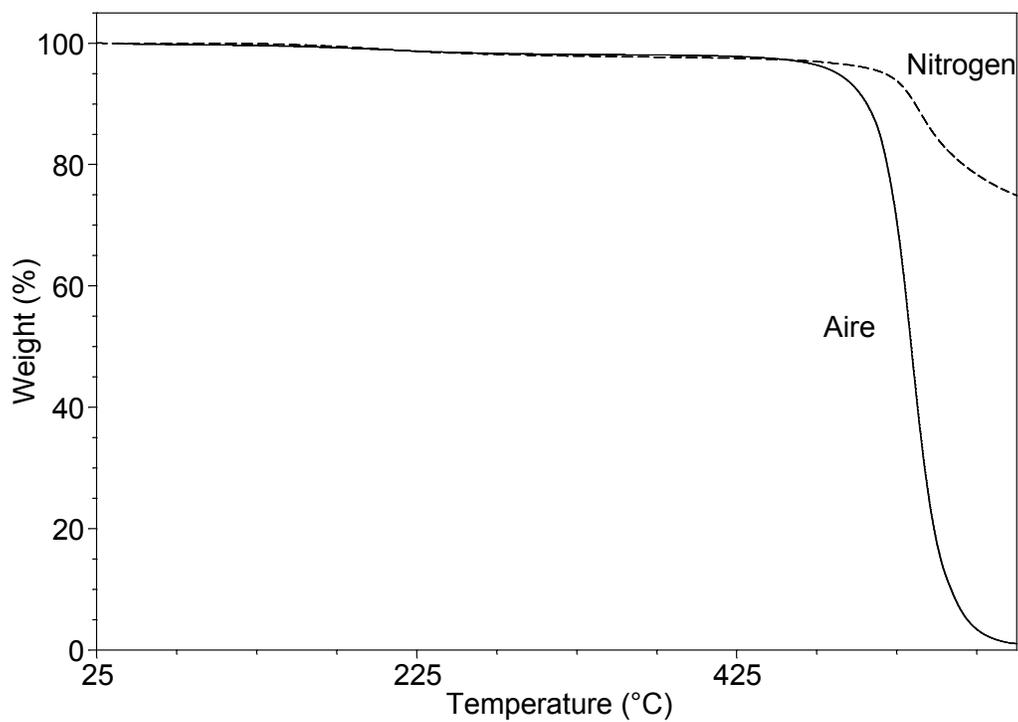
Espectro FT-IR del polímero **2mD**.



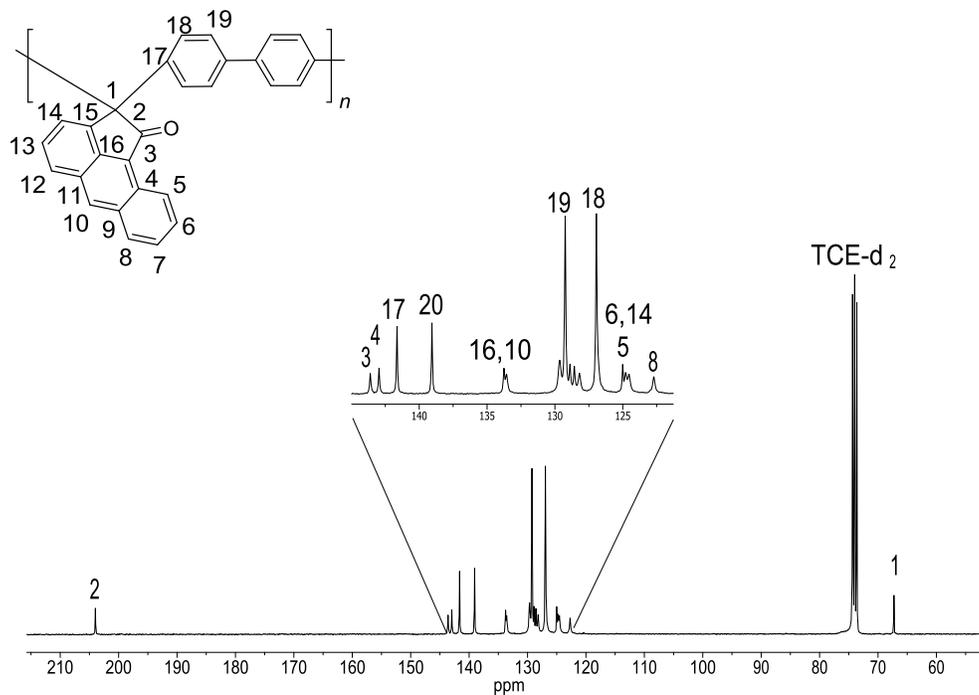
Termograma TGA del polímero **2mD**.



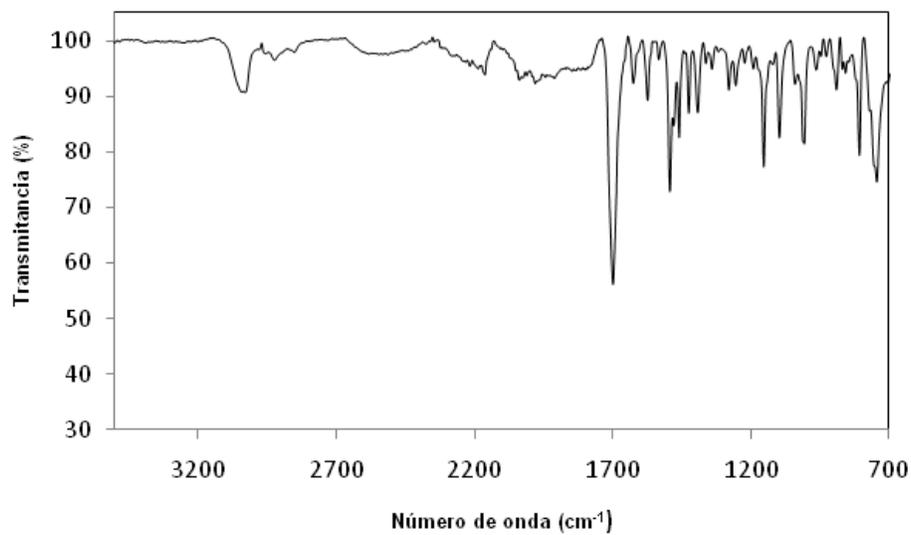
Termograma TGA del polímero **2mpD**.



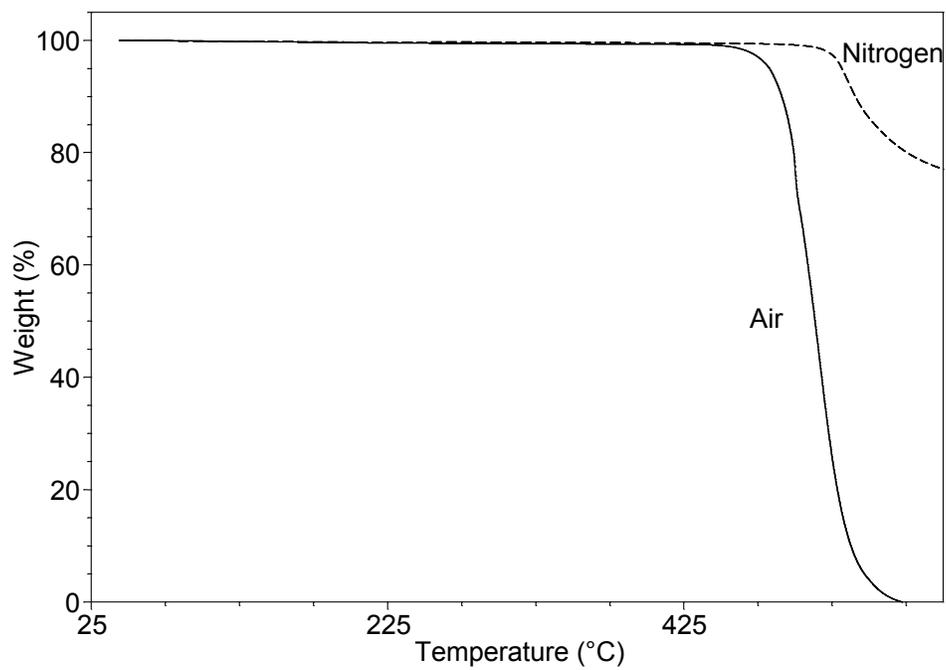
Termograma TGA del polímero **2nA**.



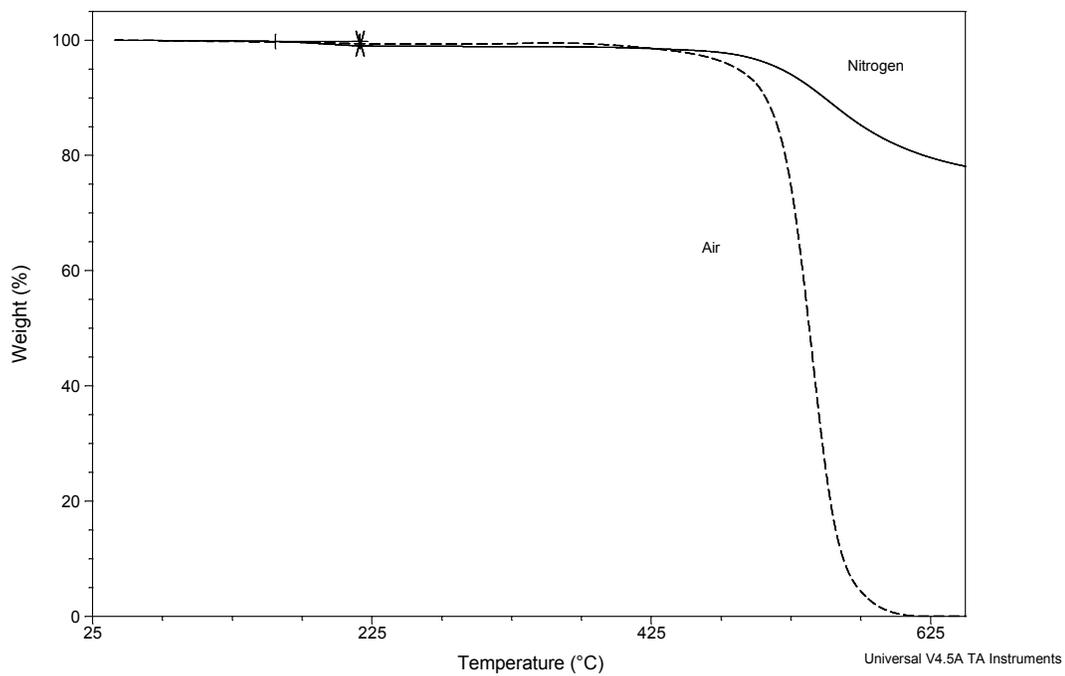
Espectro ^1H RMN del polímero **2nB** en TCE- d_2 .



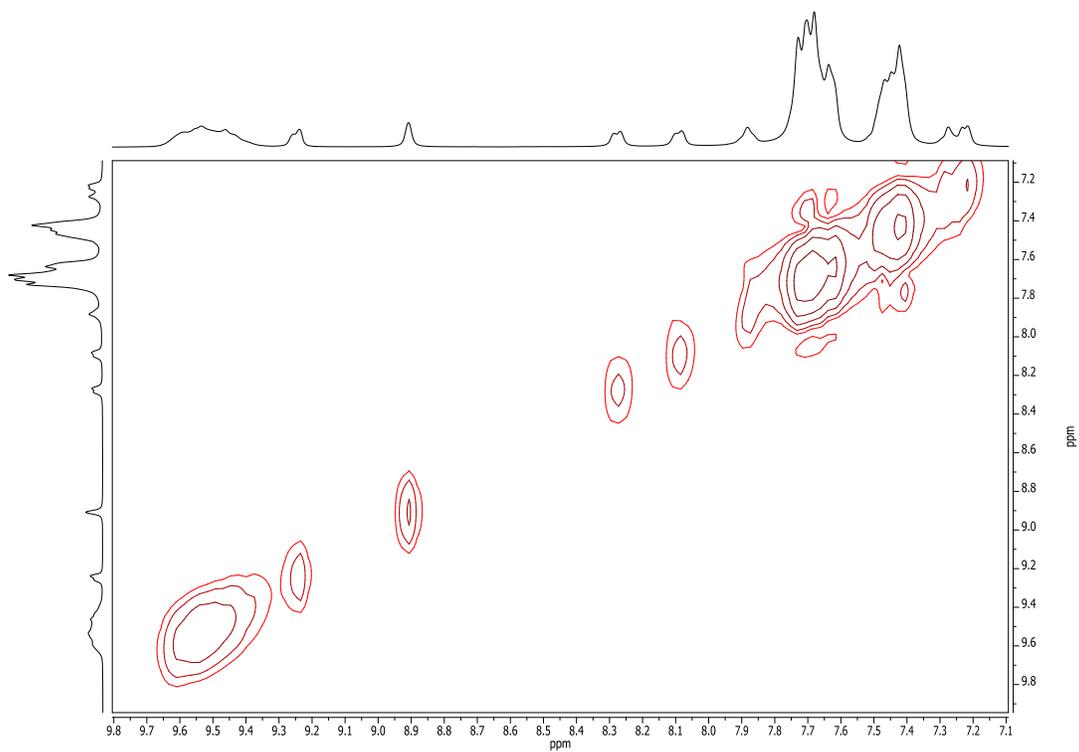
Espectro FT-IR del polímero **2nB**.



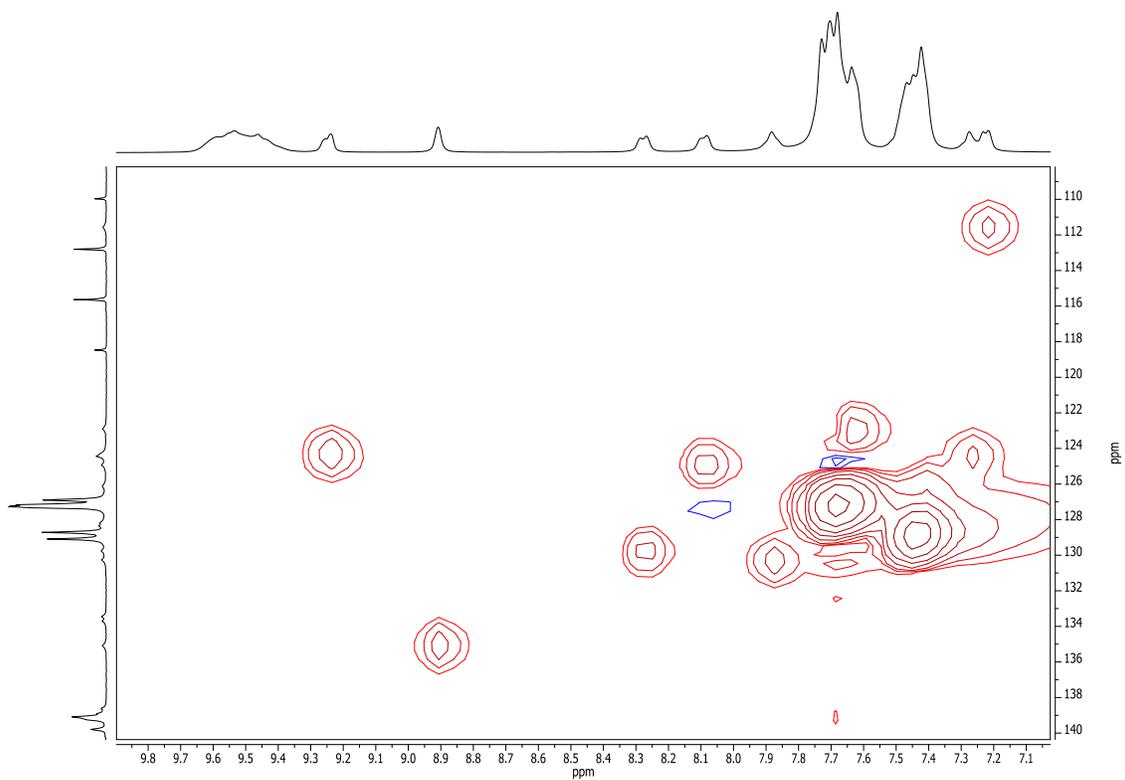
Termograma TGA del polímero **2nB**.



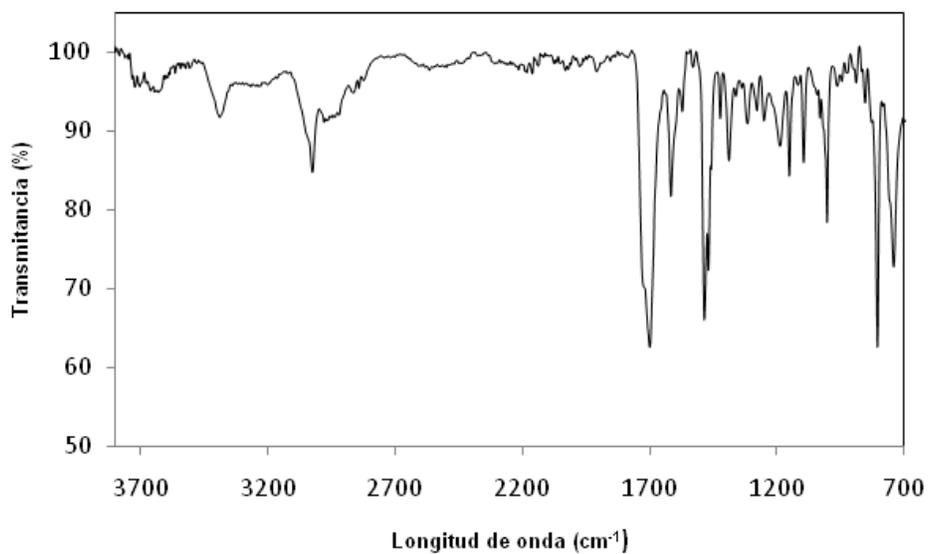
Termograma TGA del polímero **2nE**.



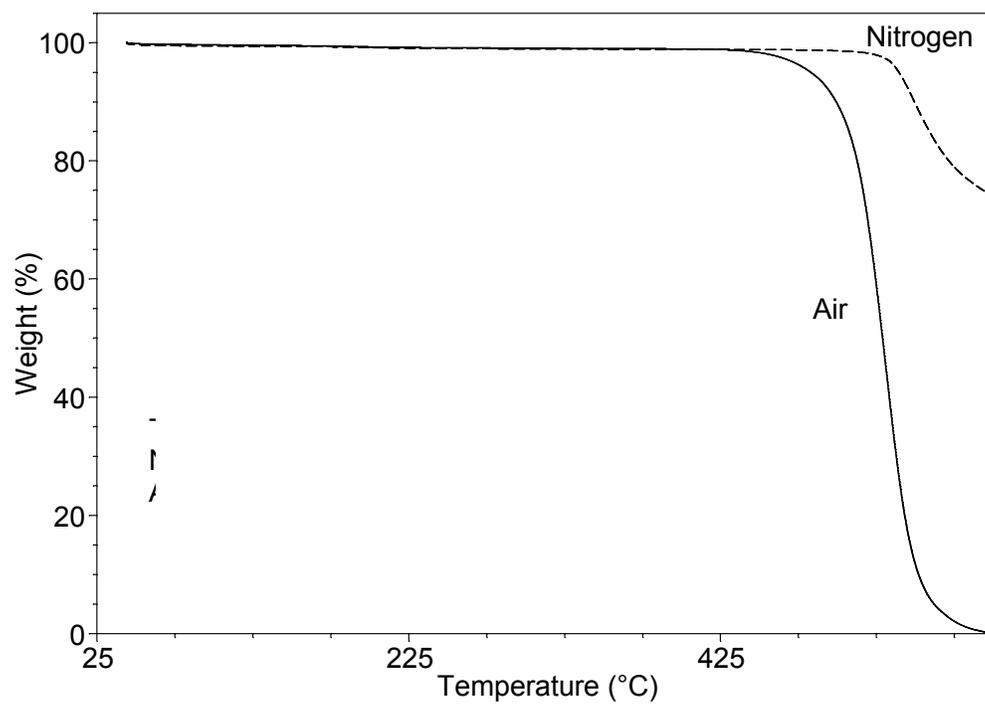
Espectro COSY del copolímero **2npA**.



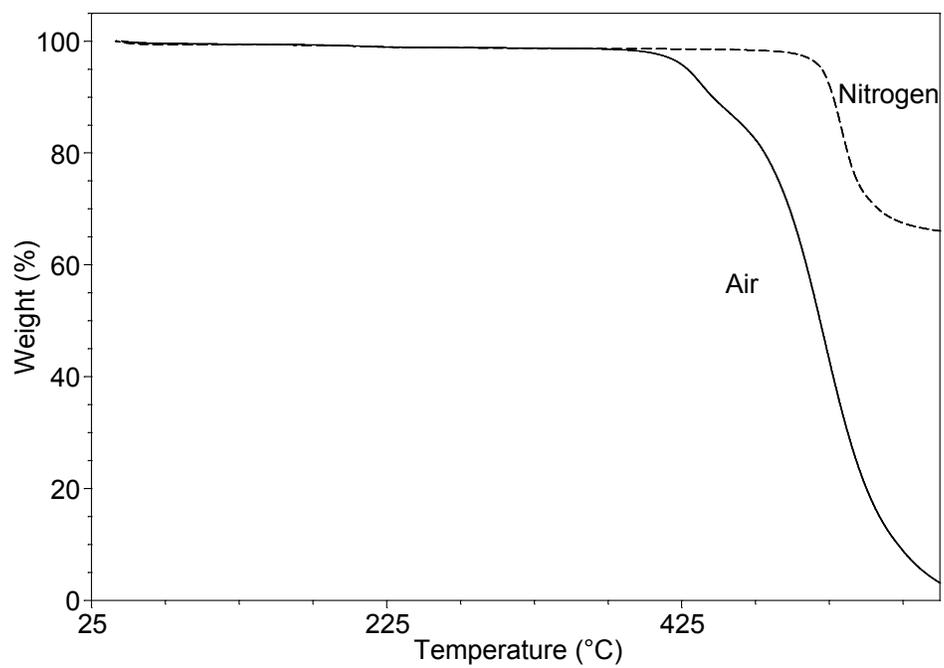
Espectro HSQC del copolímero **2npA**.



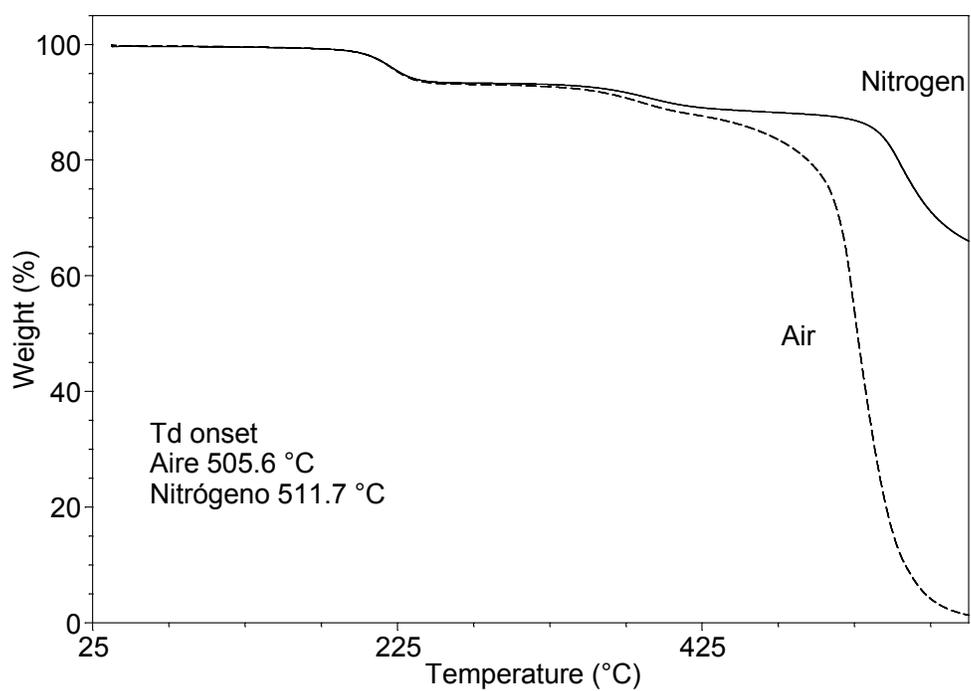
Espectro FT-IR del copolímero **2npA**.



Termograma TGA del copolímero **2npA**.

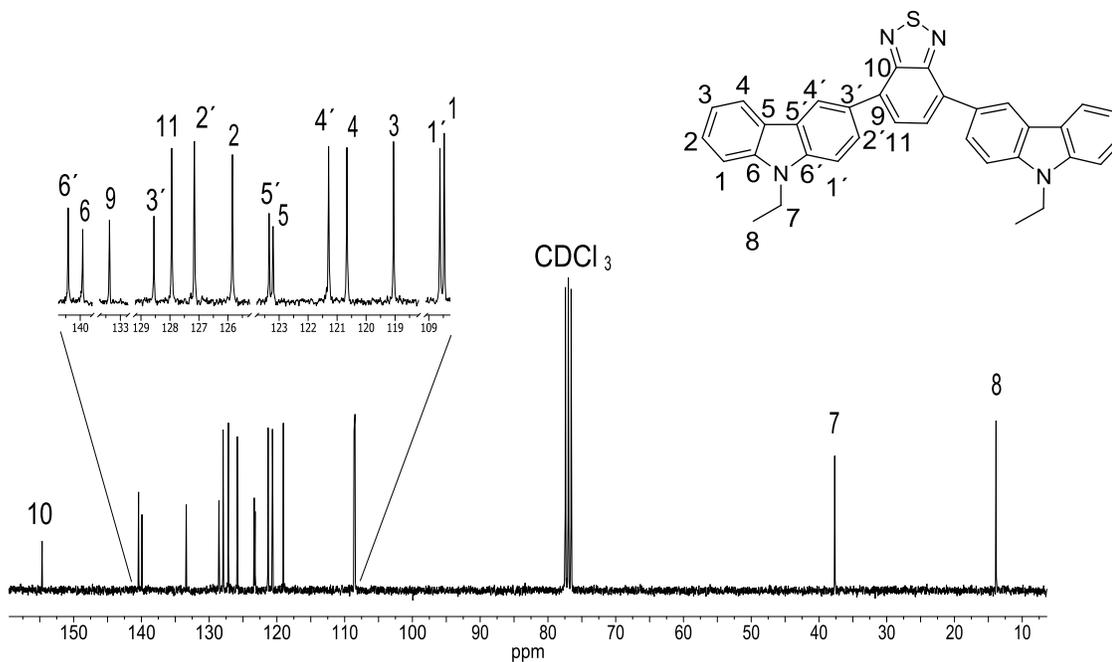


Termograma TGA del polímero **2npD**.

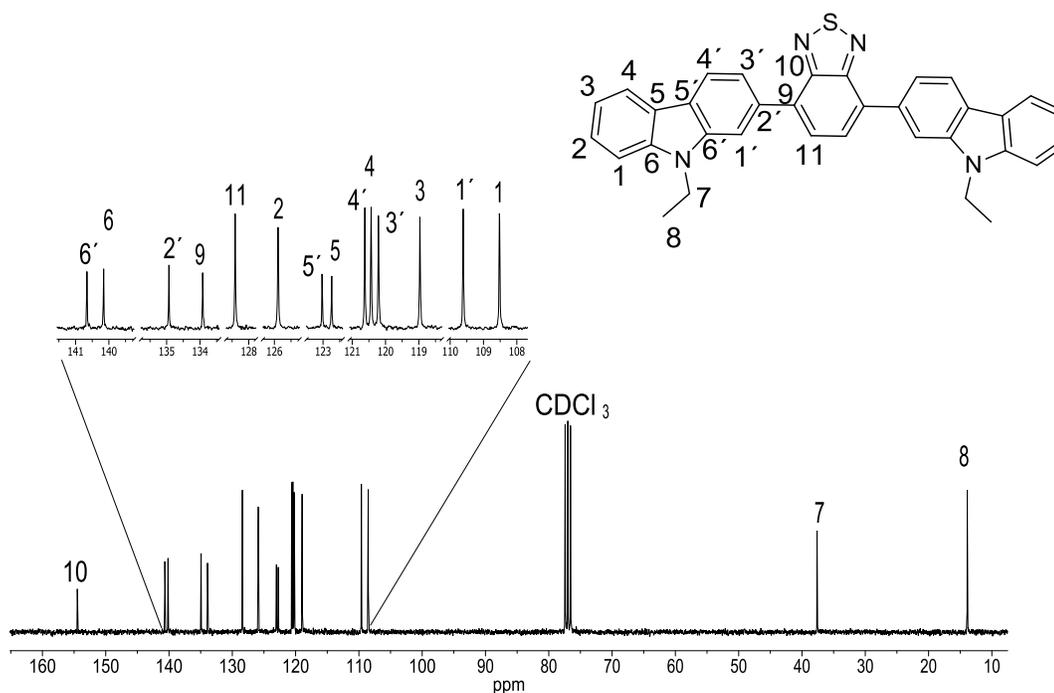


Termograma TGA del polímero **2npA**.

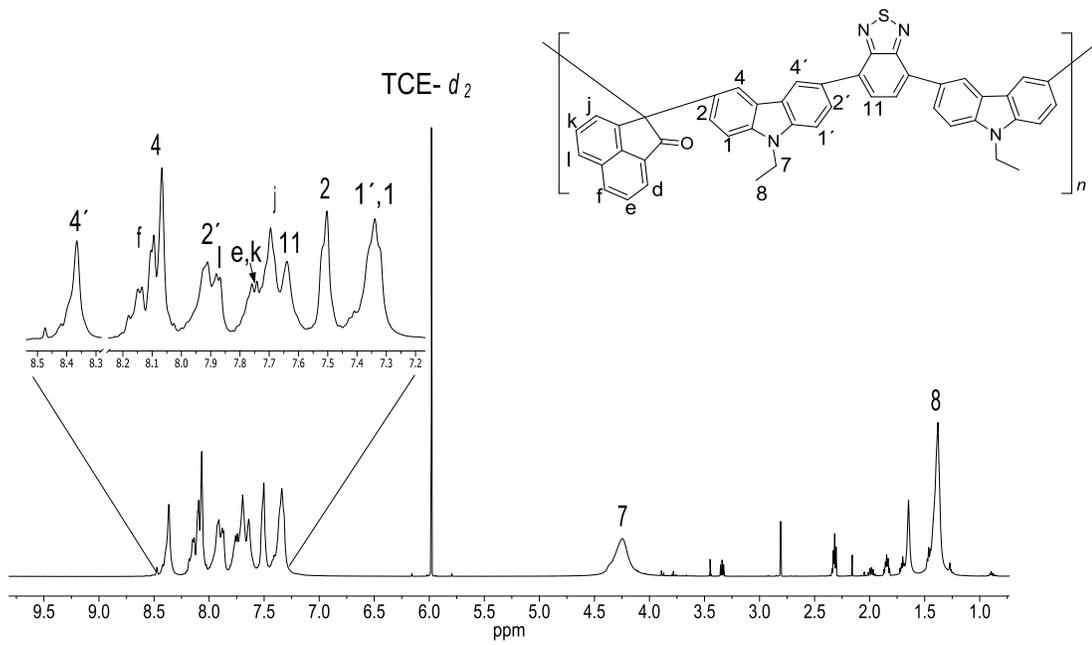
Anexo C: Aromáticos tipo D-A-D



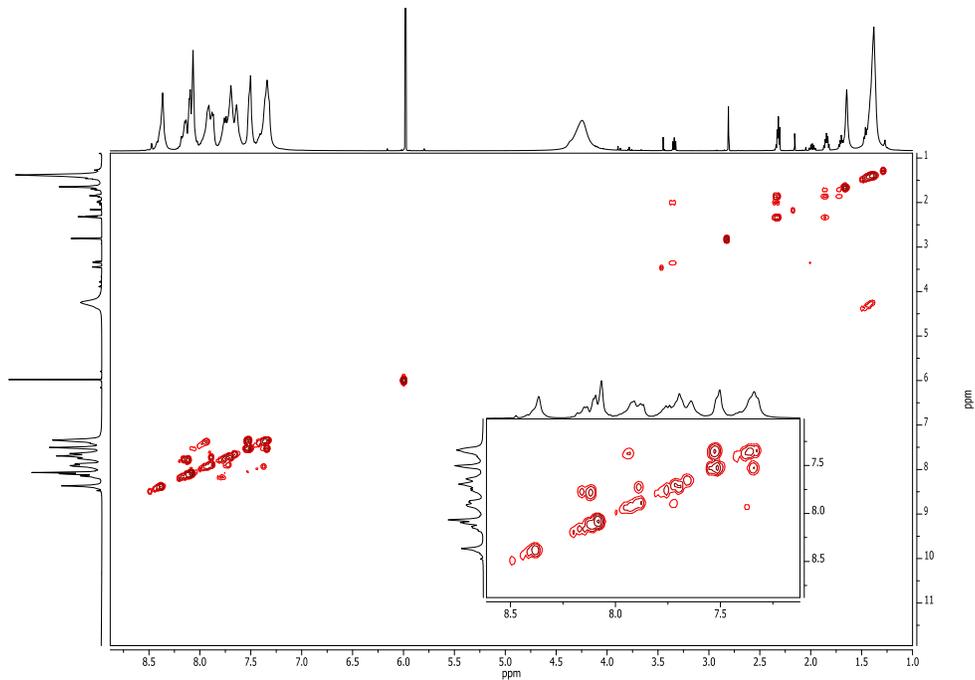
Espectro ¹³C RMN de **M3** en CDCl₃.



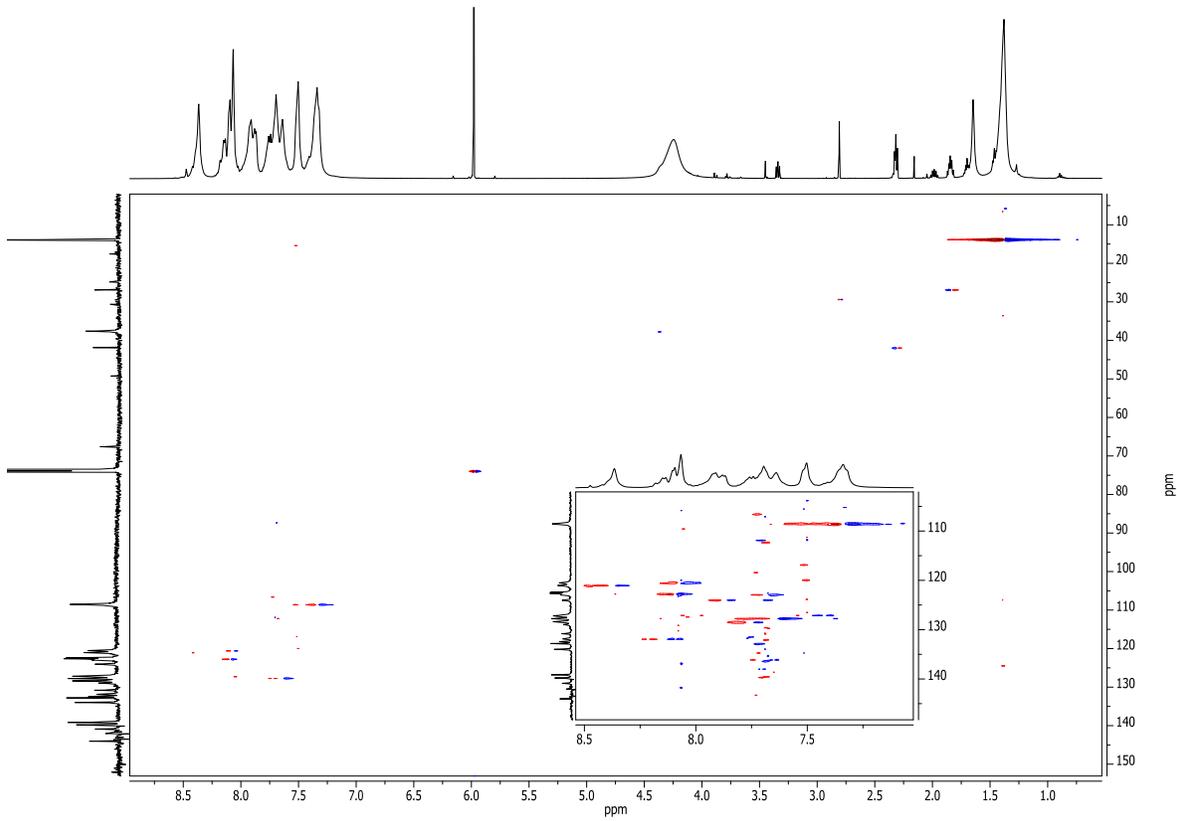
Espectro ¹³C RMN de **M4** en CDCl₃.



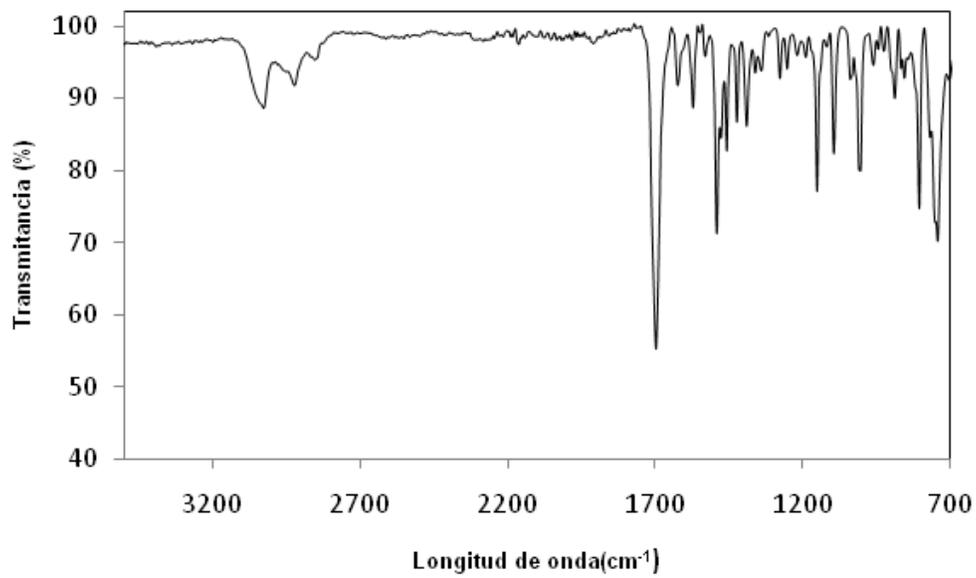
Espectro de ^1H RMN del polímero de **2mM3** en TCE-d_2 .



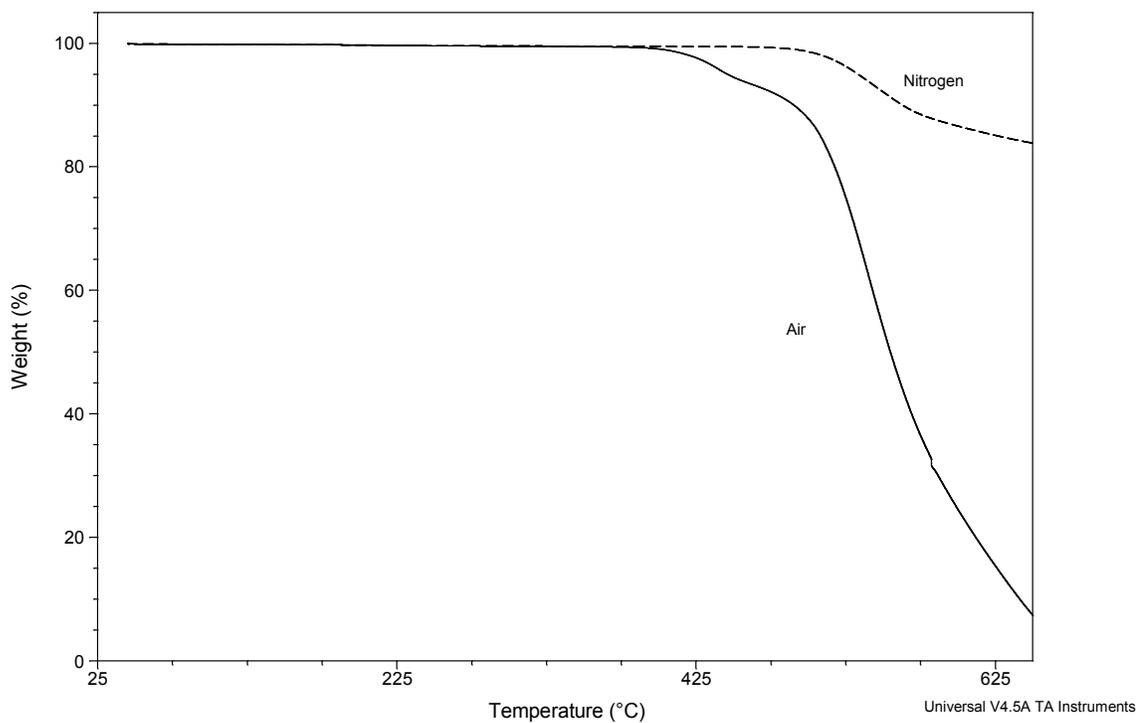
Espectro COSY de **2mM3**.



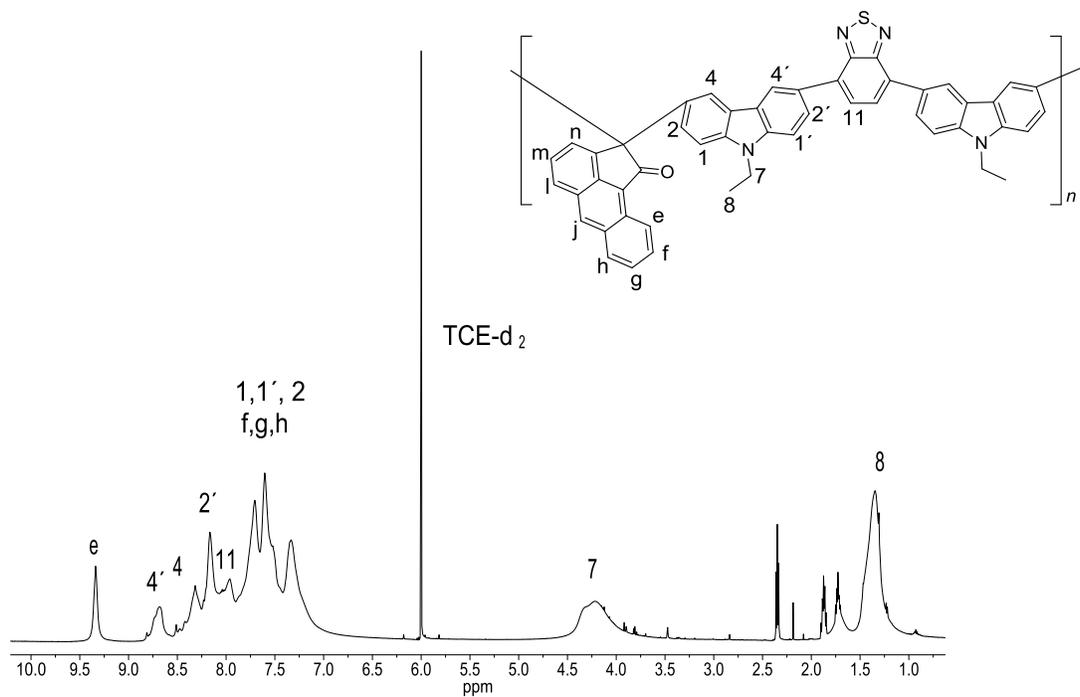
Espectro HSQC del polímero **2mM3**.



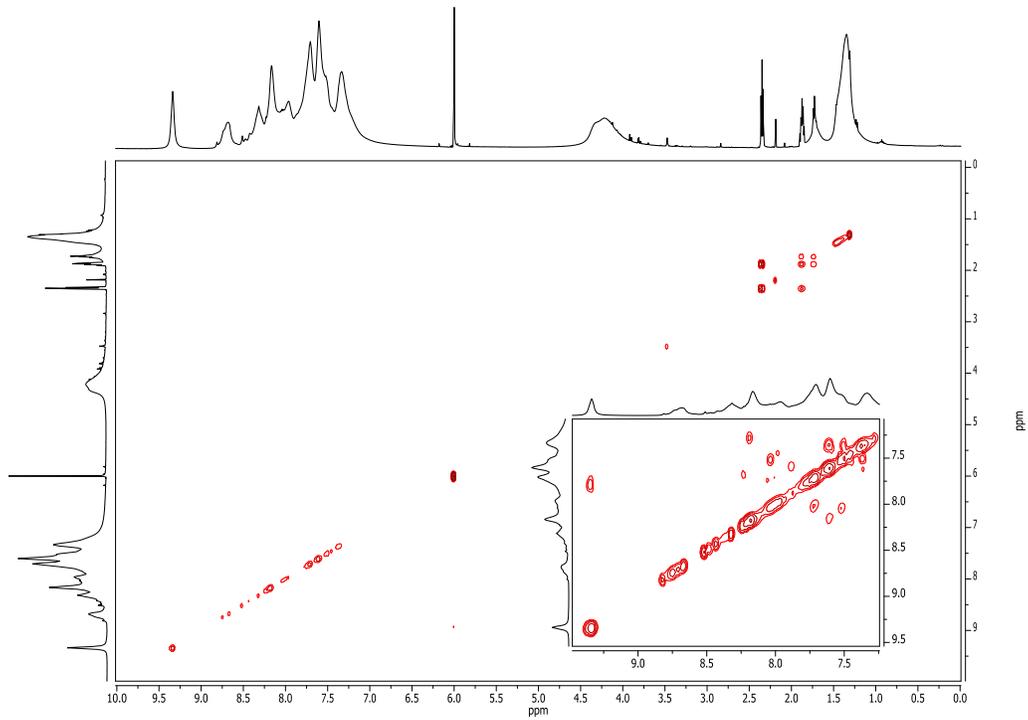
Espectro FT-IR del polímero **2mM3**.



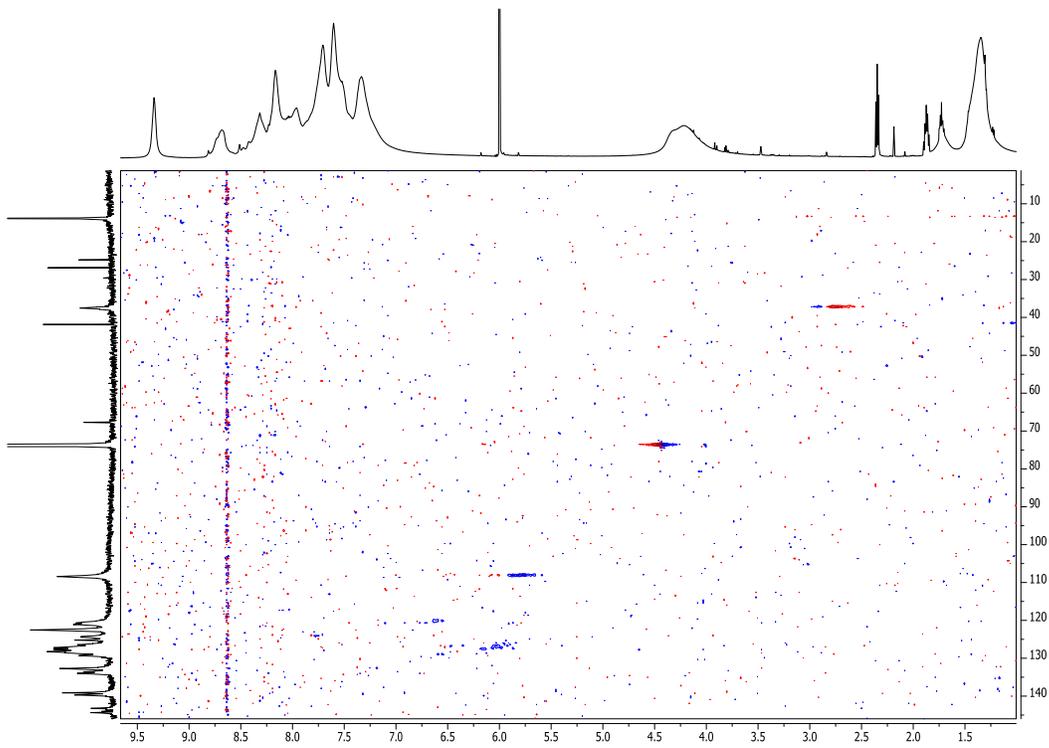
Termograma TGA del polímero **2mM3**.



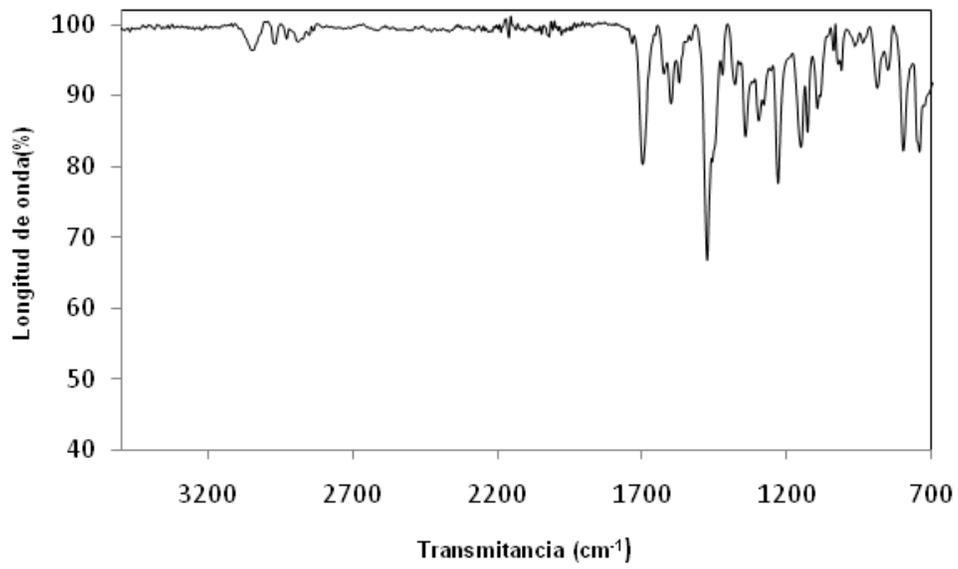
Espectro de ¹H RMN del polímero **2nM3** en TCE-d₂.



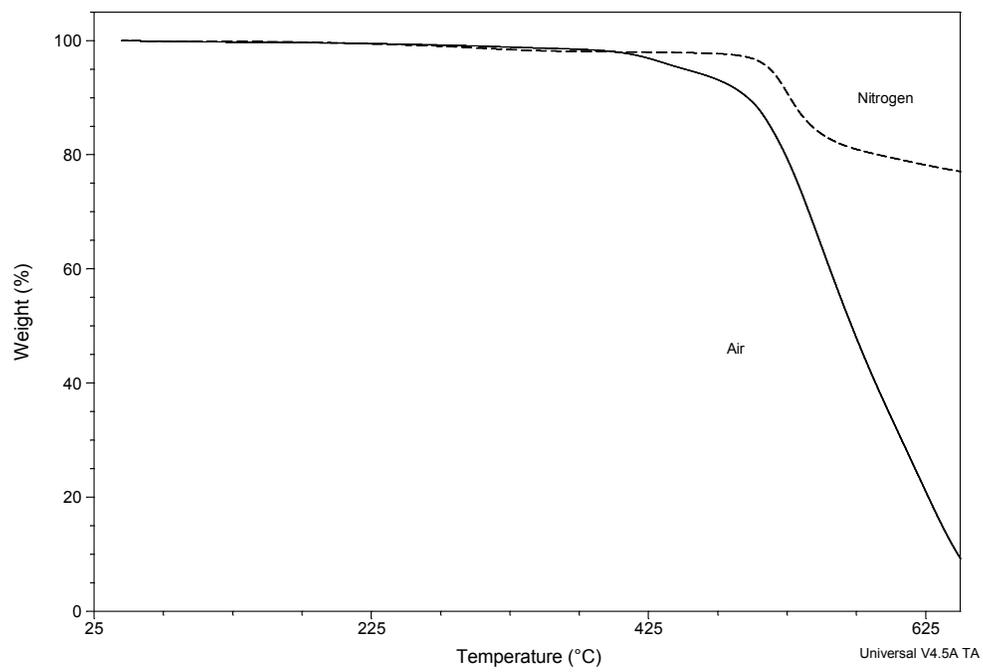
Espectro COSY del polímero **2nM3** en TCE-d₂.



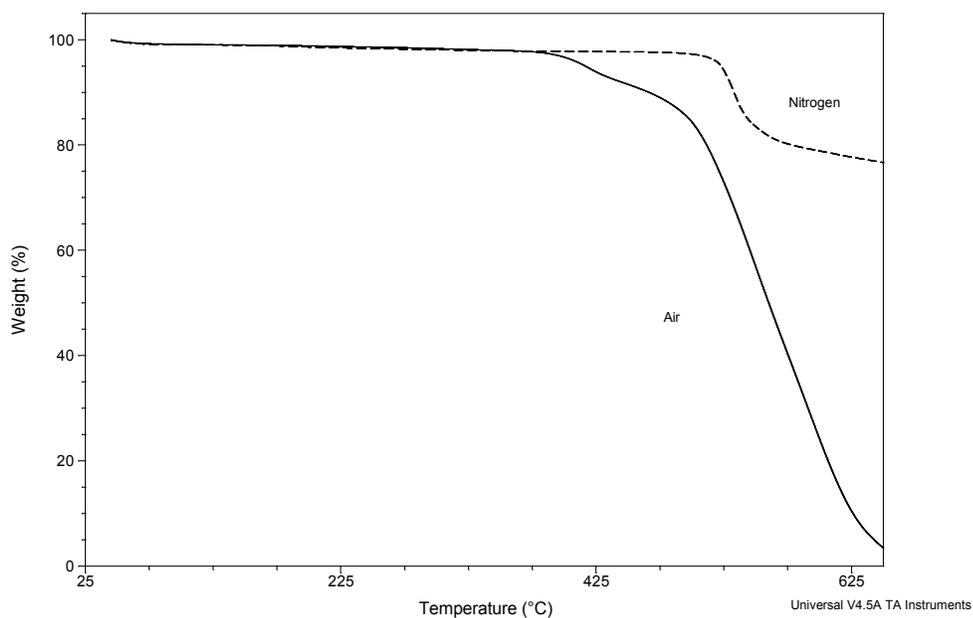
Espectro COSY del polímero **2nM3** en TCE-d₂.



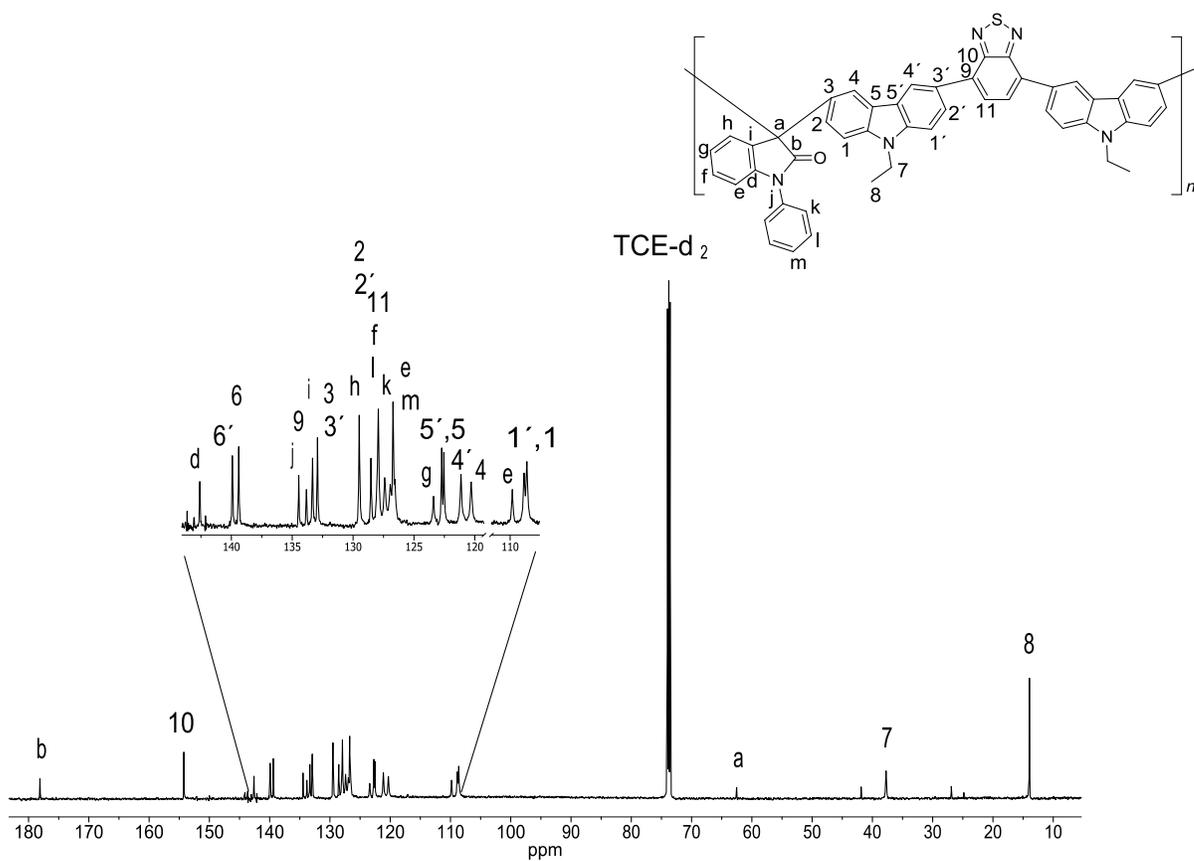
Espectro FT-IR del polímero **2nM3**.



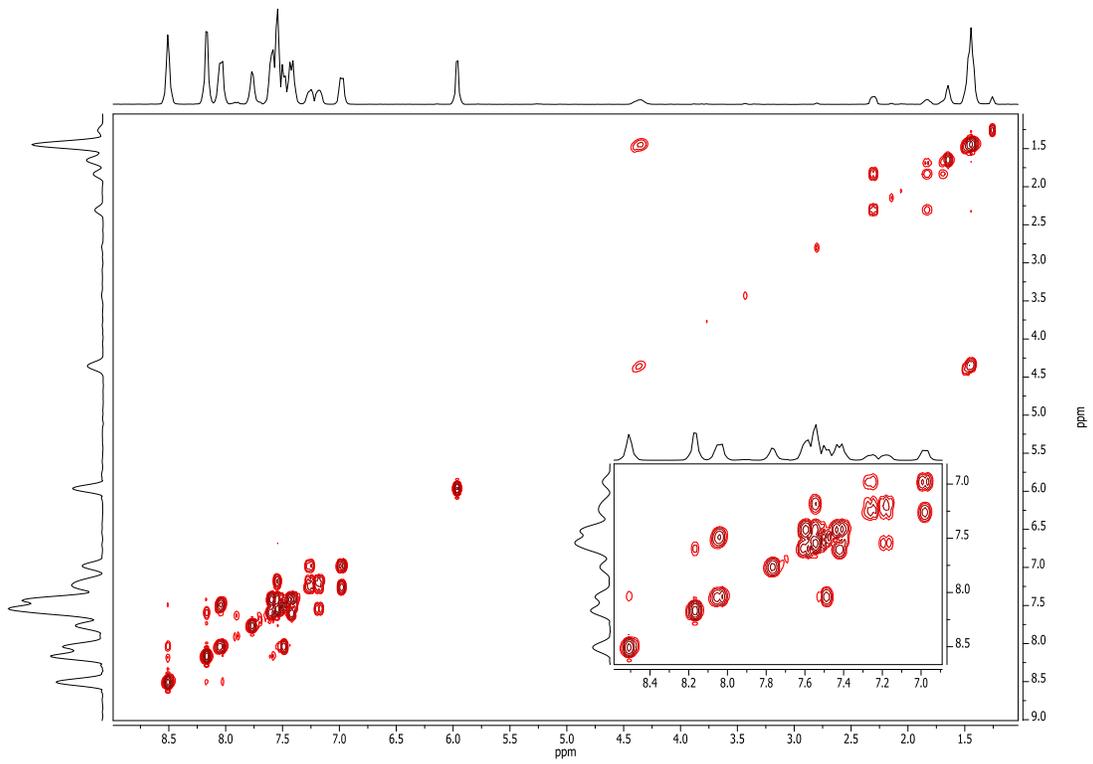
Termograma TGA del polímer **2nM3**.



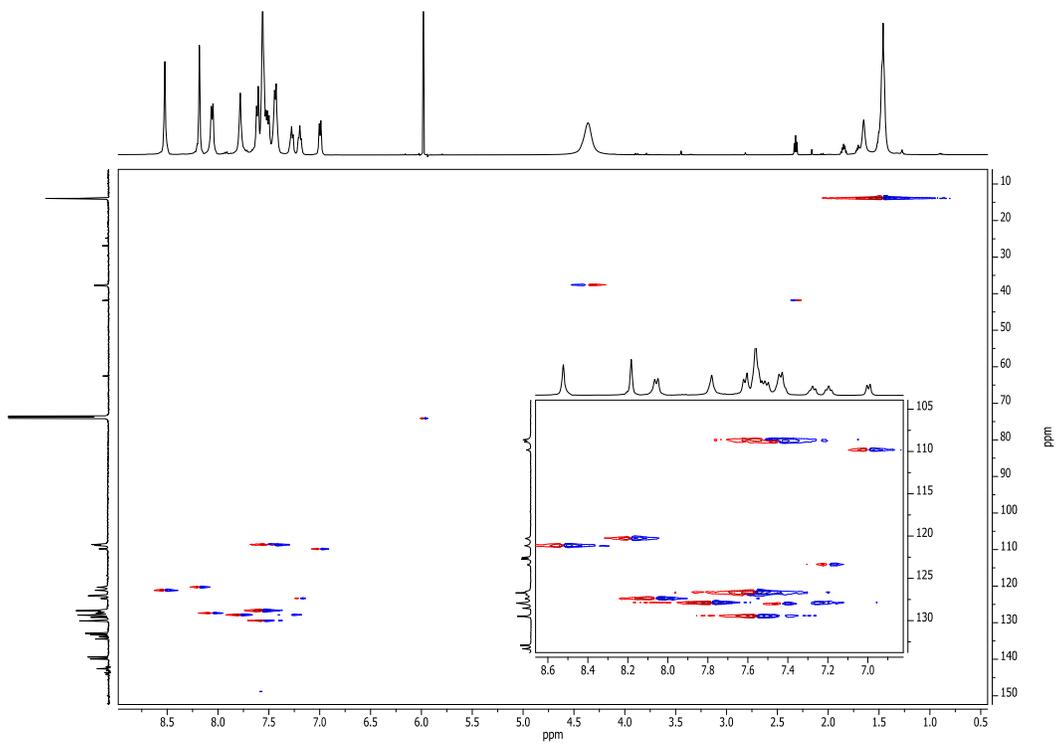
Termograma TGA del polímero **2pM3**.



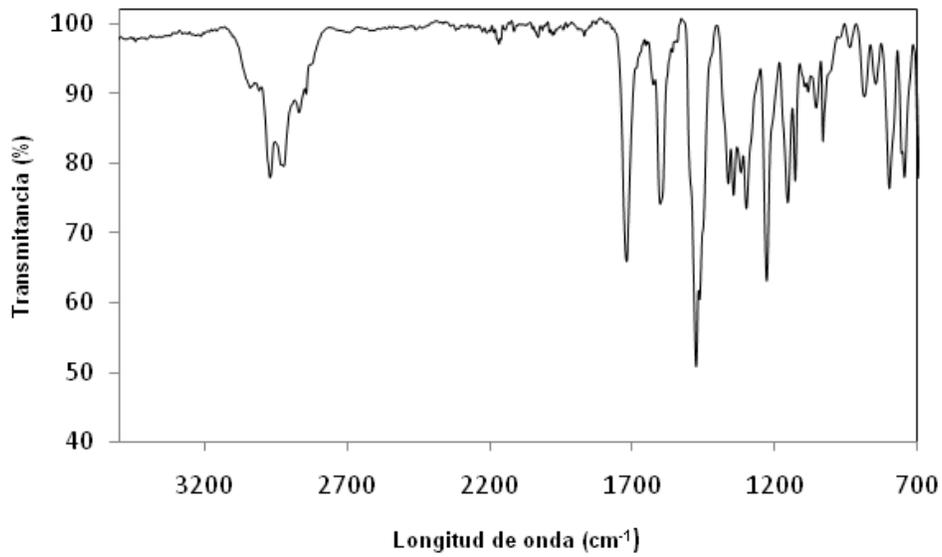
Espectro de ¹³C RMN del polímero **2qM3** en TCE-d₂



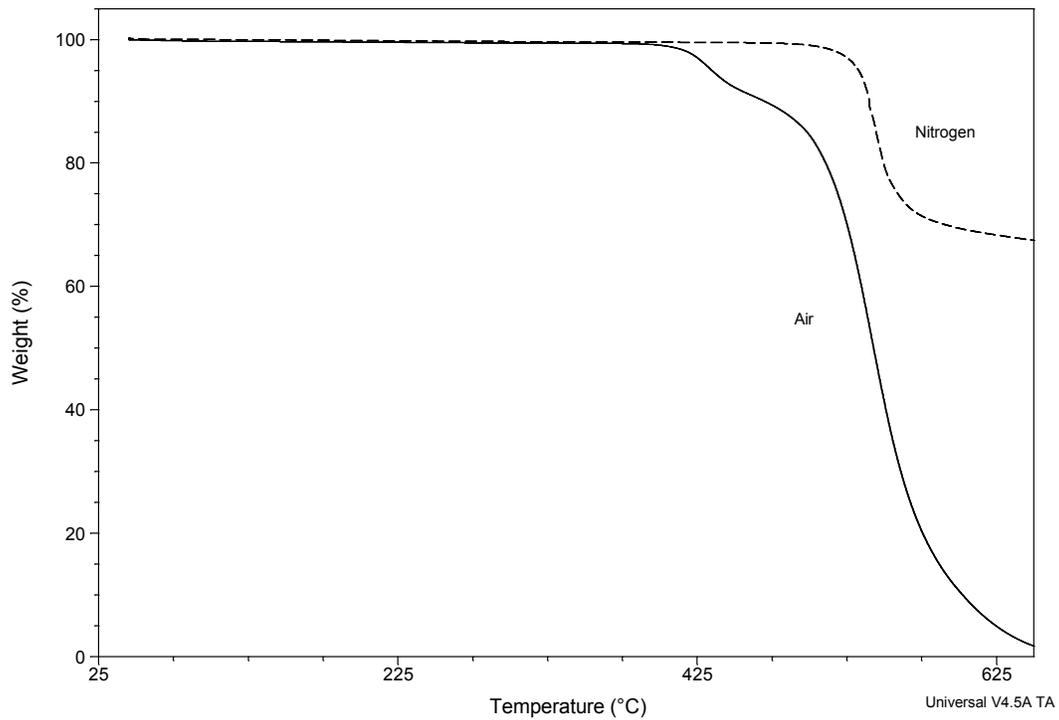
Espectro COSY del polímero **2qM3**.



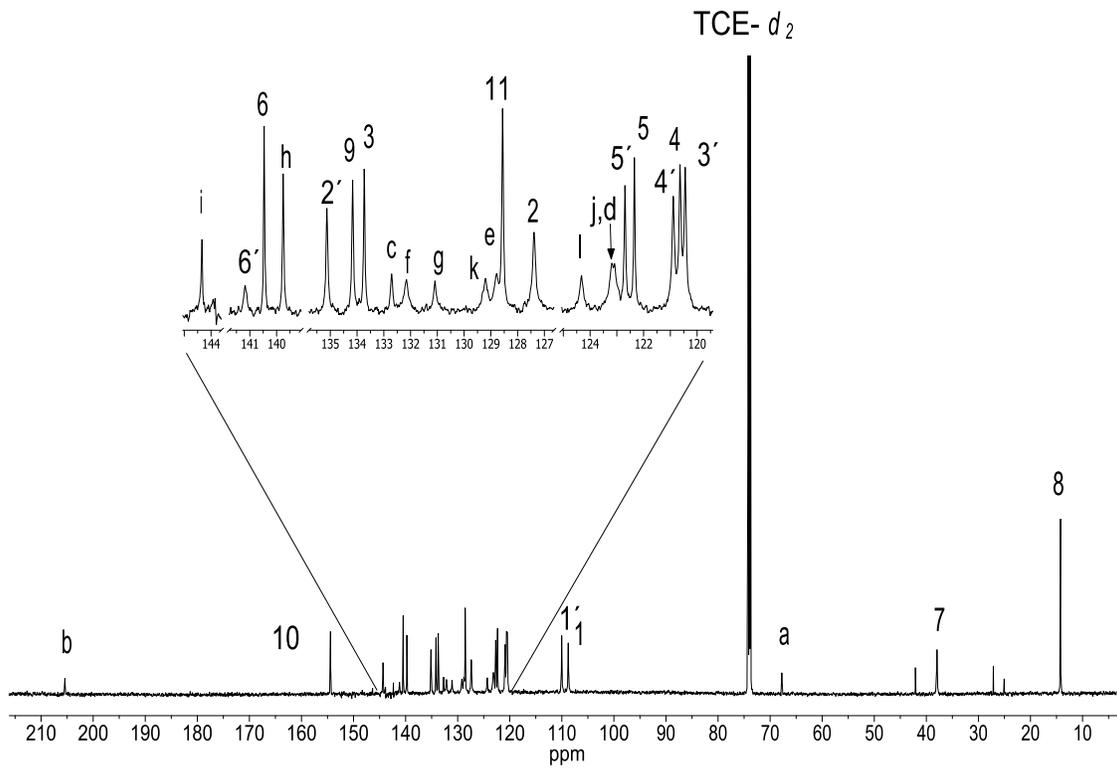
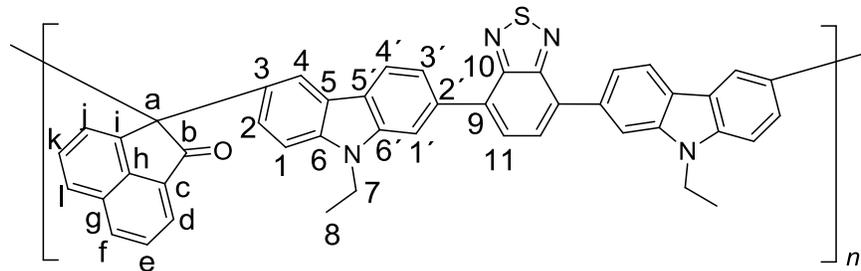
Espectro HSQC de polímero **2qM3**.



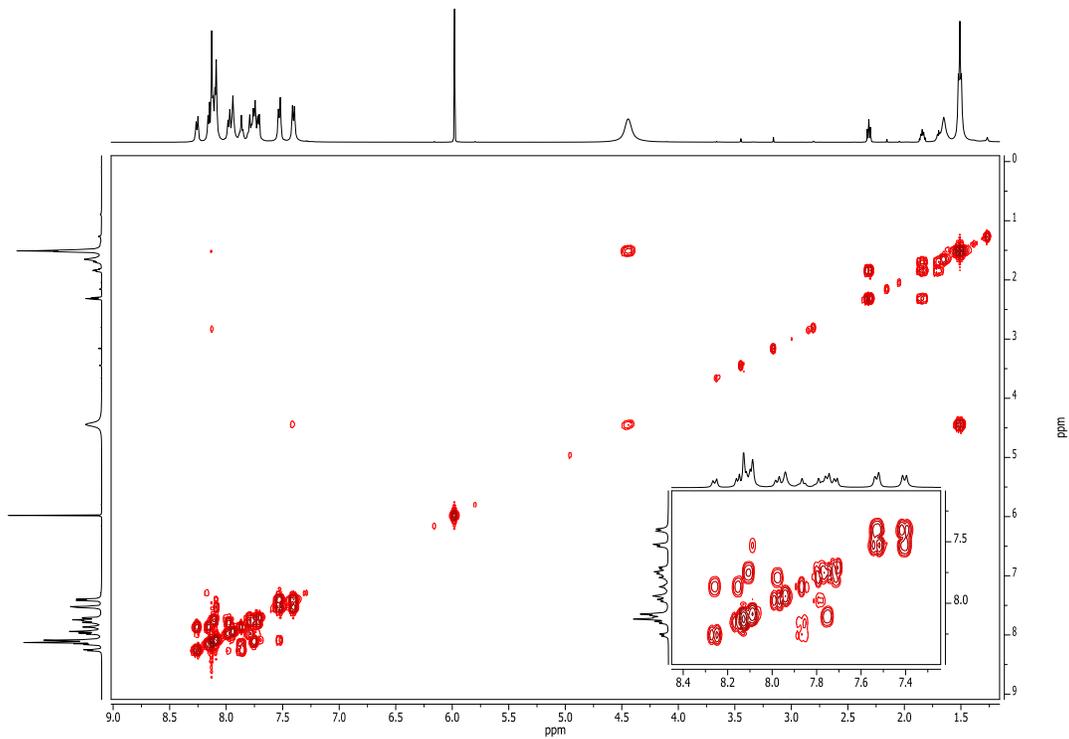
Espectro FT-IR del polímero **2qM3**.



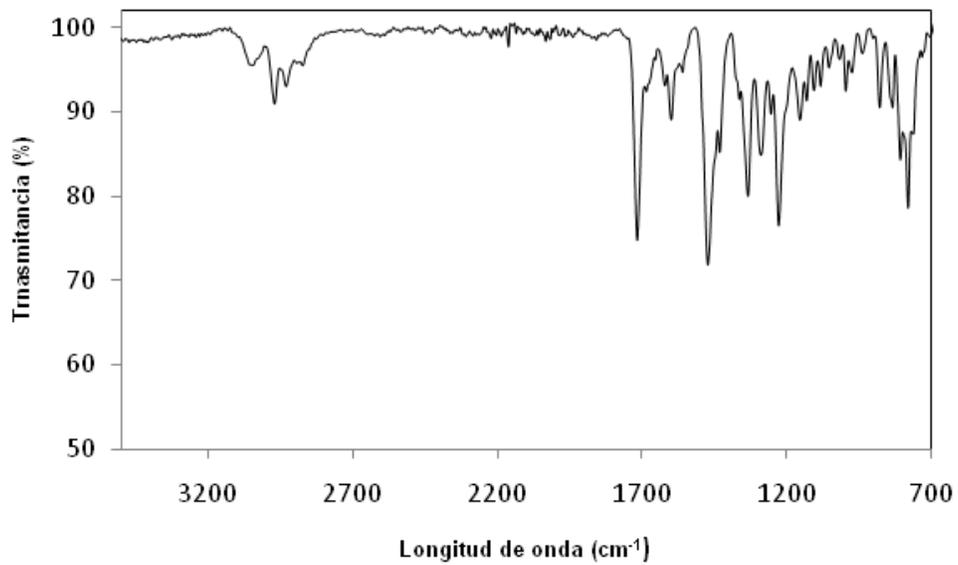
Termograma TGA del polímero **2qM3**.



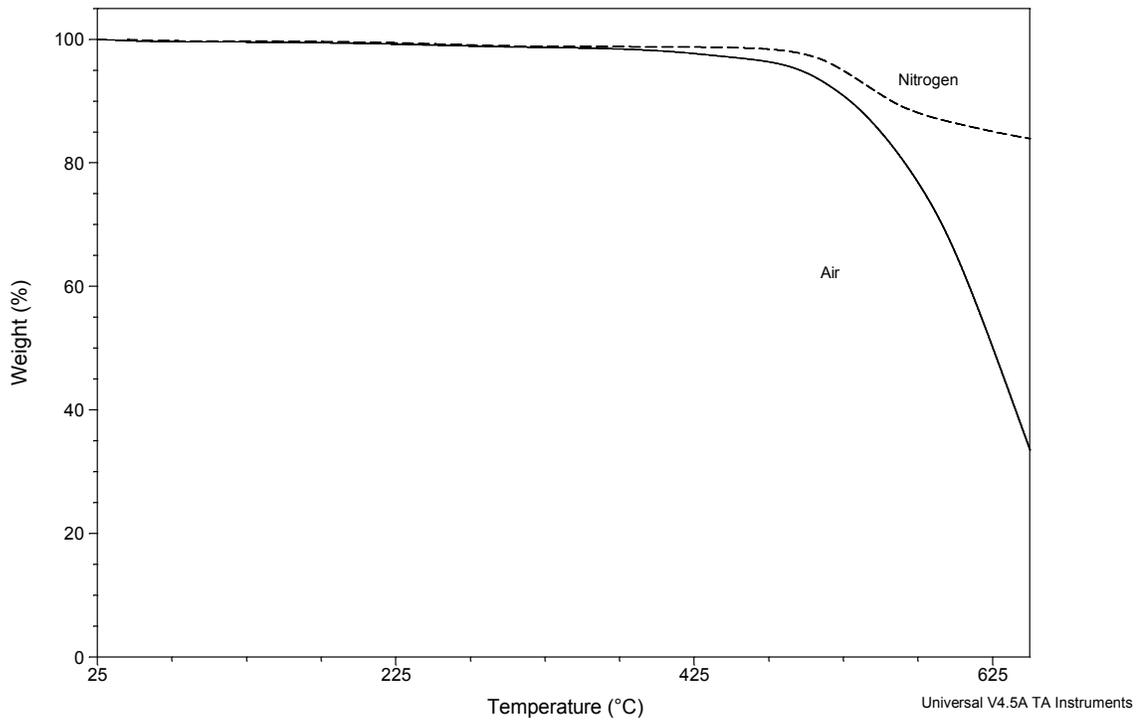
Espectro de ^{13}C RMN de **2mM4** en TCE- d_2 .



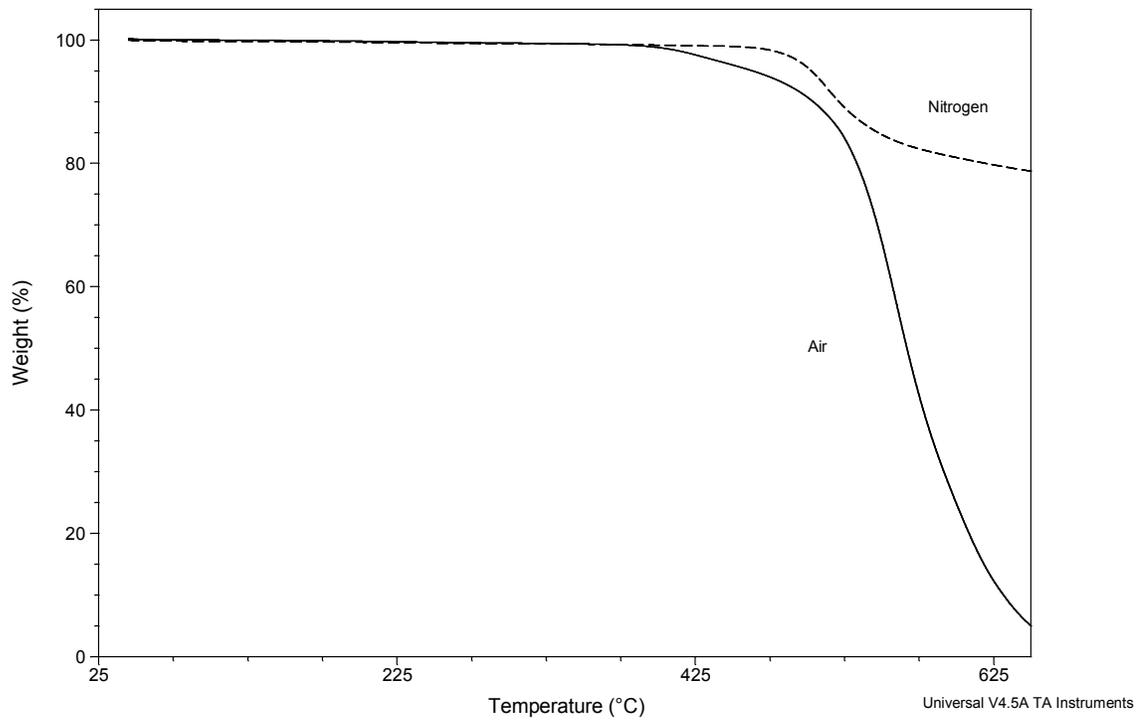
Espectro COSY del polímero **2mM4**.



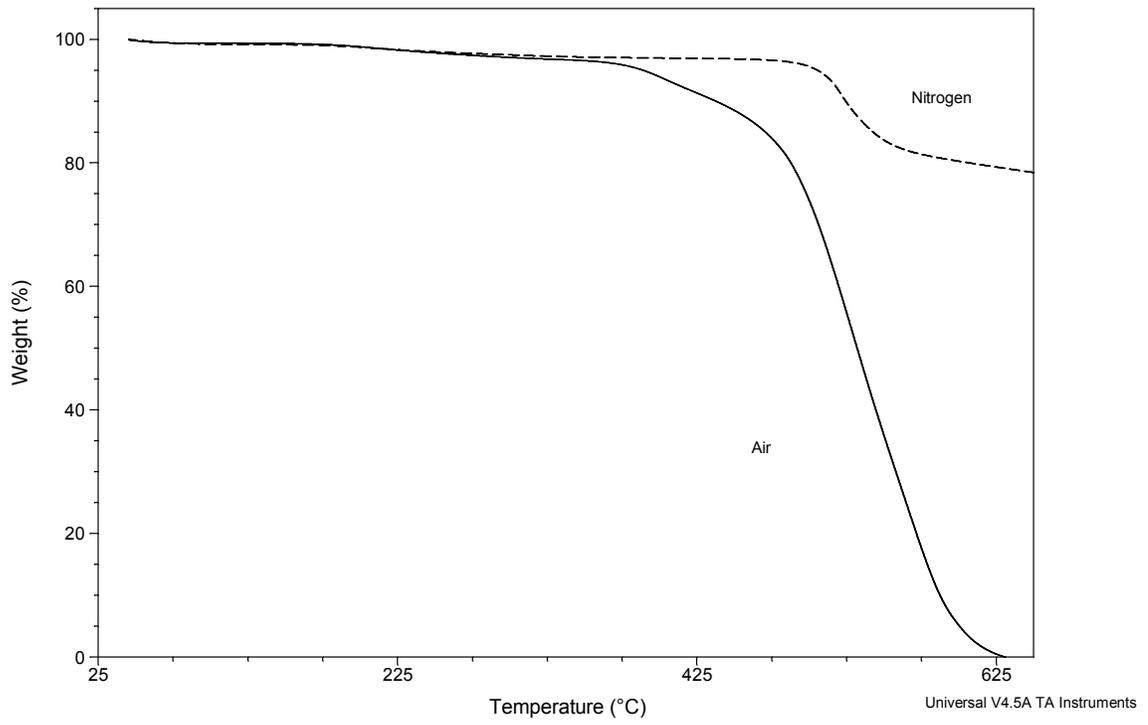
Espectro FT-IR del polímero **2mM4**.



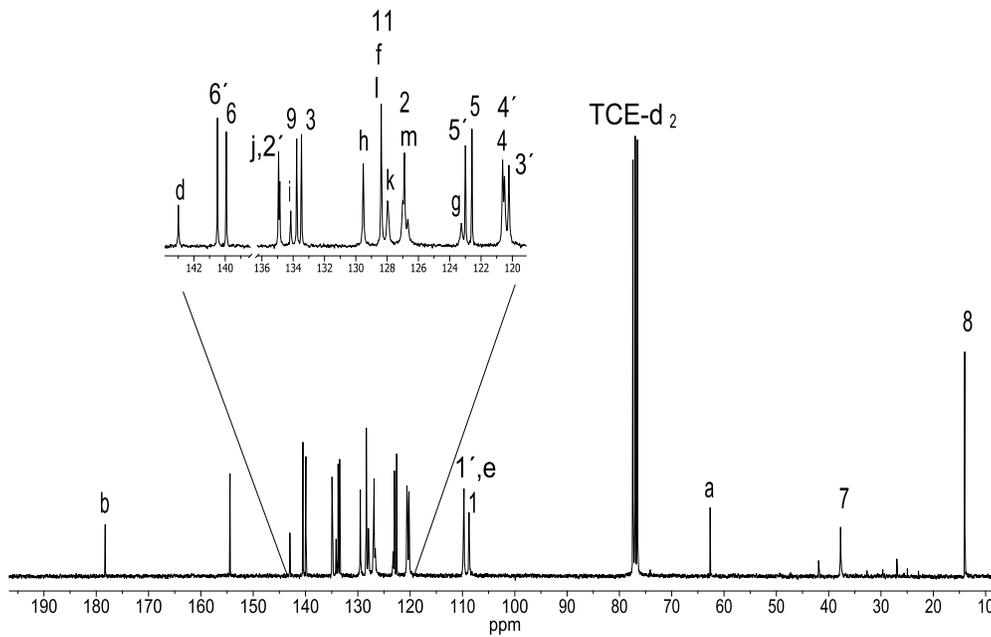
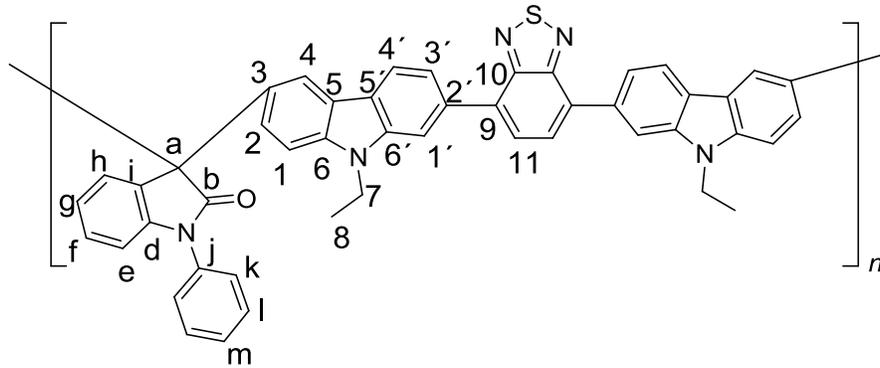
Termograma TGA del polímero **2mM4**.



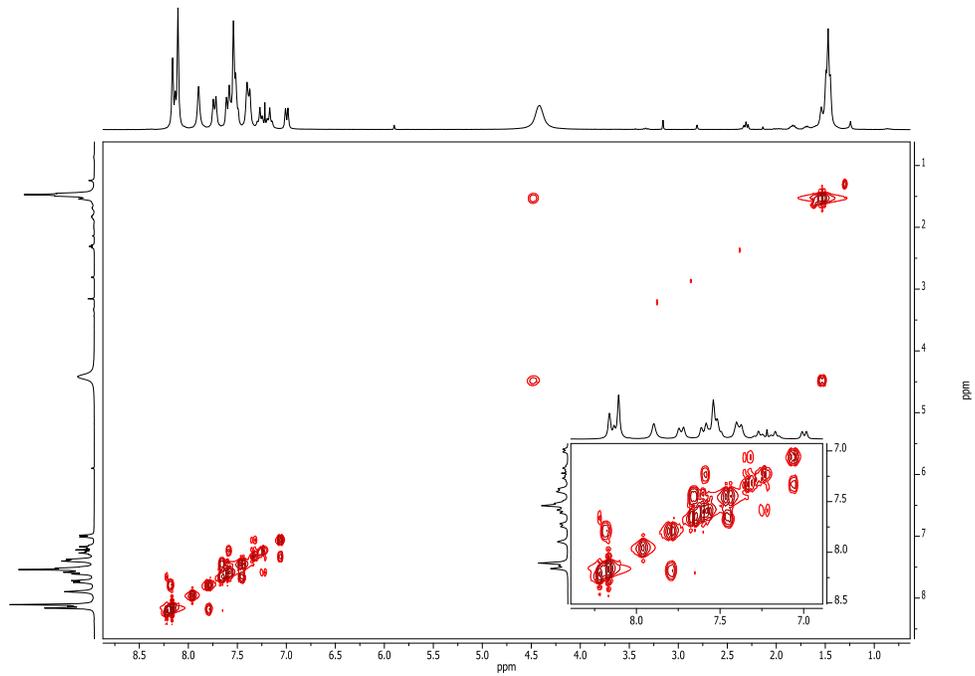
Termograma TGA del polímero **2nM4**.



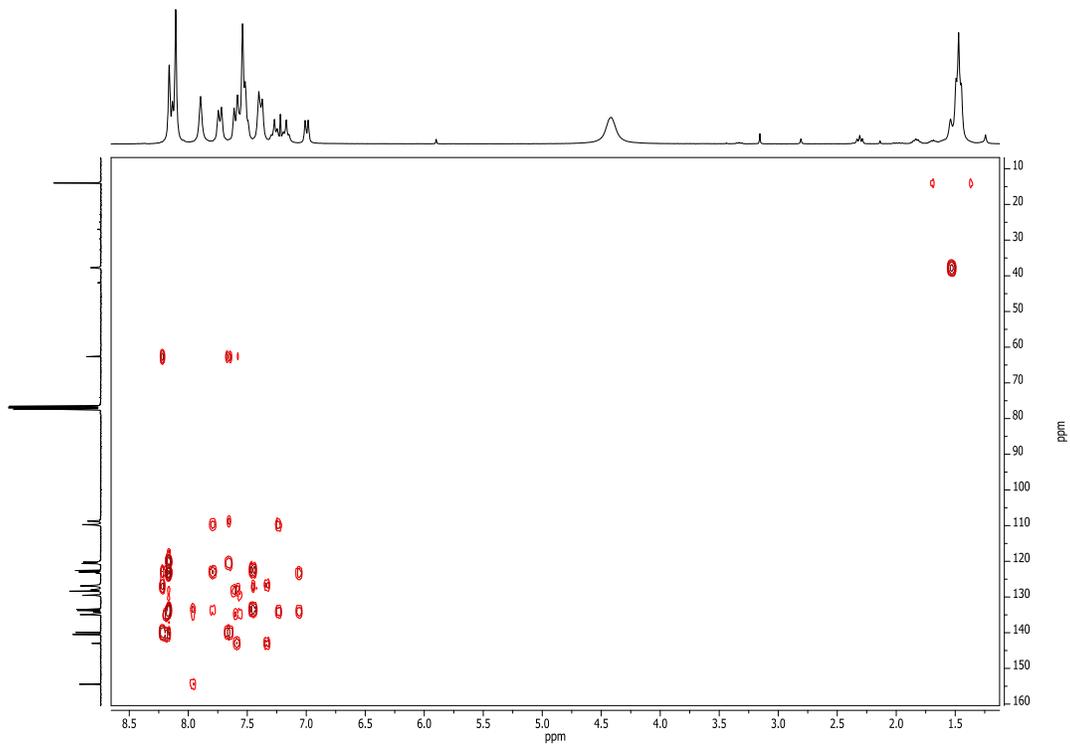
Termograma TGA del polímero **2pM4**.



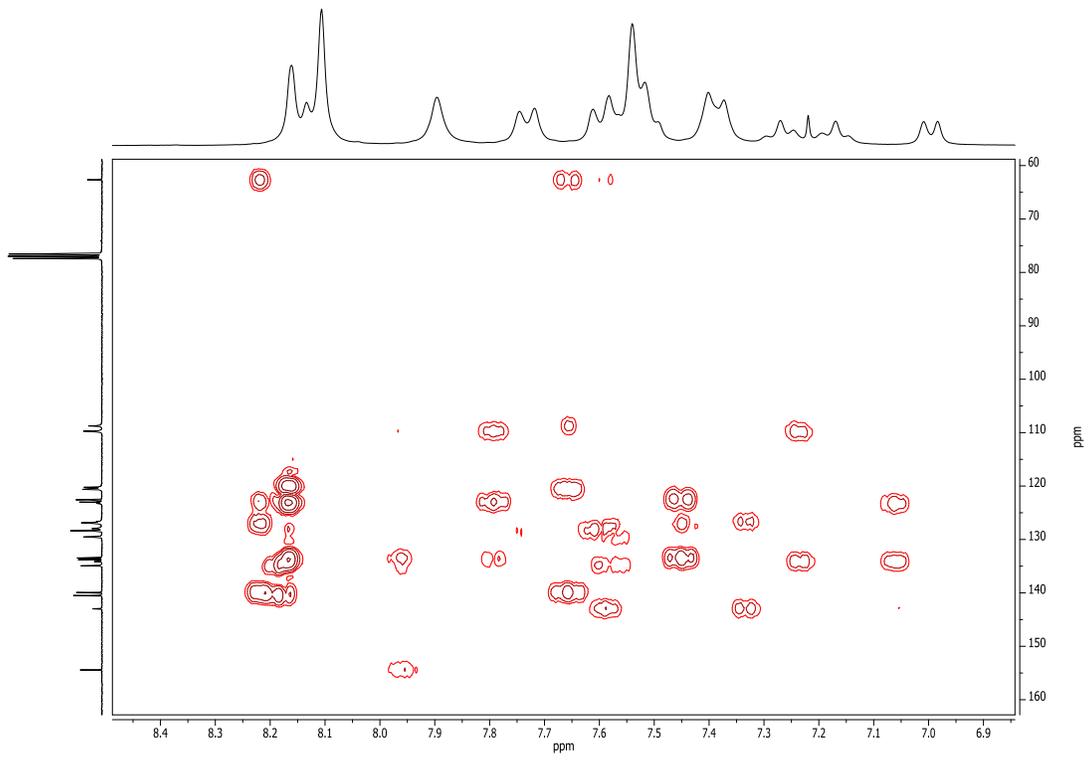
Espectro de ^{13}C RMN del polímero **2qM4** en CDCl_3 .



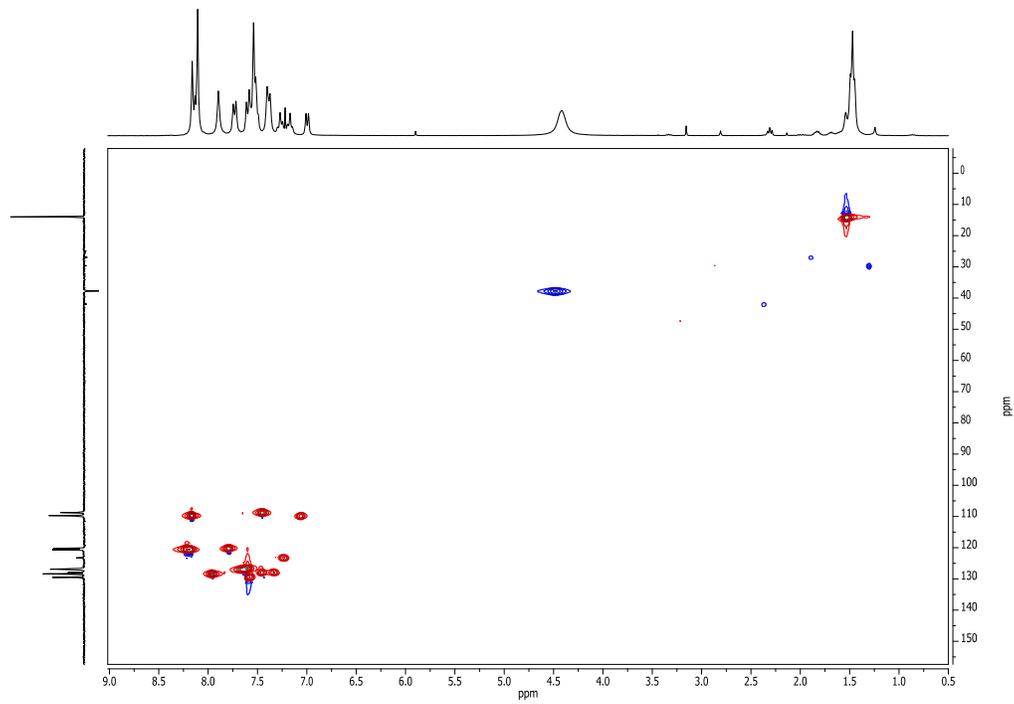
Espectro COSY del polímero **2qM4**.



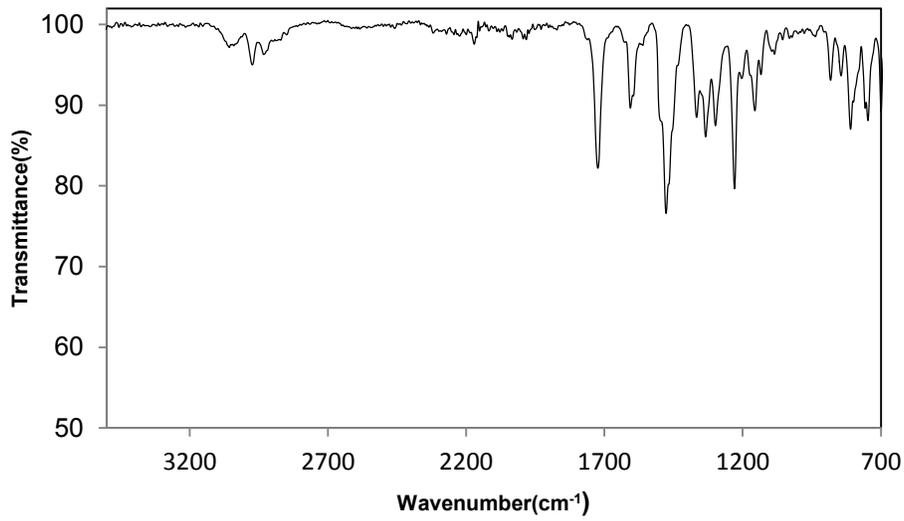
Espectro HMBC del polímero **2qM4**.



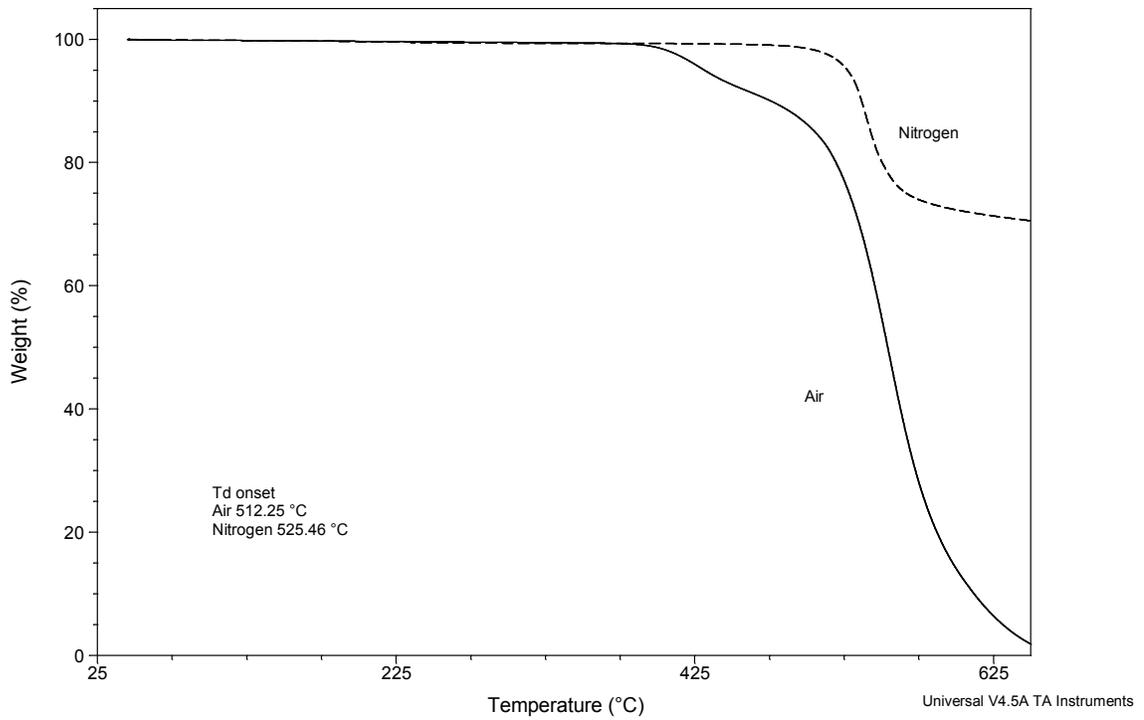
Espectro HMBC del polímero **2qM4**.



Espectro HSQC del polímero **2qM4**.

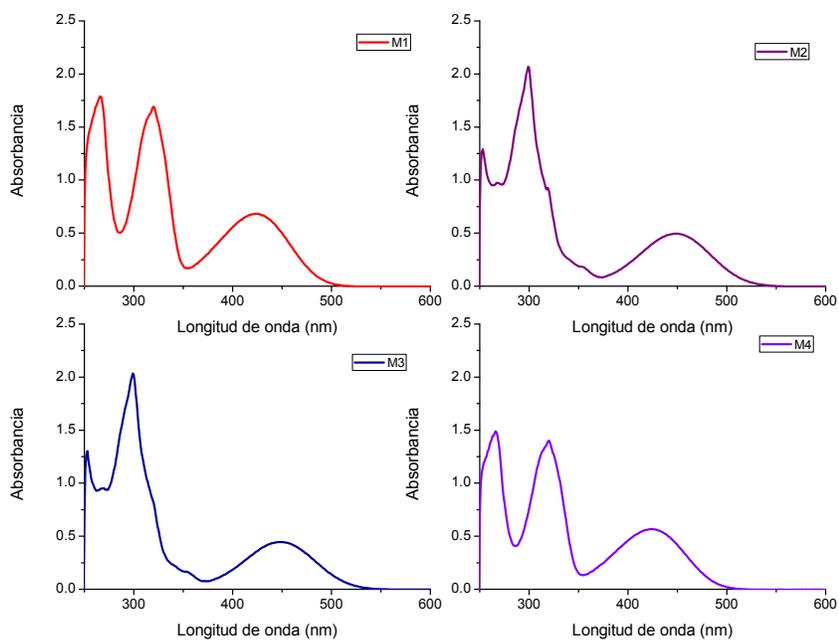


Espectro FT-IR del polímero **2qM4**.

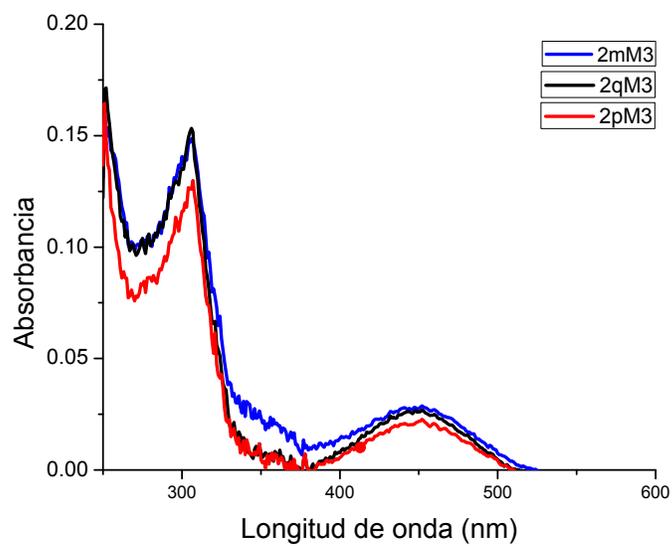


Termograma TGA del polímero **2qM4**.

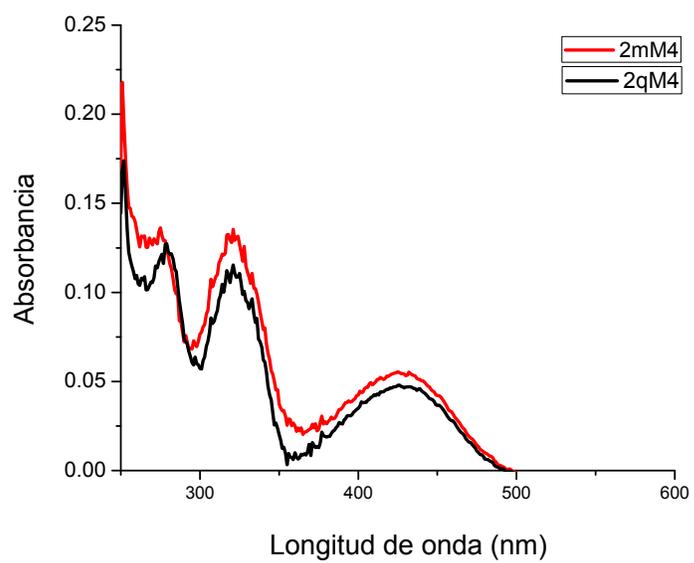
Anexo D: Propiedades Ópticas



Espectros de UV-vis de los monómeros aromáticos tipo D-A-D.



Espectros de UV-vis de polímeros derivados de M3.



Espectros de Uv-vis de polímeros derivados de M4.

High- T_g Functional Aromatic Polymers

Olivia Hernández-Cruz, Mikhail G. Zolotukhin,* Serguei Fomine, Larissa Alexandrova, and Carla Aguilar-Lugo

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán 04510, México D. F., México

F. Alberto Ruiz-Treviño

Departamento de Ingeniería y de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prol. Paseo de la Reforma No. 880, 01219 México D.F., Mexico

Gabriel Ramos-Ortiz and José Luis Maldonado

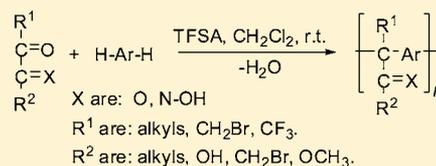
Centro de Investigaciones en Óptica A.P. 1-948, 37000 León, Gto. Mexico

Gregorio Cadenas-Pliego

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. 140, Saltillo Coahuila 25100, Mexico

S Supporting Information

ABSTRACT: A novel series of linear, high-molecular-weight polymers and copolymers were synthesized by one-pot, metal-free superacid-catalyzed polymerization of aliphatic 1,2-diketones (2,3-butanedione (**1a**), 2,3-hexadione (**1b**), 3,4-hexadione (**1c**), 2,3-butanedione monoxime (**1d**), pyruvic acid (**1e**), 1,4-dibromo-2,3-butanedione (**1f**), 2-bromopyruvic acid (**1g**), and methyl-3,3,3-trifluoropyruvate (**1h**) with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons terphenyl (**A**), biphenyl (**B**), fluorene (**C**), and *N*-ethyl carbazole (**D**). Depending on the reaction system, the polymerizations were carried out as stoichiometric or non stoichiometric, with direct or inverse monomer addition. Copolymers were obtained by polymerization of 1,2-diketones with a mixture of aromatic hydrocarbons. In the course of the polymerization only one carbonyl group of a 1,2-diketone reacts to form C–C bonds with aromatic fragments while the other functional groups (including the second carbonyl group) are incorporated unchanged into polymer chain. The polymerizations performed at room temperature in the Brønsted superacid $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TFSA) and in a mixture of TFSA with methylene chloride or trifluoroacetic acid (TFA) tolerant of carbonyl, acetyl, *N*-oxime, carboxy, methoxy, and bromomethyl groups. The polymers obtained were soluble in most common organic solvents, and flexible transparent, colorless films could be cast from the solutions. ^1H and ^{13}C NMR analyses of the polymers synthesized revealed high regio-selectivity of the polymerizations and yielded linear structures with para-substitution in the phenylene fragments of the main chains. An electron affinity (EA) of the carbonyl component and the heterolytic C–O bond dissociation energy (DE) in carbinol **3** (correlating with the activation energy of carbocation **4** formation) have been used to rationalize the reactivity of carbonyl components. The calculations show the following reactivity order of the diketones. $\mathbf{1f} > \mathbf{1g} \approx \mathbf{1e} > \mathbf{1a} > \mathbf{1d} > \mathbf{1h} > \mathbf{1b} > \mathbf{1c}$ which is totally in agreement with the experimental data. The new functional polymers obtained demonstrate good processability, high T_g and thermal stability. Unexpected white light emission was observed for polymer **2gA**.



1. INTRODUCTION

Polymers containing functional groups are of great interest because the functional groups can have desirable properties or can be used to attach some moieties with desirable properties. In some cases reactions of functional groups (also called chemical modification) is the only way to obtain a polymer which otherwise is difficult or impossible to prepare directly.

Generally there are two types of functional polymers: pendant-functionalized and end-functionalized. Pendant-functionalized polymers have functional groups as side groups on

the polymer chain. End-functionalized polymers, also called telechelic polymers, have end-groups comprising or containing functional groups. Pendant-functionalized polymers usually are obtained by polymerization of a monomer containing the desired functional group. It is worth mentioning that polymer-forming reactions should be tolerant of the functional groups.

Received: November 12, 2014

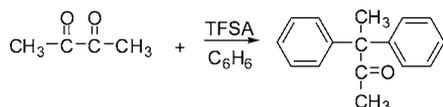
Revised: January 12, 2015

Published: February 2, 2015

Thus, preparation of functional polymers by step-growth polymerization is less versatile in a comparison with chain-polymerization of functional monomers. On the other hand, rather low T_g of functional polymers from chain-growth polymerization significantly limits their application. Therefore, a promising synthetic route to high T_g functional polymers would be a polymer-forming condensation reaction affording a polymer combining aromatic fragments in the main chain with side functional groups. In this respect, superacid-catalyzed condensation of aliphatic 1,2-diketones with aromatic hydrocarbons (hydroxyalkylation) presents a promising challenge.

Aliphatic 1,2-diketones are known to be versatile synthons in the formation of a variety of carbocyclic and heterocyclic structures. The presence of adjacent carbonyl functions in 1,2-diketones mutually reinforces electrophilicity of both the carbonyl atoms, which thereby renders them highly susceptible to nucleophilic reagents. Nucleophilic reactions of 1,2-diketones are generally well documented,^{1,2} whereas the acid-catalyzed reactions of 1,2-diketones with aromatic remain largely unexplored. Ohwada has shown that 1,2-dicarbonyl compounds such as 2,3-butanedione (Scheme 1) reacted with benzene in the presence of a strong acid, trifluoromethanesulfonic acid, to give *gem*-diphenylated ketones in high yield.³

Scheme 1. TFSA-Catalyzed Reaction of 2,3-Butanedione with Benzene



Recently, Klumpp described TFSA-catalyzed reactions of α -ketoacids with aromatic compounds.⁴ It therefore seemed plausible that 1,2-dicarbonyl compounds would also react with reactive aromatic compounds other than benzene to form polymeric structures.

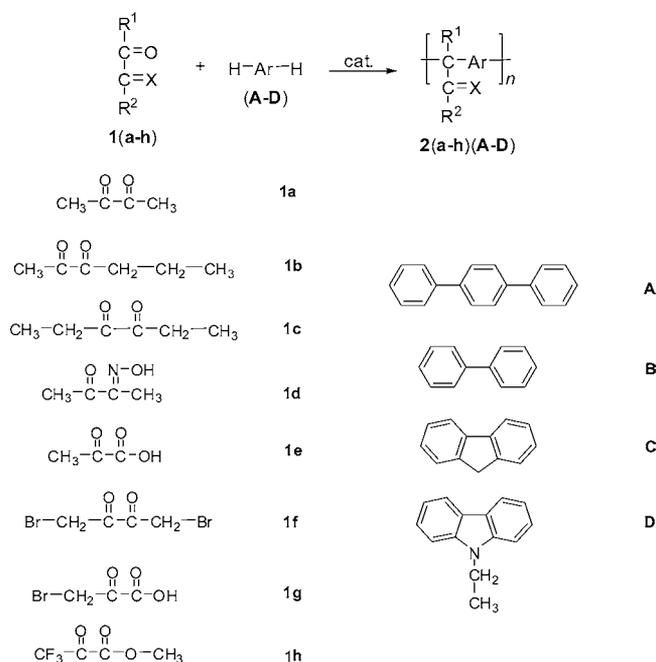
The aim of the present work was the synthesis of polymers by reaction of 2,3-butanedione, 2,3-hexadione, 3,4-hexadione, 2,3-butanedione monoxime, pyruvic acid, 1,4-dibromo-2,3-butanedione, 2-bromopyruvic acid, and methyl-3,3,3-trifluoropyruvate with aromatic hydrocarbons in a superacid medium according to Scheme 2.

The effect of the acidity of the reaction medium is highlighted. The structures of the polymers obtained, the reaction mechanism proposed, and general properties are reported. Spectral data, solubility, and the thermal properties have been determined and are discussed in relationship to chemical structure.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Monomers. Commercially available aliphatic 1,2-diketones **1a–1h** were used for the polymerizations with aromatic hydrocarbons such as *p*-terphenyl, biphenyl, fluorene, and *N*-ethylcarbazole. These monomers are of particular interest for these reactions because: (i) they are relatively cheap, (ii) the aliphatic 1,2-diketone moiety (as a reactive site) can be a part of the molecules bearing various functional groups, (iii) direct involvement of aromatic hydrocarbons in polymer synthesis via an electrophilic substitution reaction presents a new and very promising challenge for Friedel–Crafts polymers, and (iv) incorporation of phenylene fragments in the polymers increases their glass transition temperatures, chemical

Scheme 2. Step-Growth Polymerization of 1,2-Diketones with Aromatic Hydrocarbons



inertness and thermostability. More importantly, superacid-catalyzed condensations of aliphatic 1,2-diketones with aromatic hydrocarbons are simple and an efficient way to obtain aromatic polymers bearing side reactive functional groups without main-chain heteroatoms. Such polymers are generally very difficult or impossible to prepare by other routes. This route also opens up a number of opportunities for the design of functional copolymers by treating aliphatic 1,2-diketones with mixtures of aromatic hydrocarbons. The variety of monomers described demonstrates the scope of the reaction and opens up possibilities for preparation of new polymers.

2.2. Polymer Synthesis and Characterization. 2,3-Butanedione (**1a**) reacted with benzene within 5 min in the presence of TFSA at 5 °C to give 3,3-diphenyl-2-butanone in 94% yield.³ It was also shown that the reaction depends on the acidity of the medium, as judged from the yield of the product. Exploratory polymerizations were carried out adding TFSA to a mixture of terphenyl with 2,3-butanedione (**1a**) in methylene chloride at –3 °C. Attempted reactions under these conditions gave colored, low-molecular-weight products which could not be satisfactorily resolved (Table 1, entry 1). Success was achieved when diketone **1a** was added dropwise over 20 min to a cooled mixture of terphenyl, methylene chloride and TFSA (inverse addition). Thereafter, the reaction mixture was stirred for 3 h and poured into methanol. White film-forming polymers with reasonable high yield and viscosities were obtained after extraction with hot methanol and drying. (Table 1, entries 2–3). It is to be noted that TFSA is removed completely from the polymer after extraction with methanol. Neither IR and NMR spectroscopy nor TGA analysis of the product detected the presence of TFSA residue. (Polymers based on **1d** and **1g** were additionally reprecipitated from *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) into methanol.)

Formation of various side products were reported in the reaction of **1a** with benzene.³ However, the NMR analyses of the polymers obtained revealed no structural irregularities (Figure 1). The chemical structure of the polymers obtained

Table 1. Polymerization Results for Polymers Based on 1,2-Diketones and Aromatics

entry	polymer code	monomer concentration (mol/L)	acid	acid ^c /ketone (mol/mol)	order	temperature (°C)	reaction time (h)	yield (%)	inherent viscosity η_{inh} (dL g ⁻¹)
1	2aA	0.4	TFSA	14.0	D ^a	-3	20 min	82.4	0.06
2	—	0.4	TFSA + TFA	7.5	I ^b	0	3	43.0	0.31
3 ^d	—	0.3	TFSA + TFA	7.5	—	0	3	75.8	0.50
4	2aB	0.35	TFSA + TFA	7.5	—	0	20	72.0	0.12
5	—	0.6	TFSA + TFA	11.0	—	0	20	89.8	0.26
6	2aAB	0.33	TFSA + TFA	7.5	—	0	6.5	86.1	0.22
7	2aC	0.5	MSA + TFA	13.0	—	0	20	82.4	0.24
8 ^d	2aD	0.4	TFA	12.0	—	0	25	93.0	0.26
9	—	0.6	TFA	12.0	—	0	4	99.1	0.59
10	2bA	0.3	TFSA + TFA	11.0	—	0	24	94.1	0.18
11	2bD	0.6	TFA	22.0	—	0	5	99.4	0.26
12	2cA	0.4	TFSA + TFA	14.0	—	0	24	66.9	0.16
13	2dA	1.0	TFSA	6.0	D ^a	r.t.	24	94.8	0.15
14	—	0.5	TFSA	19.0	—	r.t.	24	99.7	0.87
15	2eA	0.5	TFSA	11.0	—	r.t.	1 min	77.1	ins.
16	—	0.5	TFSA	4.0	—	r.t.	6 min	71.8	ins.
17	2fA	0.4	TFSA	1.5	D ^a	0	4 min	72.6	0.61
18	2fB	0.4	TFSA	3.5	D ^a	0	4.2	96.51	0.21
19	2gA	0.4	TFSA	4.0	D ^a	0	10 min	90.7	0.32
20	2hD	0.8	MSA + TFA	4.0	D ^a	0	1.3	81.0	0.56

^aD: direct addition (TFSA is added to a mixture of monomers). ^bI: inverse addition (1,2-diketone is added to a mixture of TFSA with aromatic).

^cAcid/ketone: Molar ratio of acid to ketone was calculated using TFSA for the entries 1–6, 10, 12–19; MSA for 7 and 20, TFA for 8 and 9.

^dMolecular weights (M_w , M_n) determined by GPC-MALLS, THF, for the polymers of entries 3 and 8 are 78.2, 43.4; 31.8, 15.3 kDa, respectively.

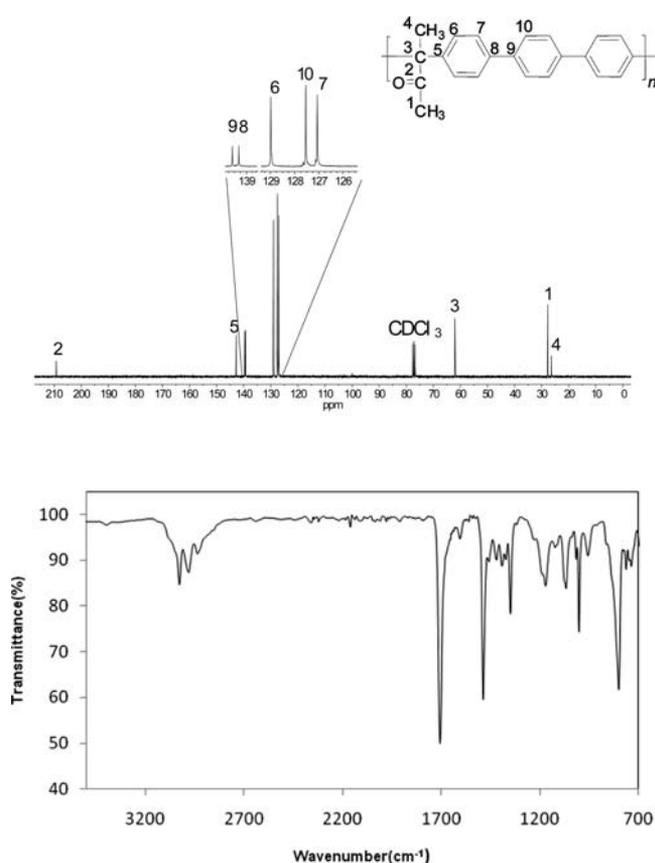


Figure 1. ¹³C NMR and IR spectra of polymer 2aA (Table 1 entry 3).

was also verified by infrared spectroscopy (Figure 1). Thus, in the IR spectrum of polymer 2aA, the bands appeared at 3031 and 2974 cm⁻¹ can be assigned to the aromatic and aliphatic C–H stretching, respectively. A characteristic sharp band at

1710 cm⁻¹ corresponds to C=O group. The bands at 1600 and 1482 cm⁻¹ are attributed to aromatic C=C stretching. Sharp bands at 1001 and 798 cm⁻¹ can be represented to deformation vibration of aromatic C–H groups.

The concentration of superacid in the reaction media has a notable impact on the polymerization rate. In an ideal case, when no side reactions take place the polymerization rate should increase with the concentration of superacid since the equilibrium concentrations of protonated ketone and carbinol increase. These species are involved in the rate limiting steps. However, superacid media can also cause a variety of side reactions negatively impacting the polymerization. Thus, in the case of active aromatic component the superacid is able to promote the protonation of the aromatic ring, thus reducing its nucleophilicity, or even cleave certain bonds of the monomers. In those cases the polymerization rate passes through a maximum with superacid concentration. If superacids are unacceptable as a catalysts due to numerous side reactions caused by them weaker acids must be employed to promote polymerization.

It is common knowledge that in electrophilic substitution reactions biphenyl is less reactive than terphenyl. Nevertheless, polymerizations of 2,3-butanedione with biphenyl were also successful (Table 1, entries 4–5). It is worth noting that polymerizations with biphenyl proceeded in the presence of a larger amount of TFSA. Similarly, polymerization of 1a with a mixture of biphenyl and terphenyl gave a linear polymer 2aAB. Although fluorene is known to give disubstituted derivatives in many Friedel–Crafts reactions, both viscosity and the yield of the polymers from the polymerizations of 1a with fluorene were not very high. Besides, significant amounts of TFSA had to be used. Deeply colored, mostly insoluble products, typical for highly reactive but not selective polymerizations, or low-molecular-weight oligomers were recovered from TFSA-catalyzed condensations of 1a with N-ethyl carbazole (D).

We therefore turned our attention to weaker catalysts such as MSA and TFA. The latter turned out to be more effective. We have also found that **1a** in this reaction should be employed at more than one equivalent of **D**. According to the classical theory of step-growth polymerization the highest molecular weight of linear polymer is obtained when exactly stoichiometric amounts of the monomers are present. Recently, a strong enhancement of stoichiometrically imbalanced, super-acid-catalyzed polyhydroxyalkylation has been demonstrated.⁵ The origin of the “nonstoichiometric” effect is owing to a large difference in reactivity between the initial, relatively unreactive carbonyl compound and the highly reactive intermediate carbinol formed after the first reaction step. Very likely, this is the situation for the polymerizations of **1a** with **D**. Nonstoichiometric polymerizations of **1a** with **D** gave high-molecular-weight polymers. The polymers obtained were soluble in most common organic solvents and flexible transparent films could be cast from the solutions (Figure 2, Supporting Information).

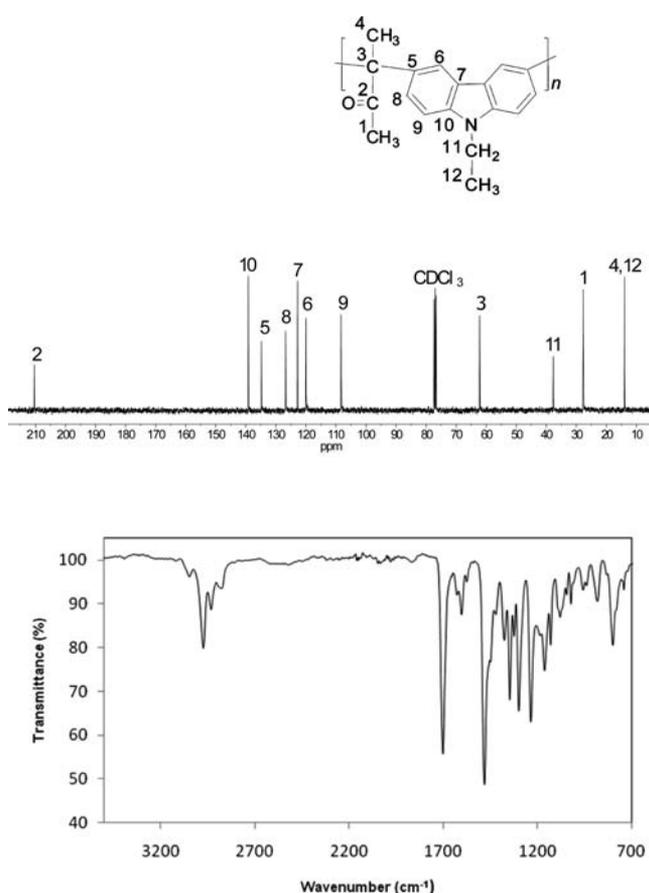


Figure 2. ¹³C NMR (solution in CDCl₃) and IR spectra of polymer **2aD** (Table 1 entry 9).

Polymerizations involving 1,2-diketones bearing longer aliphatic fragments [2,3-hexadione (**1b**), 3,4-hexadione (**1c**)] were less successful than that of 2,3-butanedione judging by viscosity values (Table 1, entries 10–12). 2,3-Butanedione monoxime (**1d**) reacted with benzene in the presence of large amount of TFSA (100 equiv) to give after 5 min at 5 °C the monophenylated oxime and diphenylated oxime in 58% and 37% yield, respectively.³ A much longer time (72 h) is required to obtain diphenylated oxime in 64% yield.³

Surprisingly, the polymerization of **1d** with terphenyl at room temperature afforded in 24 h a nearly quantitative yield of linear, high-molecular-weight polymer (Table 1, entries 13–14).

¹³C NMR-Spectroscopy has revealed all aromatic resonances anticipated for the all *para* polymer **2dA**, and no other resonances can be observed (Figure 3). The proton NMR spectrum of this polymer similarly showed a highly resolved pattern with no evidence of *ortho*- or *meta*-substitution.

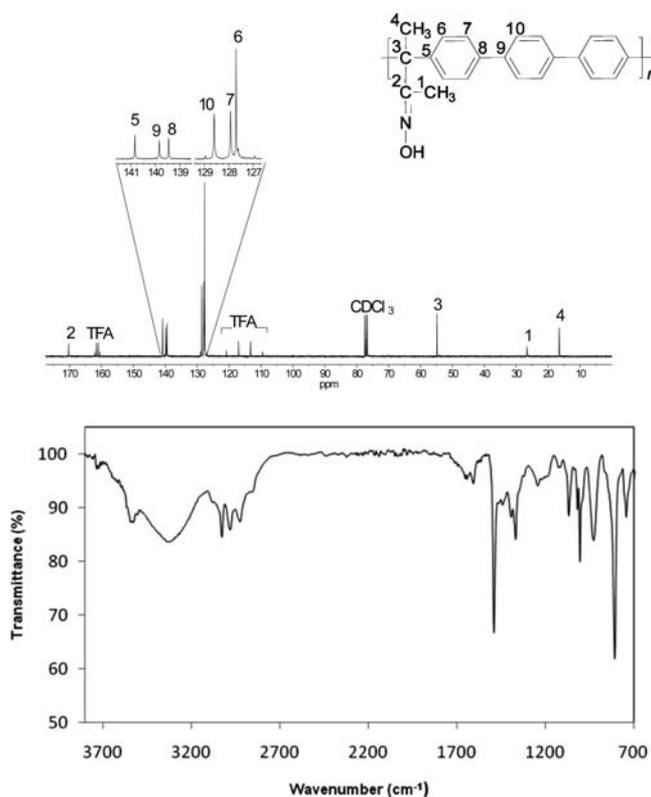
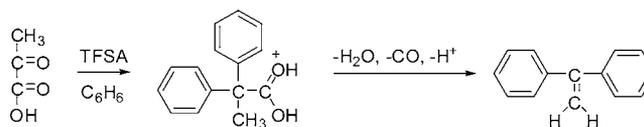


Figure 3. ¹³C NMR (solution in CDCl₃-trifluoroacetic acid) and IR spectra of polymer **2dA** (Table 1 entry 14).

When pyruvic acid is reacted with benzene in TFSA (Scheme 3), 1,1-diphenylethylene is formed as the major product.⁴ The reaction proceeds with decarbonylation of intermediate acylation.

Scheme 3. Reaction of Pyruvic Acid with Benzene



A TFSA-catalyzed polymerization of pyruvic acid **1e** with terphenyl at room temperature gave apparently polymeric but insoluble product. An evolution of a gas in the course of the synthesis was observed. IR spectrum of the polymer does not show the presence of carbonyl groups (Figure 4).

Thermogravimetric analysis of the polymer both in air and in a nitrogen atmosphere revealed two-step weight loss expected for the aromatic polymers containing aliphatic (olefinic) fragments. Very likely that in a manner similar to the reaction

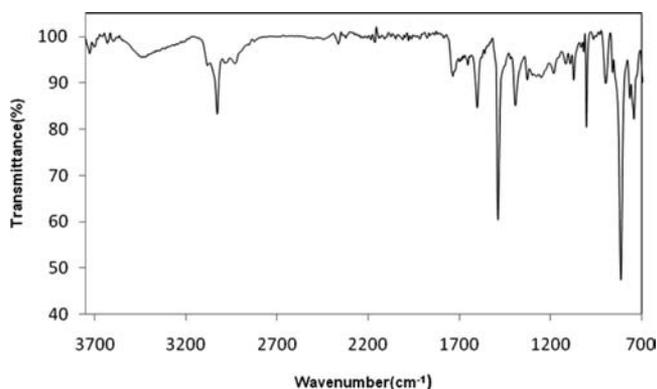
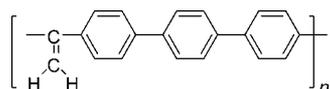


Figure 4. IR spectra of polymer 2eA. (Table 1 entry 15).

of pyruvic acid with benzene the polymer obtained bears ethylene side groups.



1,4-Dibromo-2,3-butanedione (**1f**) turned out to be the most reactive monomer. Polymerizations of **1f** with aromatic compounds proceed in the presence of smaller amounts of TFSA Table 1, (entries 17 and 18); the reaction is very fast with no decarbonylation. The polymerization reaction was complete within a few minutes and the viscous reaction solution formed was precipitated into methanol.

The ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra (Figure 5) of washed and dried polymer clearly indicate resonances of biphenyl and bromomethyl fragments. It is to be noted that reactivity of the

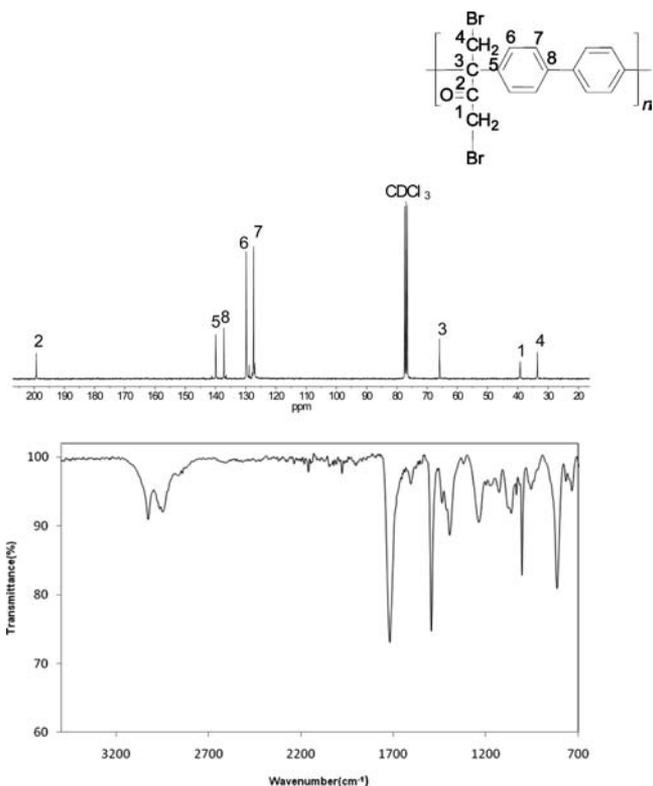


Figure 5. ^{13}C NMR (solution in CDCl_3) and IR spectra of polymer 2fB. (Table 1 entry 18).

bromomethyl functional groups (in nucleophilic substitution reactions) should be different.

In a manner analogous to the reaction of diketone **1f**, 3-bromopyruvic acid **1g** reacts smoothly with polyaromatic compounds to form high-molecular-weight polymers. NMR analyses of the polymer revealed no structural irregularities (Figure 6). All the NMR spectra are well resolved and the

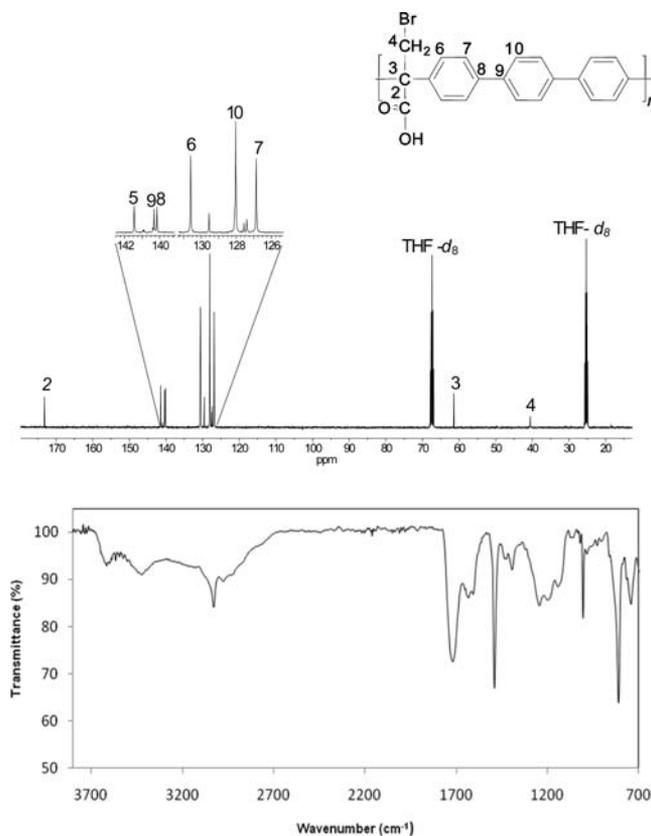


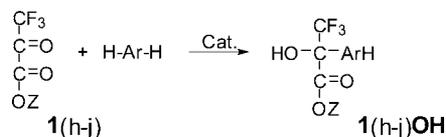
Figure 6. ^{13}C NMR (solution in $\text{THF-}d_8$) and IR spectra of polymer 2gA. (Table 1 entry 19).

resonances anticipated are all evident. Remarkably, the polymer obtained (**2gA**) bears two functional groups (bromomethyl- and carboxy-) which is very promising for the application of the polymer (and oligomer) as macroinitiators in ATRP polymerizations.

Methyl and ethyl-3,3,3-trifluoropyruvates (Scheme 4) were reported to react with activated aromatic in the presence of acids yielding carbinols.^{6,7}

Thus, methyl-3,3,3-trifluoropyruvate (**1h**) reacts with aniline and anisole derivatives at room temperature in water in the presence of $\text{In}(\text{OTf})_3$ to give carbinol.⁶ TFSA- and $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ -catalyzed reactions of ethyl-3,3,3-trifluoropyruvate (**1j**) with

Scheme 4. Condensations of Methyl and Ethyl 3,3,3-Trifluoropyruvates with Aromatic Hydrocarbons



Z = Me (h), Et (j)

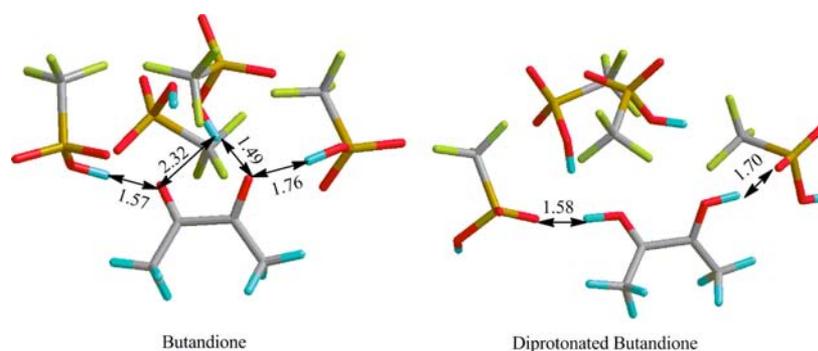


Figure 8. Optimized geometry of butanedione and diprotonated butanedione solvated with TFSA. Distances in Å.

protonation or only hydrogen-bond formation is possible. It is believed that α -diketones are diprotonated in the medium of superacids.^{3,4,7,22–25}

Thus, Ohwada has estimated that in TFSA ($(H_0) - 14$) the content of 2,3-butanedione dications can reach 10^{-3} – 10^{-5} . It is worth mentioning that diprotonated species have been detected in solutions of α -diketones in magic acid ($\text{HOSO}_2\text{F}-\text{SbF}_5$) using NMR-spectroscopy.³ On the other hand, theoretical calculations demonstrated that in case of monoketones activated with electron withdrawing groups no protonation of carbonyl groups occurs in TFSA.²⁶

Considering those facts we decided to estimate the theoretical possibility for 2,3-butanedione protonation in TFSA. The cluster solvation model has been used for calculations. The inner solvation sphere consisted of four TFSA molecules, while the outer sphere used SMD polarized continuum methods. Dielectric constant of 77.4 and solvent radii of 2.59 Å were applied for the outer solvation sphere.²⁷ As seen from Figure 8 no proton transfer from TFSA to 2,3-butanedione occurs in the neutral state; instead, tight hydrogen bonds are formed between TFSA and diketone molecules. According to the calculations diprotonation of 2,3-butanedione in TFSA is highly endergonic process with free Gibbs energy of 31.2 kcal/mol which corresponds to negligibly low equilibrium concentration of diprotonated species in TFSA solution (about 10^{-23} M).

Therefore, according to the calculations no appreciable concentration of protonated or diprotonated species exists in solutions of diketones in TFSA due to low basicity of vicinal carbonyl groups. According to this finding it seems reasonable to use a continuum model and neutral diketone molecules to compare their reactivities in hydroxyalkylation reactions.

After having been activated by the solvation with acid ketone **1** forms the tetrahedral intermediate **2**. This step is considered to be the rate-determining step of the aromatic electrophilic substitution.²⁸ The tetrahedral intermediate is then aromatized producing carbinol **3**. The next step is the cleavage of carbinol C–O bond to give carbocation **4**. The carbocation **4** reacts with another aromatic molecule to generate tetrahedral intermediate **5** giving the final product **6** after the aromatization. Although this mechanism is correct in most of the cases, there are exceptions where the rate-determining step is not the tetrahedral intermediate formation but the cleavage of carbinol C–O bond producing carbocation **4**. This mechanism has been first suggested by D. Klumpp who demonstrated that the reaction between aromatics and carbonyl components bearing strong electron-withdrawing groups often stops at the carbinol formation step.²⁹ An electron-withdrawing group in the

carbonyl component has different effect on the first and second substitution steps; it decreases the activation energy of formation of the tetrahedral intermediate **2** and simultaneously increases the activation energy of carbocation **4** formation.²⁶ The mechanism of this effect is related to the increasing of electrophilicity of carbonyl carbon facilitating the first electrophilic attack, at the same time electron withdrawing substituent destabilizes carbocation **4**, thus strengthening C–O bond in carbinol **3**. The reactivity of the carbonyl component in the first reaction step and the carbinol formation is governed by the electrophilicity of the carbonyl carbon where directed the nucleophilic attack of aromatic molecule. In a series of papers exploring the mechanism of superacid mediated hydroxyalkylation reaction, various reactivity descriptors have been developed to rationalize the reactivity of carbonyl components.^{30,31} Among them are the global electrophilicity of carbonyl component, the difference of global electrophilicities of carbonyl and aromatic components, and LUMO energies of carbonyl component. It turns out that the best correlation with the reactivity was observed for differences between the electron affinity (EA) of carbonyl component and the ionization potential (IP) of the aromatics. Therefore, for a given aromatic molecule EA is the best parameter, which correlates with the reactivity of carbonyl compound. EA is closely related with the electrophilicity of carbonyl carbon. On the other hand, the heterolytic C–O bond dissociation energy (DE) in carbinol **3** correlates with the activation energy of carbocation **4** formation.²⁶ Therefore, those two quantities; EA and DE can be used to rationalize the reactivity of ketones in the reaction of hydroxyalkylation. We estimated adiabatic electron affinities (EAs) of carbonyl compounds **1a–1g** and the corresponding C–O bond dissociation energies (DE) which are listed in (Table 2). The calculations were carried out using a model

Table 2. Heterolytic C–O Dissociation Energies and Electron Affinities Calculated for Diketone Monomers

monomer	DE (kcal/mol)	EA (eV)
1a	82.0	3.22
1b	81.6	3.06
1c	82.4	3.04
1d	76.9	2.90
1d^a	86.5	3.17
1e	89.3	3.27
1f	90.5	3.47
1g	91.0	3.30
1h	98.7	3.64

^aComplex with one TFSA molecule.

applied in our earlier paper: M06-2X functional in combination with 6-311+G(d,p) basis set and SMD solvation model implemented in Gaussian 09 suit of program²⁷ were used for the optimization and energy evaluation. Dielectric constant of 77.4 and solvent radius of 2.6 Å have been used to model solvation in TFSA.

Table 2 shows estimated EAs and DE for monomers **1a–1h**. Since monomer **1d** has a basic oxime nitrogen atom which is definitely protonated in TFSA media, EA and DE in this case have been estimated for a complex between **1d** and TFSA (Figure 9).

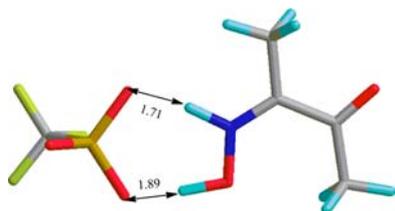


Figure 9. Optimized geometry of **1d**–TFSA complex. Distances in Å.

The highest EA is for **1h**, however, at the same time **1h** has highest DE. This means that even though **1h** has the most electrophilic carbonyl carbon, due to the influence of CF₃ group, the cleavage of the very strong C–O bond in carbinol **4** is the reason for relatively low reactivity of this monomer. Monomers **1e**, **1g**, and **1f** have close EAs and DE and significantly lower DE than that of **1h**. Those monomers are the most reactive ones suggesting that for **1h** the rate-determining step is the cleavage of C–O bond in carbinol **4**, while for **1e** and **1g** the rate-limiting step is the formation of tetrahedral intermediate **3**. Out of three reactive monomers **1e**, **1g** and **1f**, the last one **1f** is especially reactive due to high EA and relatively low DE. Monomer **1e**, however, undergoes a side reaction during the polymerization process accompanied by gas evolution, which is assumed to be a decarboxylation. **1a** is slightly less reactive compared to **1g**, **1e**, and **1f** due to lower electrophilicity (lower EA). As seen from Table 1, EA and DE for **1d** depend notably on whether it is protonated or not by TFSA. As seen the interaction with TFSA leads to increase of both EA and DE due enhancing of the electron-withdrawing properties of oxime group on protonation. The protonation of **1d** is important to explain the relatively high reactivity of **1d**, just below of **1f**, **1g**, **1e**, and **1a**. Unprotonated **1d** has the lowest EA out of all monomers which corresponds to the lowest electrophilicity of carbonyl carbon and therefore the lowest reactivity in the reaction of hydroxyalkylation which is not true. The monomers **1b** and **1c** are the less reactive ones, **1b** being slightly more reactive than **1c**, which corresponds their relative EA values. Therefore, the reactivity of carbonyl compounds **1a–1h** can be understood taking into account 2-fold influence of electron-withdrawing groups. The electron-withdrawing group reduces the activation energy of tetrahedral intermediate **3** formation and increases the activation energy of C–O bond cleavage in carbinol **4**. When the activation energy of C–O bond cleavage in carbinol **4** exceeds that for the tetrahedral intermediate formation **3**, the electron-withdrawing groups starts decrease the total reactivity of carbonyl compound in hydroxyalkylation reaction. Therefore, the reactivity order of the carbonyl components: **1f** > **1g** ≈ **1e** > **1a** > **1d** > **1h** > **1b** > **1c** is explained by the 2-fold influence of electron-withdrawing groups in carbonyl molecules.

2.4. Polymer Properties. The polymers obtained after being isolated from the reaction medium, washed, and dried have the appearance of white fiber-like fibrous powders. The qualitative solubility properties of the polymers are reported in Table 2. As can be seen from Table 3, the majority of the polymers obtained possess good solubility in chlorinated and aprotic solvents.

Table 3. Solubility^a of Polymers

solvent	polymer							
	2aA	2aD	2dA	2eA	2fA	2fB	2gA	2hD
methylene chloride	+	+	–	–	+	+	–	+
dichloroethane	+	+	–	–	+	+	–	+
chloroform	+	+	–	–	+	+	*	+
H ₂ SO ₄	–	–	–	–	–	–	–	–
DMF	–	+	+	–	+	+	*	+
NMP	+	+	+	–	+	+	*	+
THF	+	+	–	–	+	+	+	+
DMSO	+	+	–	–	+	+	*	+
DMAA	–	+	+	–	+	+	*	+
pyridine	+	+	+	–	+	+	*	+
cyclohexanone	–	+	–	–	+	+	+	+
1,4-dioxane	+	–	+	–	+	+	+	+

^aKey: (+) soluble at room temperature; (–) insoluble; (*) partial solubility and precipitation at room temperature.

Transparent, strong, flexible films could be cast from the polymer solutions. The polymers are insoluble in sulfuric acid, alcohols, and aromatic hydrocarbons. Some properties of the polymers are presented in Table 3. The polymers obtained also possess relatively high thermostability (Table 4, Figure 10, Supporting Information). DSC analysis did not reveal glass transition temperatures below decomposition temperatures.

Table 4. Thermal Properties of the Polymers

polymer code	onset (°C)		char yield, 800 °C (wt %) in N ₂
	air	nitrogen	
2aA	391	395	36
2aD	385	404	40
2dA	241	277	43
2eA	178	183	48
2fA	211	214	50
2fB	210	212	44
2gA	168	170	57
2hD	347	418	56

It is important that functional groups in the polymers remain their reactivity. To prove the accessibility and reactivity of the functional groups reduction of carbonyl groups to methylene groups by use of triethylsilane in trifluoroacetic acid media at room temperature was carried out according to the following scheme: simply by dissolving polymer **2aA** in a mixture of methylene chloride and trifluoroacetic acid, adding triethylsilane, and stirring overnight. The product, which remained in solution at the end of the reaction period, was recovered by precipitation into ethanol. The progress of reduction was estimated by sampling the reaction at intervals and analyzing the product by FT-IR spectroscopy (disappearance of the carbonyl band near 1670 cm⁻¹), Figure 11.

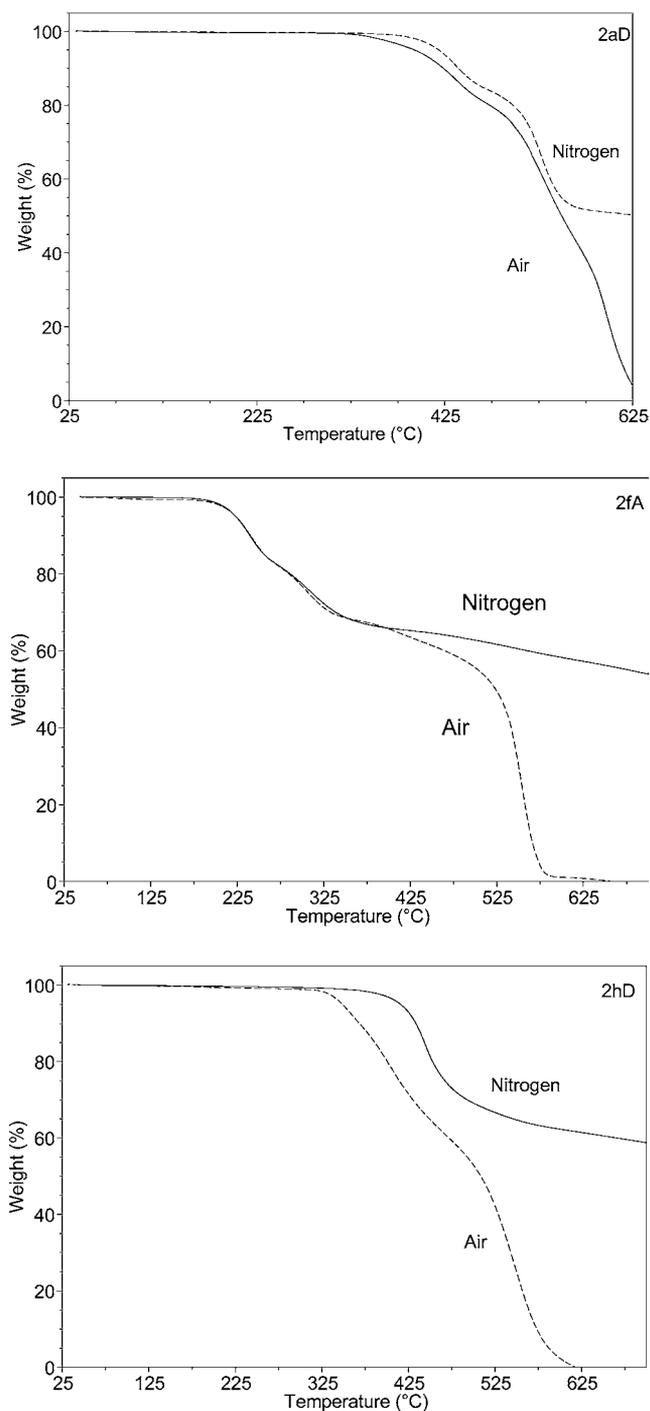


Figure 10. TGA thermograms of polymers.

By taking into account the generally high intensity of the band, it is clear that reduction is essentially quantitative.

Oligomers and polymers bearing bromomethyl groups are promising candidates for the preparation of quaternary ammonium-functionalized materials, for initiation and grafting using ATRP chemistry. Besides, bromomethyl functionality in combination with thermo- and chemically stable main chains opens up large possibilities for further chemical modifications proceeding at elevated temperature in the presence of bases or acids. It is very important to note that due to high T_g of the polymers obtained these chemical transformation at elevated

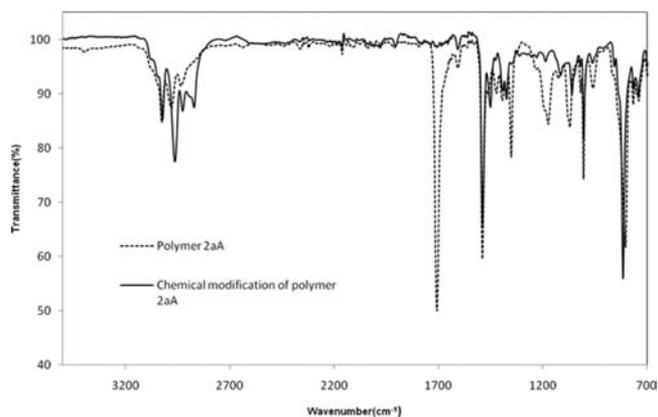


Figure 11. IR spectra of polymer 2aA before and after reduction.

temperatures can be performed with such polymer materials as films and fibers.

Finally, functionalization of aromatic polymers will offer many opportunities to fine-tuning of polymers properties and unexpected findings.

Thus, we have found that polymer 2gA possess white-light emission (Figure 12).

In order to get white light emission the general strategy is to use a blend as the emissive layer, such as a polymer–polymer blend, polymer–small molecule blend, or polymer–organo-metallic-complex blend. White light emission from a single, high-molecular-weight polymer is interesting and rather rare phenomenon. It is very likely that more promising effects will be found by studying new functional polymers.

3. CONCLUSION

In summary, we have demonstrated for the first time a simple and reliable preparation of a novel series of linear, high-molecular-weight polymers and copolymers by one-pot, metal-free superacid-catalyzed polymerization of aliphatic 1,2-diketones with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons terphenyl (A), biphenyl (B), fluorene (C), and *N*-ethyl carbazole (D). Depending on the reaction system, the polymerizations were carried out as stoichiometric or non-stoichiometric, with direct or inverse monomer addition. Copolymers were obtained by polymerization of 1,2-diketones with a mixture of aromatic hydrocarbons. In the course of the polymerization only one carbonyl group of the 1,2-diketones reacts to form C–C bonds with aromatic fragments while the other functional groups (including the second carbonyl group) are incorporated unchanged into the polymer chain.

The polymerizations performed at room temperature in the Brønsted superacid $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ and in a mixture of TFSA with methylene chloride or TFA tolerant of carbonyl, acetyl, *N*-oxime, carboxy, methoxy, and bromomethyl groups demonstrate wide applicability and include simple reaction conditions, readily available starting materials and reagents, and generation of an inoffensive byproduct (water). In spite of the strong acidity of TFSA, no hydrolysis of the methoxy, carboxy, or *N*-oxime groups were observed during the reaction. The polymers obtained were soluble in most common organic solvents, and flexible transparent, colorless films could be cast from the solutions. ^1H and ^{13}C NMR analyses of the polymers synthesized revealed high regio-selectivity of the polymerizations yielding linear structures with *para*-substitution in the phenylene fragments of the main chains.

Scheme 6. Reduction of Carbonyl Groups of Polymer 2aA

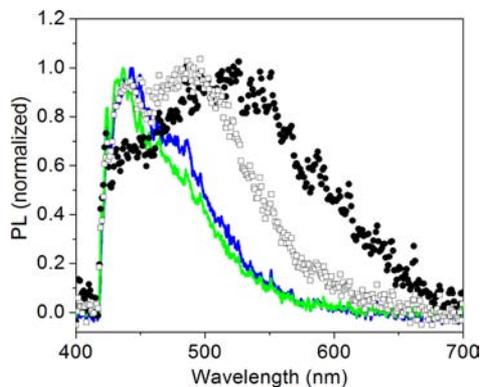
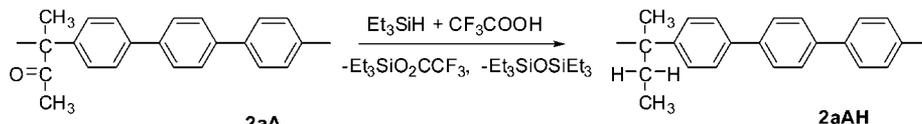


Figure 12. Photoluminescence spectra of polymer **2gA** in THF solution at low concentration (green line) and at high concentration (blue line), in THF at high concentration after 3 days (open squares), and **2gA** in solid (filled circles).

Theoretical and experimental studies of the reactivity of the diketones have revealed 2-fold influence of electron-withdrawing carbonyl group adjacent to the cation center, which reduce the activation energy of tetrahedral intermediate **3** formation and increase the activation energy of C–O bond cleavage in carbinol **4**. When the activation energy of the C–O bond cleavage in carbinol **4** exceeds that for the tetrahedral intermediate formation **3**, the electron-withdrawing groups starts decrease the total reactivity of carbonyl compound in hydroxyalkylation reaction.

An electron affinity (EA) of carbonyl component and the heterolytic C–O bond dissociation energy (DE) in carbinol **3** (correlating with the activation energy of carbocation **4** formation) have been used to rationalize the reactivity of carbonyl components. The calculations show the following reactivity order of the diketones. **1f** > **1g** \approx **1e** > **1a** > **1d** > **1h** > **1b** > **1c** which coincides with the experimental data.

These new functional polymers obtained demonstrate good processability, high T_g and thermal stability. Unexpected white light emission was observed for polymer **2gA**.

The results obtained can also be considered to be the basis for the design of multifunctional polymers (copolymers) containing simultaneously various functional groups.

4. EXPERIMENTAL PART

Characterization. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer, operating at 400.13 and 100 MHz for ^1H and ^{13}C respectively. Chloroform-*d* (CDCl_3), THF-*d*₆, and a mixture of chloroform-*d*/TFA were used as a solvent. Infrared (IR) spectra were measured on a Thermo Scientific FT-IR-ATR spectrometer. The inherent viscosities of 0.2% polymer solutions in 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) and tetrahydrofuran (THF) were measured at 25 °C using an Ubbelohde viscometer. Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out in air and under nitrogen at heating rate of 10 °C/min on a TGA Q5000 TA Instruments analyzer. The T_g was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) measured at 10 °C/min on DSC Q100 TA Instruments. Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC-MALLS) according to the published method.¹⁸

Materials. All starting materials were obtained from Aldrich. 2,3-Butanedione monoxime, pyruvic acid, bromopyruvic acid, 1,2-dibromo-2,3-butanedione, methyl-3,3,3-trifluoropyruvate, biphenyl and *p*-terphenyl were used as received. *N*-Ethylcarbazole was purified by recrystallization with charcoal from ethanol. 2,3-Butanedione, 2,3-hexanedione, and 3,4-hexanedione were distilled under reduced pressure. Methylene chloride, TFA, TFSA were distilled prior to use.

Polymer Syntheses. Synthesis of Polymer 2aA (Direct Addition). 2,3-Butanedione (0.13 mL, 1.5 mmol), *p*-terphenyl (0.3455 g, 1.5 mmol), methylene chloride (2.0 mL), and TFSA (2.0 mL) were stirred in a nitrogen/ethanol bath and kept in a –3 °C freezer for 20 min. The reaction mixture was precipitated into methanol. A brown powder (**2aA**) (0.3688 g, 82.4%) with an inherent viscosity η_{inh} of 0.06 dL g⁻¹(NMP) was obtained after precipitation, filtration and drying.

Synthesis of Polymer 2aA (Inverse Addition). To a mixture of *p*-terphenyl (0.3455 g, 1.5 mmol), methylene chloride (1 mL), TFA (1.5 mL) and TFSA (2.8 mL) under ice water bath was added a solution of 2,3-butanedione (0.13 mL, 1.5 mmol) in methylene chloride (1.0 mL). The solution was slowly added dropwise over a period of 30 min. The reaction mixture was stirred in an ice water bath for 2 h and precipitated into methanol. The slightly yellow fiber formed was filtered off and washed with refluxing methanol and dried. The resulting slightly yellow fiber **2aA** (0.3394g, 75.8%) had an inherent viscosity η_{inh} of 0.5 dL g⁻¹ in NMP.

Synthesis of Polymer 2aB (Inverse Addition). To a mixture of biphenyl (0.1850 g, 1.2 mmol), TFA (0.3 mL), and TFSA (1.2 mL) into an ice water bath was added dropwise a solution of 2,3-butanedione (0.10 mL, 1.2 mmol) in methylene chloride (0.5 mL) over 5 min. The reaction mixture was stirred in an ice water bath for 20 h and precipitated into methanol. White oligomers (**2aB**) (0.2395 g, 89.8%) with an inherent viscosity η_{inh} of 0.26 dL g⁻¹(NMP) were obtained after precipitation, filtration and drying.

Synthesis of Copolymer of 2,3-Butanedione with Biphenyl and *p*-Terphenyl (2aAB). A solution of 2,3-butanedione (0.13 mL, 1.5 mmol) in methylene chloride (0.5 mL) was added dropwise to a mixture of biphenyl (0.0771 g, 0.5 mmol), *p*-terphenyl (0.2303 g, 1.0 mmol), TFA (1.5 mL), and TFSA (1.0 mL) while the temperature was kept at 0 °C by ice water bath. The reaction mixture was stirred in an ice water bath for 6 h 30 min and precipitated into methanol. The copolymer formed was filtered off, washed with methanol and dried. After drying, 0.3526 g (86.1%) of copolymer **2aAB** with an inherent viscosity η_{inh} of 0.22 dL g⁻¹ in NMP.

Synthesis of Polymer 2aC (Inverse Addition). To a mixture of fluorene (0.2493 g, 1.5 mmol), methylene chloride (0.75 mL), TFA (1.5 mL), and MSA (0.5 mL) under ice water bath was added a solution dropwise of 2,3-butanedione (0.13 mL, 1.5 mmol) in methylene chloride (0.75 mL). The reaction mixture was stirred in an ice water bath for 20 h and precipitated into methanol. The white oligomer formed were filtered off, washed with methanol and dried. The resulting white oligomer **2aC** (0.3257 g, 82.4%) had an inherent viscosity η_{inh} of 0.24 dL g⁻¹ in NMP.

Synthesis of Polymer 2aD. To a mixture of *N*-ethylcarbazole (0.3515, 1.8 mmol) and TFA (2 mL) into ice water bath was added dropwise a solution consisting of 2,3-butanedione (0.18 mL, 2.3 mmol) in methylene chloride (1 mL) over 5 min. The reaction mixture was stirred for 4 h in an ice water bath and then poured into methanol. The white fiber formed was filtered off and washed with hot methanol. After drying, 0.4700 g (99.1%) of white fiber with an inherent viscosity η_{inh} of 0.59 dL g⁻¹ (NMP) was obtained.

Synthesis of Polymer 2bA (Inverse Addition). A solution of 2,3-hexanedione (0.24 mL, 2.0 mmol) in methylene chloride (1 mL) was added dropwise to a mixture of *p*-terphenyl (0.4606 g, 2.0 mmol),

TFA (0.5 mL) and TFSA (2.0 mL) while the temperature was kept at 0 °C by ice water bath. The reaction mixture was stirred in an ice water bath for 24 h and precipitated into methanol. The green fibrous powder formed was filtered off and extracted with hot methanol. The beige fibrous (0.6148 g, 94.1%) with an inherent viscosity η_{inh} of 0.18 dL g⁻¹ in NMP was obtained.

Synthesis of Polymer 2bD (Inverse Addition). To a mixture of *N*-ethylcarbazole (0.2343g, 1.2 mmol) and TFA (2.5 mL) into ice water bath was added dropwise a solution consisting of 2,3-hexanedione (0.19 mL, 1.5 mmol) in methylene chloride (0.5 mL) over 5 min. The reaction mixture was stirred for 5 h in an ice water bath and then poured into methanol. The green fibrous powder formed was filtered off, washed with methanol and dried. The resulting fibrous powder 2bD (0.3300 g, 99.4%) had an inherent viscosity η_{inh} of 0.26 dL g⁻¹ in NMP.

Synthesis of Polymer 2cA (Inverse Addition). A solution of 3,4-hexanedione (0.19 mL, 1.6 mmol) in methylene chloride (1 mL) was added dropwise to a mixture of *p*-terphenyl (0.3293 g, 1.4 mmol), TFA (1.0 mL), and TFSA (2.0 mL) while the temperature was kept at 0 °C by ice water bath. The reaction mixture was stirred in an ice water bath for 24 h and precipitated into methanol. The green powder formed was filtered off and washed with methanol. After drying, 0.3127 g (66.9%) of green powder with an inherent viscosity η_{inh} of 0.16 dL g⁻¹ (NMP) was obtained.

Synthesis of Polymer 2dA (Direct Addition). 2,3-Butanedione monoxime (0.1516g, 1.5 mmol), *p*-terphenyl (0.3454g, 1.5 mmol), methylene chloride (0.5 mL), and TFSA (2.5 mL) were stirred at room temperature for 24 h. The reaction mixture was precipitated into methanol. The white fiber formed was filtered off and washed with hot methanol. The resulting white fibrous 2dA (0.4688 g, 99.7%) had an inherent viscosity η_{inh} of 0.87 dL g⁻¹ in NMP.

Synthesis of Polymer 2eA (Direct Addition). Pyruvic acid (0.10 mL, 1.5 mmol), *p*-terphenyl (0.3454 g, 1.5 mmol), methylene chloride (2 mL) and TFSA (1 mL) were stirred at room temperature for 1 h. The reaction mixture was precipitated into water. The slightly green fiber formed was filtered off and washed with methanol and dried. The resulting fiber 2eA (0.3432 g, 76.7%) was insoluble in common solvents.

Synthesis of Polymer 2fA (Direct Addition). 2-Dibromo-2,3-butanedione (0.3658 g, 1.5 mmol), *p*-terphenyl (0.3462 g, 1.5 mmol), methylene chloride (3.2 mL), and TFSA (0.2 mL) were stirred for 4 min under ice water bath and then poured into methanol. The slightly yellow fiber formed was filtered off and washed with hot methanol. The resulting fiber 2fA (0.4978 g, 72.6%) had an inherent viscosity η_{inh} of 0.61 dL g⁻¹ in NMP.

Synthesis of Polymer 2fB (Direct Addition). 2-Dibromo-2,3-butanedione (0.3658g, 1.5 mmol), biphenyl (0.2313 g, 1.5 mmol), methylene chloride (3.0 mL) and TFSA (0.45 mL) were stirred for 4.20 min under ice water bath and then poured into methanol. A slightly yellow fiber (2fB) (0.5502 g, 96.5%) with an inherent viscosity η_{inh} of 0.21 dL g⁻¹(NMP) was obtained after precipitation, filtration and drying.

Synthesis of Polymer 2gA (Direct Addition). A mixture of bromopyruvic acid (0.2410g, 1.5 mmol), *p*-terphenyl (0.3462 g, 1.5 mmol) methylene chloride (3 mL), and TFSA (0.45 mL) was stirred for 10 min under ice water bath and then poured into methanol. The white fiber formed was filtered off and washed with hot methanol. After drying, 0.5171 g (90.7%) of white fibrous polymer with an inherent viscosity η_{inh} of 0.32 dL g⁻¹(THF) was obtained.

Synthesis of Polymer 2hD (Direct Addition). Methyl-3,3,3-trifluoropyruvate (0.2293 g, 1.5 mmol), *N*-ethylcarbazole (0.2343 g, 1.2 mmol), methylene chloride (0.5 mL), TFA (0.7 mL), and MSA (0.7 mL) were slowly stirred at room temperature for 1.30 h. The reaction mixture was precipitated into methanol. White fibrous polymer (2hD) with an inherent viscosity η_{inh} of 0.56 dL g⁻¹ (NMP) was obtained after precipitation, extraction with methanol and drying (0.3404, 85.0%).

Chemical Modification of Polymer 2aA. To a mixture of polymer 2aA (0.100 mg), methylene chloride (0.5 mL) and MSA (1 mL) was added dropwise triethylsilane (1 mL) over 3 min. The reaction mixture

was stirred at room temperature for 24 and the poured into methanol. A precipitated polymer was filtered off and washed with methanol (0.0808 g, 81.0%). The resulting polymer was insoluble in common solvents.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

¹H and ¹³C NMR spectra, TGA thermograms, FTIR spectra, and photo of polymer film 2aA. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*(M.G.Z.) E-mail: zolutukhin@iim.unam.mx.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support from CONACYT Mexico (Grants 151842, 129801) and from DGAPA-UNAM (PAPIIT IN 105314-3). Thanks are due to D. Cabrero, Jorge Cárdenas, and Dr. M. I. Chavez for assistance with thermal and spectroscopic analysis. The authors also thank C. Gonzalez Sanchez, J. Morales Rosales, and A. Lopez Vivas for technical help. The editorial assistance of Dr. E. S. Wilks is much appreciated.

■ REFERENCES

- (1) Krongauz, E. S. *Russ. Chem. Rev.* **1977**, *46*, 112–150.
- (2) Rubin, M. B.; Gleiter, R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1121–1164.
- (3) Ohwada, T.; Yamazaki, T.; Suzuki, T.; Saito, S.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6220–6224.
- (4) Klumpp, D. A.; Lau, S.; Garza, M.; Schik, B.; Kantardjieff, K. J. *Org. Chem.* **1999**, *64*, 7635–7637.
- (5) Guzman-Gutierrez, M. T.; Nieto, D. R.; Fomine, S.; Morales, S. L.; Zolutukhin, M. G.; Hernandez, M. C. G.; Kricheldorf, H.; Wilks, E. S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 194–202.
- (6) Ding, R.; Zhang, H. B.; Chen, Y. J.; Wang, D.; Li, C. J. *SYNLETT* **2004**, *N 3*, 555–557.
- (7) Prakash, G. K.; Yan, P.; Torok, B.; Olah, G. A. *SYNLETT* **2003**, *N 4*, 527–531.
- (8) Bayer, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, *5*, 1094–1100.
- (9) Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767–922.
- (10) Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 211–220.
- (11) Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Superelectrophiles and Their Chemistry*; Wiley & Sons: New York, 2008.
- (12) Olah, G. A.; Surya Prakash, G. K.; Molnar, A.; Sommer, J. *Superacid Chemistry*, 2nd ed.; Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2009.
- (13) Naredla, R. R.; Klumpp, D. A. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6905–6948.
- (14) Smet, M.; Schacht, E. H.; Dehaen, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4547–4550.
- (15) Zolutukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Khalilov, L. *Chem. Commun.* **2004**, *N 8*, 1030–1031.
- (16) Smet, M.; Fu, Y.; Zhang, X.; Schacht, E. H.; Dehaen, W. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1458–1463.
- (17) Diaz, A. M.; Zolutukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Manero, O.; Cedillo, G.; Velasco, V. M.; Fritsch, D.; Khalizov, A. F. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 183–187.
- (18) Cruz, A. R.; Carmen, M. G.; Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Zolutukhin, M. G.; Fomine, S.; Morales, S. L.; Kricheldorf, H. R.; Wilks, E. S.; Cárdenas, J. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6774–6780.
- (19) Gassman, P. G.; Tidwell, T. T. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 279–285.
- (20) Tidwell, T. T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 20–32.
- (21) Creary, X. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1625–1678.

- (22) Klumpp, D. A.; Zhang, Y.; Do, D.; Kartika, R. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *336*, 128–132.
- (23) Tracy, A. F.; Abbot, M. P.; Klumpp, D. A. *Syn. Commun.* **2013**, *43*, 2171–2177.
- (24) Klumpp, D. A.; Baek, D. N.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6667–6673.
- (25) Zielinski, M. E.; Tracy, A. F.; Klumpp, D. A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *V. 53*, 1701–1704.
- (26) Castillo, U. J.; Zolotukhin, M. G.; Fomina, L.; Nieto, D. R.; Garza, L. O.; Fomine, S. *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 793–801.
- (27) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2013.
- (28) Solomons, T. W. G.. *Fundamentals of Organic Chemistry*, 5th ed.; Wiley: New York, 1997.
- (29) O'Connor, M. J.; Boblak, K. N.; Topinka, M. J.; Kindelin, P. J.; Briski, J. M.; Zheng, C.; Klumpp, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 266–3267.
- (30) Peña, E. R.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S. *Polymer* **2005**, *46*, 7494–7503.
- (31) Peña, E. R.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6227–6235.

Linear, Single-Strand Heteroaromatic Polymers from Superacid-Catalyzed Step-Growth Polymerization of Ketones with Bisphenols

Lilian I. Olvera,[†] Mikhail G. Zolotukhin,^{*,†} Olivia Hernández-Cruz,[†] Sergei Fomine,[†] Jorge Cárdenas,[‡] Rubén L. Gaviño-Ramírez,[‡] and Fransico A. Ruiz-Trevino[§]

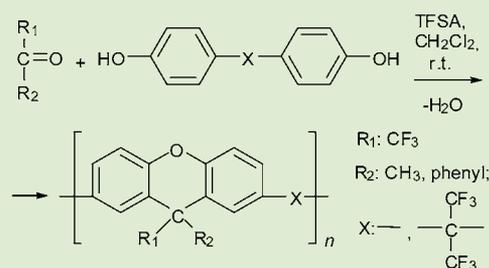
[†]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU Coyoacán, 04510 México D. F., México

[‡]Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU Coyoacán, 04510 México D. F., México

[§]Departamento de Ingeniería y de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prol. Paseo de la Reforma No. 880, 01219 México D.F., México

Supporting Information

ABSTRACT: Novel, linear, high-molecular-weight single-strand heteroaromatic polymers and copolymers containing 9*H*-xanthene moieties in the backbone were synthesized by metal-free superacid-catalyzed stoichiometric and nonstoichiometric step-growth polymerizations of carbonyl compounds bearing electron-withdrawing substituents with bisphenols. The electrophilic aromatic substitution reactions of ketones with phenol fragments occur exclusively in *ortho*-positions to the hydroxy phenol group and followed by highly efficient cyclodehydration reaction of hydroxyl-containing intermediates to give corresponding substituted 9*H*-xanthene-2,7-diyl polymers. The polymerizations were performed at room temperature in the Brønsted superacid trifluoromethanesulfonic acid (CF₃SO₃H, TFSA) and in a mixture of TFSA with methylene chloride and nitrobenzene.



Bisphenols are widely used for the preparation of various types of polymers. These commercially available monomers, and the promising properties of the many polymers that can be produced from them, offer high incentives for polymer chemists to pursue the development of new polymer-forming reactions involving bisphenols. Thus, a new class of semi-fluorinated polymers was developed from the nucleophilic addition of bisphenols and aromatic trifluorovinyl ether monomers.¹ As a continuation of this work, new semi-fluorinated aromatic ether polymers containing perfluorocyclopentenyl and perfluorocyclohexenyl (PFCP) enchainment were prepared from the step-growth polycondensation of commercial bisphenols and octafluorocyclopentene (decafluorocyclohexene) in the presence of triethylamine.^{2,3}

Recently, the reactions of trifluoromethylaryl ketones with catechol, resorcinol, and hydroquinone (in the ratio 1 mol of ketone/2 mol of phenol) in the presence of TFSA have been reported.⁴ While the reaction with catechol affords tetraphenols without any byproducts, resorcinol and hydroquinone form substituted 9*H*-xanthenediols in high yield. Therefore, it seemed plausible that trifluoromethylaryl ketones would react with bisphenols to form macromolecules.

Exploratory reactions were carried out by treating 4,4'-biphenol (**A**) with equimolar quantities of 2,2,2-trifluoroacetophenone (**1**) in a mixture of trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) and methylene chloride at room temperature, in a manner similar to superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation.⁵ Various reaction conditions were explored before a successful

polymerization was achieved. The reaction proceeds as a solution step-growth polycondensation. The polymer obtained (**1A**) after being isolated from the reaction medium, washed, and dried has the appearance of white fiber. The polymer is completely soluble in chloroform, DMFA, NMP, DMAAC, THF, and pyridine, and flexible transparent films could be cast from the solutions. The polymer had an inherent viscosity η_{inh} of 1.06 dL g⁻¹ in NMP. The high solubility of the polymer allowed us to perform reliable spectral studies to delineate its structure.

The ¹H NMR spectrum of the polymer presents obvious overlapping of many signals and is therefore unsuitable for structural analysis (Figure 1). However, the ¹³C NMR spectrum is very well resolved and shows clean signals corresponding to the structure **1A** (Scheme 1, Figure 2).

It is to be noted that the signals corresponding to carbons C-4a and C-1 are split. It is known that xanthene units are folded along the connecting line through the oxygen atom and the xanthene carbon atom C-9 so that the planes of the two benzenoid rings of the xanthene unit form an angle of 156°. Therefore, the formation of stereoisomers is the reason for the splitting of the signals in the ¹³C MNR spectrum and for observed multiple signals in the ¹H NMR spectrum.

Received: March 6, 2015

Accepted: April 14, 2015

Published: April 15, 2015

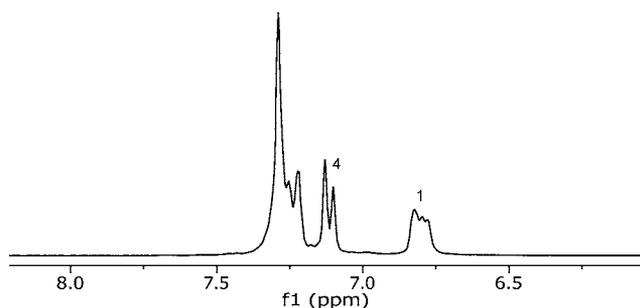


Figure 1. ^1H NMR (400.13 MHz) spectrum of polymer 1A (in CDCl_3).

Scheme 1. Reaction of 2,2,2-Trifluoroacetophenone with 4,4'-Biphenol

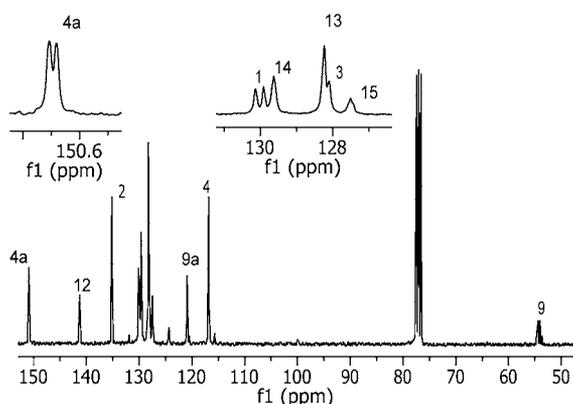
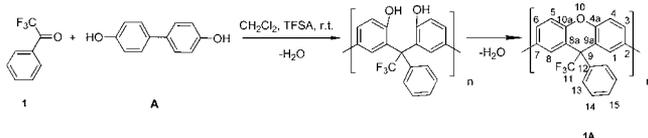


Figure 2. ^{13}C NMR spectrum of polymer 1A (in CDCl_3).

It is often difficult to achieve high regiospecificity in polyalkylation reactions, and more surprising is the fact that the polymer-forming electrophilic aromatic substitution reaction of 2,2,2-trifluoroacetophenone with 4,4'-biphenol involving two steps (the first one is a reaction of the ketone with phenol, and the second one is a reaction of the carbinol formed with phenol) proceeds exclusively in the *ortho*-position to the hydroxy group.

Remarkably, neither IR spectroscopy (Figure 3) nor NMR spectroscopy nor TGA analysis of the product detected the

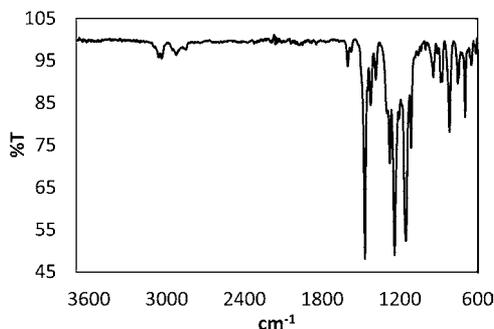


Figure 3. IR spectrum of polymer 1A.

presence of phenolic groups, which points to high efficiency of the cyclodehydration reaction that leads to the formation of 9H-xanthene fragments.

The thermal analysis of the polymer revealed a glass transition at 349 °C and decomposition temperatures in air and N_2 (onset) of 489 and 496 °C, respectively.

We were inspired by this result to polymerize 2,2,2-trifluoroacetophenone with bisphenol AF [(hexafluoroisopropylidene) diphenol]. It is known that because of the presence of the strong electron-withdrawing hexafluoroisopropylidene groups the reactivity of bisphenol AF in electrophilic aromatic substitution reactions is comparatively low.

As expected, we found that the reduced nucleophilicity of the aromatic nuclei of bisphenol AF required longer reaction times for complete conversion and produced polymer 1B with viscosity η_{inh} of 0.34 dL g^{-1} in 7 days. Therefore, we have performed a nonstoichiometric polymerization of 1 with bisphenol AF.

According to the classical theory of step-growth polymerization the highest molecular weight of a linear polymer is obtained when exactly stoichiometric amounts of the monomers are present. Recently, a strong enhancement of stoichiometrically imbalanced, superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation has been demonstrated.⁷ The origin of the “nonstoichiometric” effect is owing to a large difference in reactivity between the initial, relatively unreactive carbonyl compound and the highly reactive intermediate carbinol formed after the first reaction step. As a result, polymers of higher molecular weight are obtained in a shorter time. This is very likely the situation for the polymerizations of 1 with B. Nonstoichiometric polymerization of 1 with B (in a relation of 1.3:1) gave in 24 h a polymer with viscosity η_{inh} of 0.51 dL g^{-1} and $T_g = 240$ °C (Figure 4, Table 1). The polymer obtained

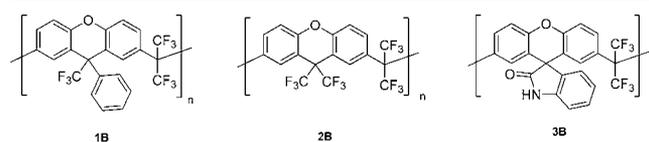


Figure 4. Structures of polymers 1B, 2B, and 3B.

exhibits an exceptional solubility: it is fully soluble in such solvents as acetone, THF, chloroform, methylene chloride, DMAAC, and DMFA, and elastic transparent films can be formed by casting from the solutions.

Condensations of trifluoroacetone with bisphenol AF proceeded with precipitation of the polymer formed from the reaction medium. There are many polymer syntheses when the polymer-forming reaction continues in the precipitate (precipitation polycondensation).

Unfortunately, in this case the precipitation resulted in low-molecular-weight oligomers.

However, we found that addition of nitrobenzene to the mixture of methylene chloride with TFSA homogenizes the reaction medium to give in 24 h a polymer (2B) with viscosity η_{inh} of 0.34 dL g^{-1} .

Successful polymerizations involving trifluoromethylalkyl and trifluoromethylaryl ketones imply that other ketones reactive in superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation⁷ would react with bisphenols to give polymers. Indeed, polymerization of isatin (3) with B yields a polymer (3B) with viscosity η_{inh} of 0.75 dL g^{-1} .

Table 1. Polymer-Forming Reactions

entry	ketone	bisphenol	conditions ^a	polymer ^b	viscosity ^c (η_{inh}) dL g ⁻¹	T _d onset ^d (°C)	T _g (°C) ^e
1	1	A	ST	1A	0.82	497	349
2	1	B	NST	1B^f	0.51	511	240
3	2	B	NST	2B	0.35	512	215
4	3	B	ST	3B^f	0.76	400	>400

^aST: stoichiometric polycondensation. NST: nonstoichiometric polycondensation. Conditions Entry 1: **1A**, **1** (2.4 mmol), **A** (2.4 mmol), TFSA (0.5 mL), 5 h. Entry 2: **2A**, **2** (3.14 mmol), **A** (2.4 mmol), TFSA (2.0 mL), 24 h. Entry 3: **2B**, **2** (3.2 mmol), **B** (2.4 mmol), TFSA (0.5 mL), 24 h. Entry 4: **3B**, **3** (2.4 mmol), **B** (2.4 mmol), TFSA (1.0 mL), 15 days. ^bPolymer yield exceeds 85%. ^cNMP, 25 °C. ^dTGA (heating rate 10 °C/min) in nitrogen atmosphere. ^eDSC taken at 10 °C/min rate under N₂. ^fMolecular weights (M_w , M_n) determined by GPC-MALLS, THF, for the polymers **1B** and **3B** are 4.69×10^5 , 2.73×10^5 , 2.73×10^5 , 1.69×10^5 kDa, with a PD of 1.7 and 1.6, respectively.

In summary, we have demonstrated that ketones bearing electron-withdrawing substituents adjacent or relatively close to a carbocation center react with bisphenols to form high-molecular-weight linear, single-strand heteroaromatic polymers containing xanthene moieties in the backbone. The stoichiometric and nonstoichiometric polymerizations were performed at room temperature in the Brønsted superacid trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) and in a mixture of TFSA with methylene chloride or nitrobenzene. The electrophilic aromatic substitution reactions of ketones with phenol fragments occur exclusively in *ortho*-positions to the hydroxy phenol group, followed by highly efficient cyclodehydration reaction of hydroxyl-containing intermediates to give the corresponding substituted 9*H*-xanthene-2,7-diyl polymers. These results also suggest that a large variety of new polyxanthenes may be obtained similarly.

This work expands the scope of both aromatic cation mediated and bisphenol-based polymer chemistries. Besides, the high chemoselectivity of the electrophilic aromatic substitution reaction followed by the cyclodehydration and the possibility of nonstoichiometric polymerization (which does not need strictly stoichiometric amounts of the reagents) offer a new, simple, and efficient coupling method for phenol-terminated oligomers and polymers.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

Experimental procedures for all polymers as well as supporting spectra may be found. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: zolutukhin@iim.unam.mx.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support from CONACYT Mexico (Grant 151842) and from DGAPA-UNAM (PAPIIT IN 105314-3). Thanks are due to D. Cabrero, S. Morales, and Dr. M. I. Chavez for assistance with thermal and spectroscopic analysis. The editorial assistance of Dr. E. S. Wilks is much appreciated.

■ REFERENCES

- (1) Iacono, S. T.; Budy, S. M.; Jin, J.; Smith, D. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5705.
- (2) Cracowski, J.; Sharma, B.; Brown, D. K.; Christensen, K.; Lund, B. R.; Smith, D. W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 766.
- (3) Sharma, B.; Hill, S. C.; Liff, S. M.; Pennington, W. T.; Smith, D. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 232.
- (4) Tao, L.; Yang, H.; Liu, J.; Fan, L.; Yang, S. *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2319.
- (5) Olvera, L. I.; Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Cárdenas, J.; Ruiz-Trevino, F. A.; Villers, D.; Ezquerro, T. A.; Prokhorov, E. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7245.
- (6) Hillebrand, S.; Bruckmann, J.; Krüger, C.; Haenel, M. W. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 75.
- (7) Guzman-Gutierrez, M. T.; Nieto, D. R.; Fomine, S.; Morales, S. L.; Zolotukhin, M. G.; Hernandez, M. C. G.; Kricheldorf, H.; Wilks, E. S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 194.

Mechanistic aspects of superacid mediated condensation of polyphenols with ketones. Implications for polymer synthesis

Gustavo López · Olivia H. Cruz · Lilian I. Olvera Garza · Mikhail G. Zolotukhin · Serguei Fomine

Received: 28 July 2014 / Accepted: 21 September 2014 / Published online: 9 October 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract A detailed computational study of possible reaction paths for methanesulfonic and triflic acid mediated polyhydroxyalkylation reaction between resorcinol and trifluoroacetone accompanied by cyclodehydration to give 9H-xanthene containing polymers has been carried out at M06-2X/6-311+G** level of theory. A cluster solvation model was used for the calculations. The calculations revealed that the most kinetically favorable reaction path involves the cyclodehydration occurring during the polymer forming step. In this case 9H-xanthene formation is promoted by the activated phenyl ring in Wheland intermediate assisting the aromatic nucleophilic substitution of OH group which leads to the cyclization. It has been demonstrated that the inability of methanesulfonic acid to catalyze the formation of 9H-xanthene containing polymers is due to the very high barrier of the rate limiting step of the polymer forming reaction and not the cyclodehydration process.

Keywords DFT · 9H-xanthene · Hydroxyalkylation · Protonation · Superacid · Trifluoromethyl group

Introduction

The reaction of ketones with aromatics in acid media is known as hydroxyalkylation reaction [1, 2]. An alcohol, a diaryl-compound or a mixture of those can be obtained depending on the monomer structures and the reaction conditions. Although this reaction is normally limited to the activated

arenes having electron-rich substituents, ketones with electron withdrawing groups react with benzene and even deactivated aromatic molecules giving derivatives of tetrasubstituted methanes in high yield. Thus, Kray and Rosser demonstrated that trifluoromethanesulfonic acid commonly referred to as triflic acid (TFSA) catalyzed the condensation of 2,2,2-trifluoroacetophenone with aromatic substrates affording diaryl-derivatives with moderate yield [3].

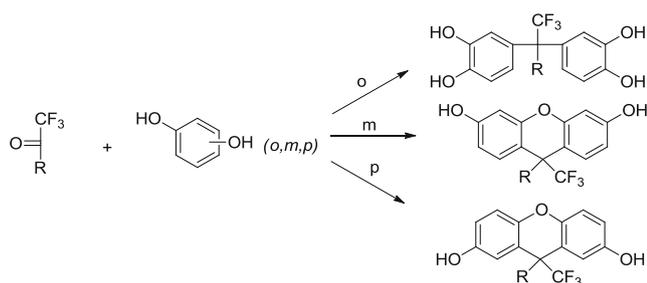
A number of hydroxyalkylation reactions have been carried out using superacids, mostly (TFSA) as catalysts or as a reaction medium [4–7]. Non substituted and substituted trifluoromethyl ketones were found to react smoothly with benzene and substituted arenes, including bisphenols [8, 9] in TFSA at room temperature to give di-aryl compounds. Klumpp recently reported on unusual chemo-, regio-, and stereoselectivities in TFSA catalyzed reactions of some trifluoromethylketones with aromatics [10].

Very recently [11], the reactions of trifluoromethyl activated ketones with catechol, resorcinol, and hydroquinone in TFSA media have been studied. While the reaction with catechol affords tetraphenols without any byproducts, resorcinol and hydroquinone form substituted 9H-xanthene diols (Scheme 1).

The dehydration in this case is facilitated by six member cycle formation. This reaction takes place under very mild conditions affording 9H-xanthene diols in 80–90 % yields. The reaction can also be used as a polymer forming process resulting in ladder type polymers (Scheme 2) using bisphenols as a nucleophilic monomer and activated ketones as electrophilic ones. The polyhydroxyalkylation reaction also takes place under very mild conditions producing polymers containing 9H-xanthene fragments with near 100 % chemoselectivity [12].

The reaction of aldehydes with phenols is a very well-known transformation [13–33] which is widely used for 9H-xanthens synthesis. The reaction normally occurs at elevated

G. López · O. H. Cruz · L. I. O. Garza · M. G. Zolotukhin · S. Fomine (✉)
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, Mexico, DF 04510, Mexico
e-mail: fomine@servidor.unam.mx



Scheme 1 Hydroxyalkylation of diphenols with trifluoromethyl substituted ketones

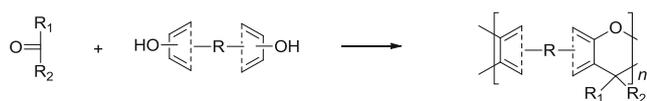
temperatures mediated by Lewis or protic acids giving 9H-xanthenes in moderate to high yields. Postulated conventional mechanism for this reaction involves dehydration as the last reaction step. This step is the aromatic nucleophilic substitution reaction where the catalyst increases the nucleofugality of the leaving hydroxyl group (Scheme 3, blue path) [34]. Other authors [11] proposed a slightly different mechanism where the cyclodehydration occurs after the formation of tetrahedral (Wheland) intermediate, thus activating the phenyl ring toward the nucleophilic substitution (Scheme 3, red path). Both postulated mechanisms have not been proved either experimentally or theoretically. Moreover, the mechanism of superacid mediated hydroxyalkylation reaction is drastically affected by the catalyst nature, which adds another variable to the puzzle of the reaction mechanism.

Given the recently discovered cyclodehydration reaction occurring during the superacid mediated polyhydroxyalkylation with 9H-xanthene formation between polyphenols and activated ketones, the mechanism investigation of this process becomes a priority to understand the mechanism of the whole polymer forming process.

Computational details

A flexible cluster-continuum solvation model has been used for the solvent modeling, where the inner solvation sphere contains an explicit solvent molecule whereas the outer sphere is modeled using SMD modification of polarizable continuum model [35]. This complex model has been shown to be superior to any continuum model [36]. For all calculations the Gaussian 09 suit of programs has been used [37]. M06-2X functional in combination with the 6-311+G** basis set has been applied. This model reproduces well the proton affinities and pKa's of organic acids [38].

For the inner solvation sphere one acid molecule (TFSA) or methanesulfonic acid (MSA) has been used, solvating the



Scheme 2 Formation of 9H-xanthene containing polymers

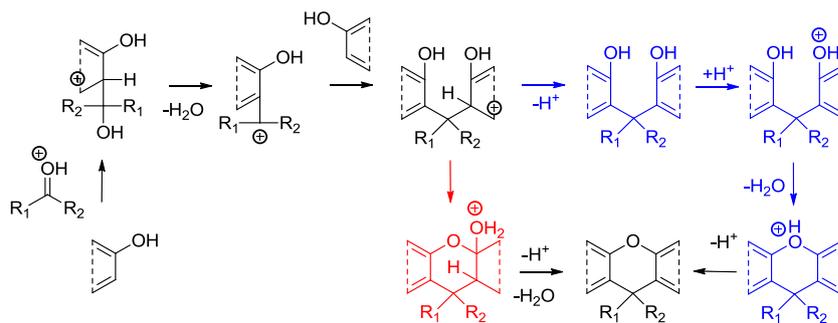
leaving phenol OH group. For the outer solvation sphere SMD continuous model was used as implemented in Gaussian 09, (dielectric constant of 77.4 and solvent radius of 2.60 Å were used for TFSA) while for MSA the dielectric constant of 70.0 and the solvent radius of 2.34 Å were applied. All the geometries were fully optimized without imposing any symmetry restrictions and frequency calculations were ran to insure that a ground state (0 imaginary frequencies) or a transition state (1 imaginary frequency) is found. The frequency calculations data were used for calculations of the reaction thermochemistry.

Results and discussion

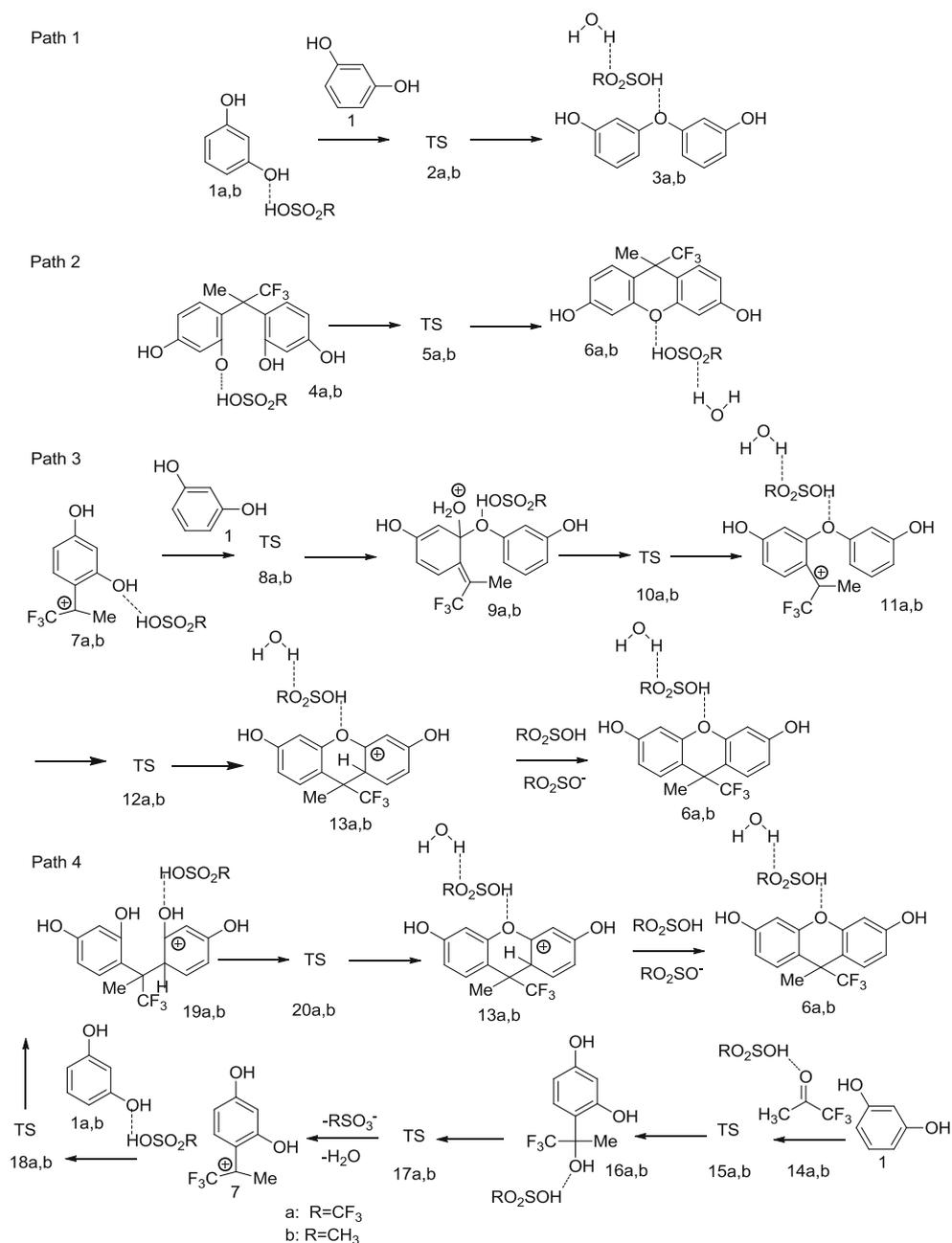
As a model reaction for the cyclodehydration accompanied by the polyhydroxyalkylation to give 9H-xanthene containing structures, the reaction between trifluoroacetone and resorcinol has been studied. TFSA and MSA mediated reaction have been studied to explore the effect of acidity media on the reaction kinetics and thermodynamics. The studied reaction paths are shown in Scheme 4

Four different reaction paths have been studied for the acid mediated model reactions of aromatic nucleophilic substitution in polyphenols. The direct formation of 3,3'-diphenoxide (3) from resorcinol (1), path 1. It is known that direct acid mediated formation of aromatic ethers from phenols does not occur at room temperature. Therefore, this reaction is a good reference point to validate the computational method and to estimate the effect of the hydroxyalkylation reaction on the cyclodehydration process leading to 9H-xanthene fragment formation. Paths 2, 3, and 4 describe possible mechanisms of the acid mediated cyclodehydration. In the first one (path 2) the cyclodehydration occurs *after* completing the hydroxyalkylation step. In the second one (path 3) the formation of ether bond between resorcinol 1 and carbocation 7 occurs *before* completing the hydroxyalkylation step, and in the third one (path 4) the cyclodehydration occurs *during* the hydroxyalkylation step. Revising the last three possible cyclodehydration mechanisms one can clearly see the differences between them. Path 2 is the “classic” mechanism of the intramolecular dehydration to form 9H-xanthene fragment. In the case of paths 3 and 4 the nucleophilic attack of hydroxyl group is apparently facilitated by the positively charged groups; carbocation 7 in the case of path 3 or the positively charged tetrahedral intermediate 12 (path 4). Carbocation 7 is formed during the hydroxyalkylation reaction of trifluoroacetone (13) and resorcinol followed by the dehydration of formed carbocation 14 to produce carbocation 7 (Scheme 4). The mechanism of this particular hydroxyalkylation step has been a subject of intense theoretical studies in our earlier papers [38–44].

Scheme 3 Alternative mechanisms of 9H-xanthenone fragment formation during the hydroxyalkylation reaction



Scheme 4 Studied reaction paths



Path 1

Figure 1 shows the reaction energy profile for the acid mediated dehydration reaction of two molecules of resorcinol and optimized geometries of transition states 2a and 2b. The calculations have been carried out for two different reaction media; TFSA and MSA. It is a matter of common knowledge that this reaction does not take place at room temperature. Calculations are in agreement with this observation. This reaction shows a very high activation barrier for both TFSA and MSA catalyzed reactions. Moreover, this process is not viable thermodynamically due to positive free Gibbs reaction energies. Nevertheless, it should be noted that the free Gibbs activation energy for the TFSA mediated reaction is some 6 kcal mol⁻¹ lower than that of MSA catalyzed reaction (Fig. 1). Higher acidity of TFSA compared to MSA allows for much better protonation of resorcinol hydroxyl group in the transition state 2 increasing its nucleofugality. As seen, the distance between TFSA proton and oxygen atom of triflic anion is notably longer in transition state 2a (1.78 Å) compared to that for MSA proton in 2b (1.62 Å)

Path 2

Path 2 describes the first possible mechanism of cyclodehydration taking place in a polymer as a polymeric reaction after the polymer forming step is completed. This mechanism is the commonly accepted one for the 9H-xanthenone formation from phenols and ketones. Figure 2 depicts the reaction energy profile for this reaction and optimized geometries of the transition states 5a and 5b. Unlike

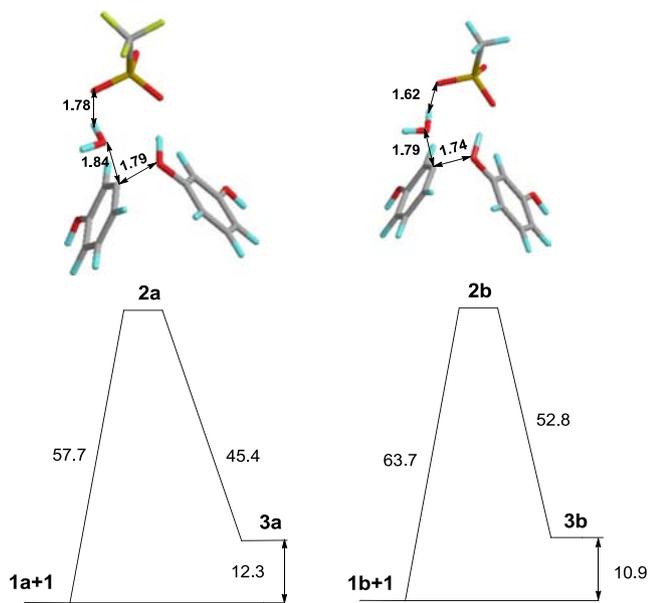


Fig. 1 The free Gibbs reaction energy profile (kcal mol⁻¹) and optimized geometries of transition states for path 1

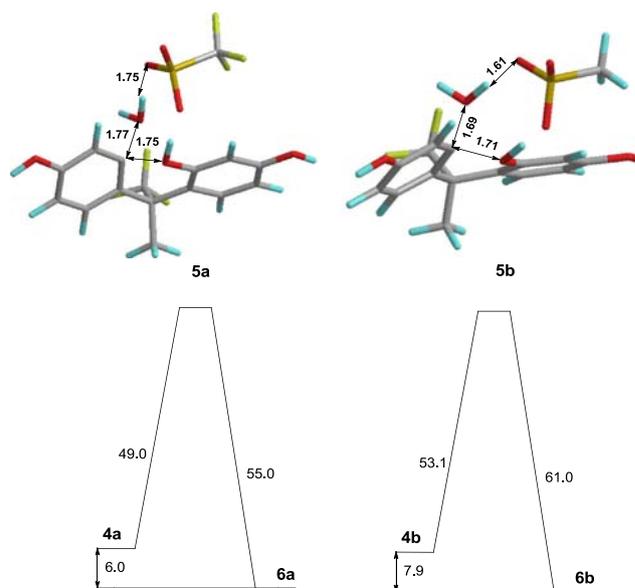


Fig. 2 The free Gibbs reaction energy profile (kcal mol⁻¹) and optimized geometries of transition states for path 2

path 1, path 2 is exergonic due to much more favorable entropic factor. Nevertheless, the free Gibbs activation energy remains too high for this reaction route to occur smoothly at

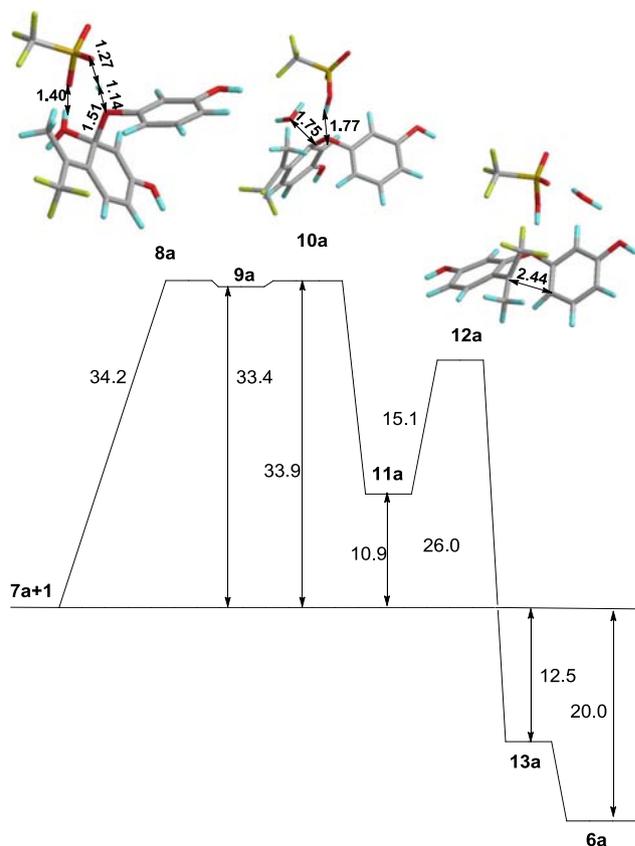


Fig. 3 The free Gibbs reaction energy profile (kcal mol⁻¹) and optimized geometries of the transition states for path 3 mediated by TFSA

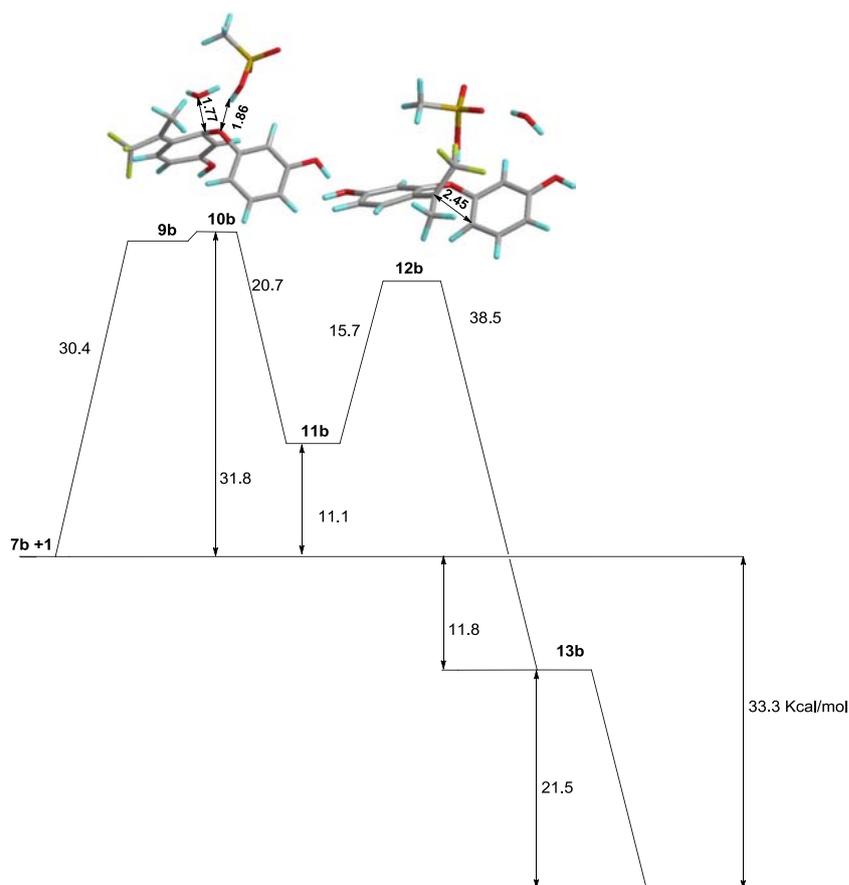
room temperature. The free Gibbs activation energy is 4 kcal mol⁻¹ less for TFSA mediated reaction compared to that mediated by MSA. The reason for that is similar to that mentioned for path 1; stronger triflic acid protonates better leaving hydroxyl group increasing its nucleofugality. The distance between proton of TFSA and oxygen atom of anion (1.75 Å) is notably longer than that for MSA (1.61 Å) and similar to those calculated for transition states 2a and 2b.

Path 3

This reaction route involves the formation of 9H-xanthene fragment from carbocation 7 and resorcinol. Two different bonds form between the phenyl rings: C-O and C-C affording the 9H-xanthene fragment. Path 3 considers the formation of C-O ether bond first, followed by the intramolecular electrophilic substitution reaction step. The aromatic nucleophilic substitution reaction between resorcinol and carbocation 7 is facilitated by formal positive charge at carbocation 7 activating it toward the nucleophilic attack. On the other hand, the next step; intramolecular electrophilic substitution reaction to form intermediate 13 becomes more difficult due to the electron donating effect of the phenoxy group in carbocation 11

reducing both the electrophilicity of the carbocationic center and the nucleophilicity of the adjacent phenyl ring. Figure 3 shows the calculated reaction energy profile for path 3. First, it can be noted, that the free Gibbs activation energy of Meisenheimer complex 9a formation is the lowest out of all activation energies calculated for paths 1 and 2 (34.2 kcal mol⁻¹). We were unable to locate the corresponding transition state 8b for 9b formation. The transition state search always led to the product 9b. Considering that 8a is a very late transition state where C-O bond is almost formed (Figs. 3 4) and the difference in total energy between 8a and 8b does not exceed 1 kcal mol⁻¹, we suggest that a similar situation occurs in the case of MSA mediated reaction, and the free Gibbs activation energy in this case can be approximated as the reaction energy 7b+1=9b; 30.5 kcal mol⁻¹. Further exploring the potential energy surface reveals two more transition states; the first one is the elimination of a water molecule to produce 11 and the second one is the ring closure of 11 to give 13. As seen the free Gibbs activation energies of 11 and 13 formation are much lower than that of Meisenheimer complex formation 9, being the rate determining step of the reaction. As seen, in this particular case the acidity of the media does not significantly affect the reaction barriers. The difference does not exceed 3 kcal mol⁻¹.

Fig. 4 The free Gibbs reaction energy profile (kcal mol⁻¹) and optimized geometries of the transition states for path 3 mediated by MSA

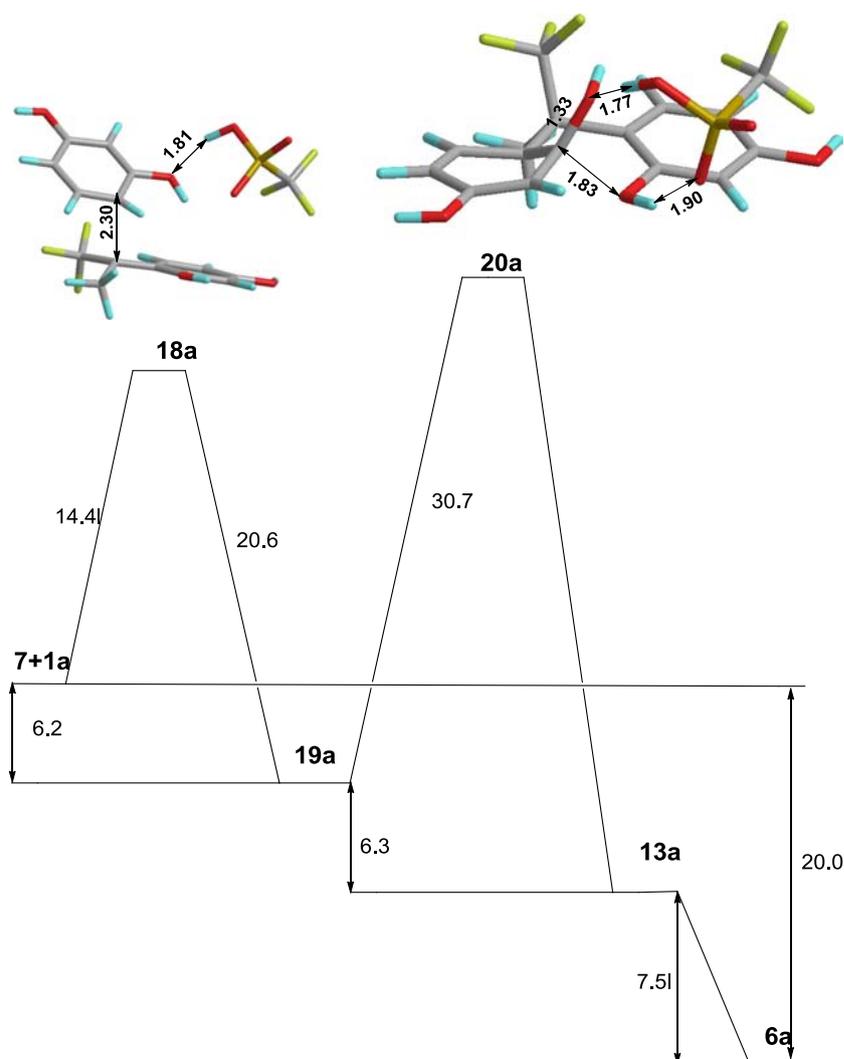


Path 4

Path 4 is an alternative reaction route to path 3. In this case the first step is the electrophilic attack of carbocation 7 at resorcinol resulting in the formation of intermediate 19, followed by the cyclodehydration promoted by the activated, positively charged phenyl ring producing intermediate 13, the same as in path 3. The last step of path 4 is the same as in path 3 generating the final 9H-xanthen product 6 by the aromatization of 13. Figures 5 and 6 show the reaction energy profile for path 4. As can be seen, the rate limiting step for this path is the cyclodehydration reaction with 9H-xanthen formation. This path shows the lowest total activation energy for both the TFSA and MSA mediated process, suggesting this mechanism to be the most probable reaction path for the polyhydroxyalkylation reaction resulting in 9H-xanthen containing polymers. As seen from Figs. 5 and 6 the hydroxyalkylation step shows low activation energy of $14.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ and does not depend on the acidity media

due to the very active aromatic component involved in the reaction (resorcinol). As seen from the comparison of path 2 and 4, the activation of the phenyl ring undergoing nucleophilic attack is crucial for the cyclodehydration to occur; the activation energies for 9H-xanthen ring formation reduces by more than 20 kcal mol^{-1} . As seen from Figs. 5 and 6 the ring closure (formation the intermediate 13) is barely sensitive to the acidity media, suggesting that the activation energy of this step is determined by the electrophilicity of carbon atom and not by nucleofugality of the leaving OH group. This conclusion agrees well with the observation that the ring closure with 9H-xanthen formation is catalyzed by a great variety of protic and Lewis acids [13–27]. According to the calculations, both TFSA and MSA are able to mediate the ring closed. However, the fact is that the polyhydroxyalkylation reaction to give 9H-xanthen polymers does not advance in MSA. To explain this contradictory fact we explored the reaction path leading to the formation of carbocation 7, the key intermediate for the ring closure reaction according to path 4. The elemental steps

Fig. 5 The free Gibbs reaction energy profile (kcal mol^{-1}) and optimized geometries of transition states for path 4 mediated by TFSA



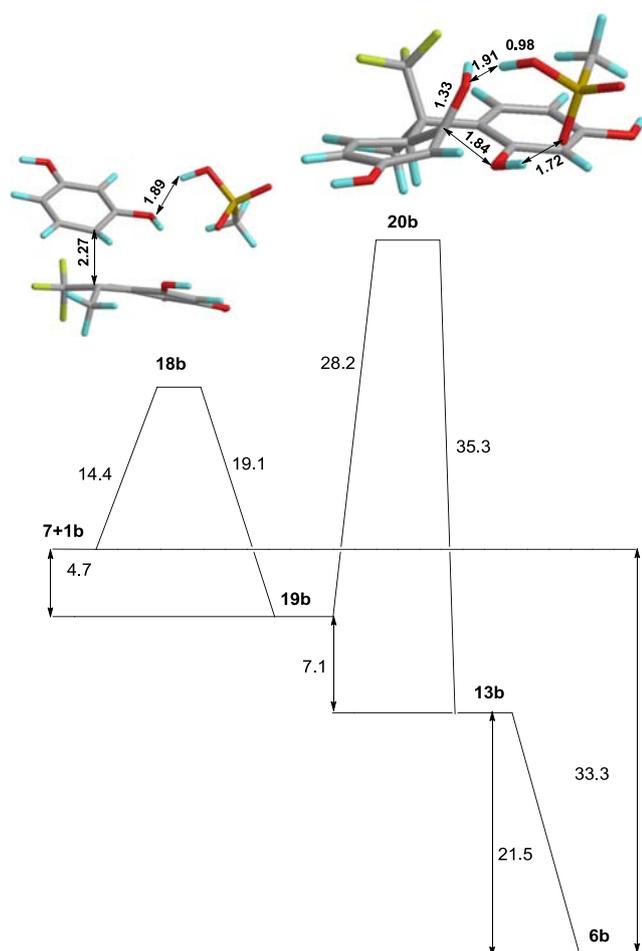


Fig. 6 The free Gibbs reaction energy profile (kcal mol^{-1}) and optimized geometries of transition states for path 4 mediated by MSA

involved in the carbocation 7 formation were described in details earlier [32–38]. The first step is the electrophilic attack of solvated ketone 14 at resorcinol producing tetrahedral intermediate (not shown in Scheme 4) which produces carbinol 16 after the aromatization. The heterolytic C-O bond cleavage of carbinol 16 results in carbocation 7 formation. It has been demonstrated that depending on the media acidity and the nature of the substituents in carbonyl component, both the formation of the tetrahedral intermediate or C-O bond cleavage in carbinol 16 can be the rate limiting step of this reaction [32]. Thus, the increase of the acidity media decreases the activation energy of two steps due to better protonation ability of the carbonyl group in the first step and the carbinol hydroxyl group in the second one. The free Gibbs activation energies of the 1+14a reaction is $17.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, while the reaction 1+14b shows the free Gibbs activation energy of $24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Higher activation energy of the reaction catalyzed by MSA is owing to the weaker acidity of this molecule compared to TFSA. Although MSA mediated reaction has higher activation barrier, both reactions can take place at room temperature (experimental conditions). The free

Gibbs activation energy of the next reaction step; C-O bond dissociation in carbinol 16 is $24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ in the case of TFSA mediated process and $34.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ when MSA is used as the catalyst. In this case the TFSA mediated process still can proceed at room temperature resulting in carbocation 7 formation. The free Gibbs activation energy of MSA mediated reaction is too high to proceed at a reasonable rate at room temperature, thus impeding the carbocation 7 formation.

Therefore, the low activity of MSA as a catalyst for the formation of 9H-xanthene containing polymers is not due to its inability to mediate the ring closure in the intermediate 19 but due to the low activity in dehydration of carbinol 16 to generate carbocation 7.

Conclusions

The exploration of different reaction pathways for the acid mediated formation of 9H-xanthene containing polymers reveals that the most kinetically favored reaction route is path 4 where the phenyl ring is activated toward the nucleophilic aromatic substitution during the hydroxyalkylation step, first forming C-C and then C-O bond. This reaction path, first proposed as a possible reaction mechanism in [11], shows the activation barrier by some 20 kcal mol^{-1} lower compared to the “conventional” mechanism. The alternative mechanism where C-O bond is formed first (path 3) can be ruled out due to higher barrier of the cyclodehydration step. Interestingly, the cyclodehydration step is the rate determining reaction step in the 9H-xanthene containing polymer formation. The barrier of this step is barely affected by the acidity media. However, the dissociation of carbinol 16 to generate carbocation 7 is strongly affected by the acid nature. This step does not proceed in MSA at room temperature due to high activation energy, thus preventing the polymer formation and, therefore, the cyclodehydration leading to 9H-xanthene.

Acknowledgments The authors acknowledge the financial support from CONACyT Mexico (Grant 151842) and from DGAPA-UNAM (PAPIIT IN 105314).

References

- Hofmann JE, Schriesheim A (1964) Alkylation of aromatics with aldehydes and ketones. In: Olah GA (ed) Friedel–Crafts and related reactions, vol II. Wiley, New York, pp 597–640
- March J (1992) Advanced organic chemistry. Wiley, New York, pp 675–758
- Kray WD, Rosser RW (1977) Synthesis of multifunctional triarylfluoroethanes. 1. Condensation of fluoro ketones. J Org Chem 42:1186–1189
- Olah GA, Klumpp DA (2008) Superelectrophiles and their chemistry. Wiley, New York

- Klump DA (2009) Superelectrophiles in heterocyclic ring-forming reactions. *ARKIVOC Part 1*:63–80.
- Olah GA, Klump DA (2004) Superelectrophilic solvation. *Acc Chem Res* 37:211–220
- Zielinski ME, Tracy AF, Klump DA (2012) Utilization of the hydroxyalkylation reaction to prepare bis(benzocrown ethers). *Tetrahedron Lett* 53:1701–1704
- Hernandez M, Carmen G, Zolotukhin MG, Fomine S, Cedillo G, Morales SL (2010) Novel, metal-free, superacid-catalyzed "click" reactions of isatins with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons. *Macromolecules* 43:6968–6979
- O'Connor MJ, Boblak KN, Spitzer AD, Gucciardo PA, Baumann AM, Peter JW, Chen CY, Peter R, Mitton AA, Klump DA (2010) Condensations of aryl trifluoromethyl ketones with arenes in acidic media. *Tetrahedron Lett* 51:4984–4987
- O'Connor MJ, Boblak KN, Topinka MJ, Kindelin PJ, Briski JM, Zheng C, Klump DA (2010) Superelectrophiles and the effects of trifluoromethyl substituents. *J Am Chem Soc* 132:3266–3267
- Tao L, Yang H, Liu J, Fan L, Yang S (2013) Synthesis and characterization of fluorinated bisphenols and tetraphenols via a simple One-Pot reaction. *Synth Commun* 43:2319–2325
- Cruz OH, Olvera Garza LI, Zolotukhin MG, Fomine S, Cardenas J (2014) New polymer-forming reaction. *Chem Comm* (submitted)
- Khosropour AR, Khodaei MM, Moghannian H (2005) A facile, simple and convenient method for the synthesis of 14-alkyl or aryl-14H-dibenzo [a, j]xanthenes catalyzed by pTSA in solution and solvent-free conditions. *Synlett* 10:955–958
- Saini A, Kumar S, Sandhu JS (2006) A new LiBr-catalyzed, facile and efficient method for the synthesis of 14-alkyl or aryl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes and tetrahydrobenzo[b]pyrans under solvent-free conventional and microwave heating. *Synlett* 12:1928–1932
- Ko S, Yao CF (2006) Heterogeneous catalyst: Amberlyst-15 catalyzes the synthesis of 14-substituted-14H-dibenzo[a, j]xanthenes under solvent-free conditions. *Tetrahedron Lett* 47:8827–8829
- Seyyedhamzeh M, Mirzaei P, Bazgir A (2008) Solvent-free synthesis of aryl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes and 1,8-dioxo-octahydro-xanthenes using silica sulfuric acid as catalyst. *Dyes Pigments* 76:836–839
- Shaterian HR, Ghashang M, Hassankhani A (2008) One-pot synthesis of aryl-14H-dibenzo[a, j]xanthene leuco-dye derivatives. *Dyes Pigments* 76:564–568
- Pasha MA, Jayashankara VP (2007) Molecular iodine catalyzed synthesis of aryl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes under solvent-free condition. *Bioorg Med Chem Lett* 17:621–623
- Das B, Ravikanth B, Ramu R, Laxminarayana K, Rao VB (2006) Iodine catalyzed simple and efficient synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes. *J. Mol Catal A Chem* 255:74–77
- Rajitha B, Kumar BS, Reddy YT, Reddy PN, Sreenivasulu N (2005) Sulfamic acid: a novel and efficient catalyst for the synthesis of aryl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes under conventional heating and microwave irradiation. *Tetrahedron Lett* 46:8691–8693
- Bigdeli MA, Heravi MM, Mahdavinia GH (2007) Silica supported perchloric acid (HClO₄SiO₂): a mild, reusable and highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes. *J Mol Catal A: Chem* 275:25–29
- Kantevari S, Chary MV, Das APR, Vuppapapati SVN, Lingaiah N (2008) Catalysis by an ionic liquid: highly efficient solvent-free synthesis of aryl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes by molten tetrabutylammonium bromide under conventional and microwave heating. *Catal Commun* 9:1575–1578
- Pratibha KY, Athindranath V, Chauhan SMS (2008) Facile and efficient synthesis of 14-alkyl- or aryl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes using sulfonyl-functionalized ionic liquids. *Synth Commun* 38:637–648
- Hajipour AR, Ghayeb Y, Sheikhan N, Ruoho A (2010) Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and reusable catalyst for synthesis of 14Aryl or 14Alkyl14H-dibenzo[a, j]xanthenes under solvent-free condition. *Synlett* 5:741–744
- Gong K, Fang D, Wang HL, Zhou XL, Liu ZL (2009) The one-pot synthesis of 14-alkyl- or aryl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes catalyzed by task-specific ionic liquid. *Dyes Pigments* 80:30–33
- Su W, Yang D, Jin C, Zhang B (2008) Yb(OTf)₃ catalyzed condensation reaction of β-naphthol and aldehyde in ionic liquids: a green synthesis of aryl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes. *Tetrahedron Lett* 49:3391–3394
- Dabiri M, Baghbanzadeh M, Nikcheh MS, Arzroomchilar E (2008) Eco-friendly and efficient one-pot synthesis of alkyl- or aryl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes in water. *Bioorg Med Chem Lett* 18:436–438
- Mirjalili BBF, Bamoniri AH, Akbari A (2008) BF₃·SiO₂: an efficient alternative for the synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes. *Tetrahedron Lett* 49:6454–6456
- Amini MM, Seyyedhamzeh M, Bazgir A (2007) Heteropolyacid: an efficient and eco-friendly catalyst for the synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo[a, j]xanthene. *Appl Catal, A* 323:242–245
- Heravi MM, Bakhtiari K, Daroogheha Z, Bamoharram F (2007) Facile heteropolyacid-promoted synthesis of 14-substituted-14H-dibenzo[a, j] xanthene derivatives under solvent-free conditions. *J Mol Catal A: Chem* 273:99–101
- Sharifi A, Abaee S, Tavakkoli A, Mirzaei M, Zolfaghareh A (2008) Facile montmorillonite K-10-supported synthesis of xanthene derivatives under microwave and thermal conditions. *Synth Commun* 38:2958–2966
- Zarei A, Hajipour AR, Khazdooz L (2010) The one-pot synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-dibenzo [a, j] xanthenes catalyzed by P2O₅/Al₂O₃ under microwave irradiation. *Dyes Pigments* 85:133–138
- Khazdooz L, Zarei A, Hajipour AR, Sheikhan N (2011) A study for the synthesis of dibenzo [a, j] xanthenes and 1-amidoalkyl 2-naphthols catalyzed by [Hmim][HSO₄] as a green, efficient and reusable catalyst under solvent-free conditions. *Iran J Catal* 1:1–9
- Naik MA, Sachdev D, Dubey A (2010) Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 for one-pot synthesis of substituted aryl-14H-dibenzo xanthenes and bis(indolyl) methanes. *Catal Commun* 11:1148–1153
- Marenich AV, Cramer CJ, Truhlar DG (2009) Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J Phys Chem B* 113:6378–6396
- Pliego JR Jr, Riveros JM (2002) Theoretical calculation of pK_a using the cluster — continuum model. *J Phys Chem A* 106:7434–7439
- Frisch MJ et al. (2013) Gaussian 09 Revision D.01. Gaussian Inc, Wallingford, CT
- Jiménez Castillo U, Zolotukhin MG, Fomina L, Romero Nieto D, Olivera Garza L, Fomine S (2013) Reactions of ketones with aromatics in acid media. The effect of trifluoromethyl groups and the acidity media. A theoretical study. *J Mol Model* 19:793–801
- Peña ER, Zolotukhin MG, Fomine S (2004) Factors enhancing the reactivity of carbonyl compounds for polycondensations with aromatic hydrocarbons. A computational study. *Macromolecules* 37:6227–6235
- López A, Zolotukhin MG, Fomina L, Fomine S (2007) Triflic acid mediated polycondensation of carbonyl compounds with aromatic hydrocarbons. A theoretical study. *Macromol Theory Simul* 16:227–239

41. Ramos E, Zolotukhin M, Fomine S (2005) Reaction pathways of superelectrophilic polycondensation of 2,2,2-trifluoroacetophenone and biphenyl. A computational study. *Polymer* 46:7494–7503
42. López A, Zolotukhin MG, Fomina L, Fomine S (2007) Superelectrophilic activation of 4-heterocyclohexanones. Implications for polymer synthesis. A theoretical study. *J Phys Chem A* 111:13606–13610
43. Romero D, Fomine S, Zolotukhin MG, Fomina L, Gutiérrez M (2009) Superelectrophilic activation of N-substituted isatins. Implications for polymer synthesis. A theoretical study. *Macromol Theor Simul* 18:138–144
44. Romero D, Zolotukhin MG, Fomina L, Fomine S (2010) Superacid mediated hydroxyalkylation reaction of 1,2,3-indanetrione. *J Phys Org Chem* 23:878–884