



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE NUEVOS POLÍMEROS TIPO ESCALERA.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. I. JOSÉ MANUEL RODRÍGUEZ MOLINA

Dr. MIKHAIL ZOLOTUKHIN

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE 2018.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE NUEVOS POLÍMEROS TIPO ESCALERA.

T E S I S

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

P R E S E N T A

Q. I. JOSÉ MANUEL RODRÍGUEZ MOLINA



CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE 2018.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio *E-009* del Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección del *Ph. D. Mikhail Zolotukhin* y la asistencia técnica de la *Dra. Lilian Iraís Olvera Garza*, con el apoyo económico otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través de la beca para alumno de Maestría, con número de registro: **605763**.

Agradecimientos Académicos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser mi segunda casa y en especial a mi siempre amada Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM por abrirme las puertas para alcanzar mis metas y darme la oportunidad de enriquecer mis conocimientos con las mejores instalaciones y profesores del país.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por brindarme instalaciones de excelencia para realización de este proyecto de maestría y la relación con especialistas en el campo de los materiales.

Al Dr. Mikhail Zolotukhin, por brindarme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo; así como los conocimientos transmitidos.

A los miembros del jurado, quienes aportaron sus valiosas observaciones y correcciones para enriquecer y mejorar este trabajo de investigación.

A la Dra. Lilian Iraís Olvera Garza por todo el apoyo, sus consejos y asesoría técnica brindada a lo largo de este trabajo.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para estudios de Maestría con número de registro: 605763.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por dar parte del soporte financiero al presente trabajo mediante el proyecto: 251693.

Se agradece al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por dar parte del soporte financiero al presente trabajo mediante el proyecto: IN 203517.

Se agradece al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por dar parte del soporte financiero al presente trabajo mediante el proyecto “Separación adsorptiva de olefinas y parafinas” con número: IG 100618.

Se agradece al Laboratorio Nacional de Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz (LANIAUTO), a través del CONACYT-294030 por dar parte del soporte financiero al presente trabajo.

Al Dr. Jorge Cárdenas Pérez del IQ-UNAM, por su asesoría en el análisis de Resonancia Magnética Nuclear.

Al Dr. Jorge Balmaseda Era del IIM-UNAM, por su apoyo en las pruebas de absorción de gases y asesoría brindada.

Al Dr. Serguei Fomine del IIM-UNAM, por su ayuda en la realización de cálculos teóricos.

Al M.C. Salvador López Morales del IIM-UNAM, por la obtención de densidades y pesos moleculares por GPC de los polímeros desarrollados en este trabajo.

Al Dr. Rubén Gaviño del IQ-UNAM y al M. en C. Gerardo Cedillo Valverde del IIM-UNAM por la adquisición de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

Al Dr. Rubén A. Toscano del IQ-UNAM, por la obtención de las difracciones de Rayos-X de Monocristal de los monómeros.

A la Ing. Karla Eriseth Reyes Morales del IIM-UNAM, por los análisis de caracterización térmica.

M.C. Adriana Cruz Tejeda del IIM-UNAM, por la obtención de las difracciones de Rayos-X en polvos de los polímeros obtenidos.

Al Fis. Josué Romero Ibarra del IIM-UNAM, por el apoyo en microscopia SEM.

Participaciones realizadas.

Parte de los resultados obtenidos en este trabajo han sido presentados en los siguientes eventos nacionales e internacionales:

[1] **Manuel Rodríguez-Molina**; Lilian I. Olvera; Mikhail G. Zolotukhin; Jorge Cárdenas; Rubén A. Toscano, “Síntesis y caracterización de nuevos polímeros escalera 3D”, Simposio Anual de Estudiantes, Abril 5-7 del 2017, Instituto de Investigaciones en Materiales- UNAM, Ciudad de México, México. **Ponencia.**

[2] **Manuel Rodríguez-Molina**; Karla Eriseth Reyes; Mikhail Zolotukhin, “Thermal analysis of ladder type polymers: evaluated stability and degradation in different atmospheres”, Internacional Conference on Polymers and Advanced Materials “POLYMAT 2017”, October 15th-19th 2017, Huatulco, Mexico. **Poster.**

[3] **Manuel Rodríguez-Molina**; Mikhail Zolotukhin, Escuela de Desarrollo y Tecnologías Sustentables en Materiales Poliméricos, Octubre 15-20 del 2017, Ciudad Universitaria, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina y Ciudad de Los Cocos, Córdoba, Argentina. **Cartel.**

[4] **Manuel Rodríguez-Molina**; Lilian I. Olvera; Mikhail G. Zolotukhin, “A novel synthesis of ladder polymers through polymerization by superacid catalysis”, 4th US-MEXICO symposium on advances in polymer science “MACROMEX 2017”, Dicember 3th-7th 2017, Los Cabos, Baja California Sur, Mexico. **Poster.**

[5] **Manuel Rodríguez-Molina**; Lilian I. Olvera; Mikhail G. Zolotukhin; Jorge Cárdenas; Rubén A. Toscano, “Síntesis y caracterización de nuevos polímeros escalera 3D”, 1er Encuentro de Materiales Avanzados en Oaxaca, Junio 14-15 del 2018, Huajuapán de León, Oaxaca, México. **Poster.**

[6] **Manuel Rodríguez-Molina**; Lilian L. Olvera; Mikhail G. Zolotukhin, “Polymers containing phenolic groups in the main chain from superacid-catalized step-growth

polymerization of ketones with biphenols”, XXVII International Materials Research, August 14th-18th 2018, Cancún, Quintana Roo, Mexico. **Poster.**

[7] Lilian I. Olvera; **Manuel Rodríguez-Molina**; Mikhail G. Zolotukhin, “Síntesis de fluoropolímeros aromáticos 3D nanoestructurados tipo escalera”, XXX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, Octubre 14-18 del 2018, Puebla, México. **Oral.**

[8] **Manuel Rodríguez-Molina**; Lilian I. Olvera; Mikhail G. Zolotukhin; Jorge Cárdenas, “Metal free, highly soluble, fully aromatic fluorinated ladder polymer”, The 12th SPSJ International Polymer Conference, December 4th-7th 2018, Hiroshima, Japan. **Oral.**

Reconocimientos obtenidos

Los resultados presentados en los eventos anteriores, generaron las siguientes distinciones internacionales:

[1] **Beca completa del Gobierno Argentino** para participar en la “Escuela de Desarrollo y Tecnologías Sustentables en Materiales Poliméricos”, Octubre 15-20 del 2017, Ciudad Universitaria, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina y Ciudad de Los Cocos, Córdoba, Argentina. Financiada por el Gobierno Argentino mediante el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva (MINCyT), a través del Centro Latinoamericano de Formación Interdisciplinaria (CELFI) y el Banco de Desarrollo de América Latina (CAF).

[2] **Seleccionado por IUPAC** para ocupar uno de los 60 lugares ofrecidos a nivel internacional para participar en la primer escuela de Química Verde, “IUPAC-Posgraduate Summer School on Green Chemistry”, del 7-14 de Julio del 2018, Palacio Ducale, Venecia, Italia.

[3] **Beca completa por el comité organizador** del 1er Encuentro de Materiales Avanzados en Oaxaca, 14-15 de Junio del 2018, Huajuapán de León, Oaxaca.

Artículo publicado.

[1] Lilian I. Olvera, **Manuel Rodríguez-Molina**, F. Alberto Ruiz-Treviño, Mikhail G. Zolotukhin, Serguei Fomine, Jorge Cárdenas, Rubén Gaviño, Larissa Alexandrova, Rubén A. Toscano, Eduardo Martínez-Mercado. A Highly Soluble, Fully Aromatic Fluorinated 3D Nanostructured Ladder Polymer, *Macromolecules*, **2017**, 50, 8480-8486.

Artículos en preparación.

El resto de los resultados presentados en este trabajo se encuentran actualmente distribuidos en la elaboración de cuatro manuscritos para ser enviados a revistas internacionales. Se mencionan los autores y co-autores, así como un título tentativo de los mismos.

[2] **Manuel Rodríguez-Molina**; Rubén A. Toscano; Jorge Cárdenas; Mikhail Zolotukhin*. *Molecular structure of xantenodiols*.

[3] **Manuel Rodríguez-Molina**; Jorge Balmaseda; Lilian I. Olvera; Jorge Cárdenas; Rubén Gaviño; Mikhail Zolotukhin*. *Effect of reaction conditions on morphology and absorption properties in ladder polymers*.

[4] **Manuel Rodríguez-Molina**; Jorge Balmaseda; Lilian I. Olvera; Jorge Cárdenas; Rubén Gaviño; Mikhail Zolotukhin*. *New synthesis of ladder polymers with functional groups*.

[5] **Manuel Rodríguez-Molina**; Lilian I. Olvera; Jorge Cárdenas; Rubén Gaviño; Mikhail Zolotukhin*, Rubén A. Toscano. *Polymers containing phenolic groups in the main chain from superacid-catalyzed step-growth polymerization of ketones with biphenols*.

ÍNDICE GENERAL.

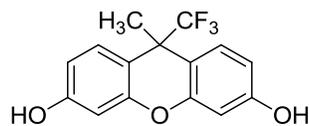
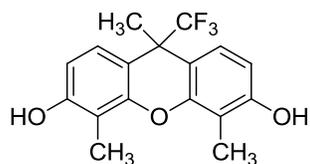
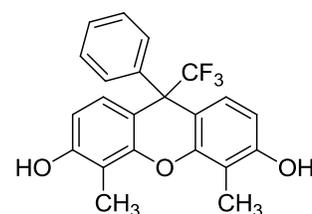
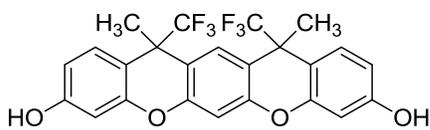
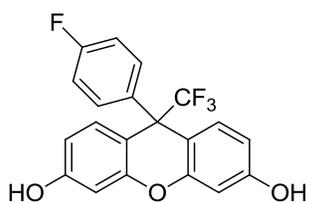
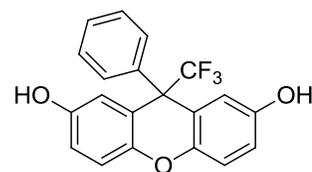
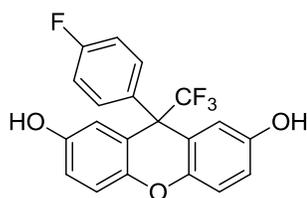
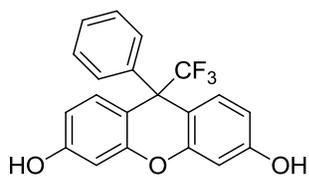
Glosario de productos sintetizados	x
Abreviaturas y acrónimos	xii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	4
2.1. Los polímeros	4
2.1.1. Tipos de polímeros	6
2.1.2. Monómeros	7
2.1.3. Métodos básicos de polimerización	8
2.1.4. Peso molecular en los polímeros	9
2.2. ARQUITECTURAS EN LA ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS	11
2.2.1. Polímeros escalera	12
2.3. SÍNTESIS DE POLÍMEROS ESCALERA	12
2.3.1. Síntesis de polímeros escalera en un paso	13
2.3.1.1. Método de policondensación	13
2.3.1.2. Reacciones de cicloadición [4+2]: Diels-Alder	14
2.3.1.3. Acoplamiento C-H por catálisis con Pd	16
2.3.2. Síntesis de polímeros escalera en pasos (“ <i>Zippin up</i> ”)	17
2.3.2.1. Formación de la segunda cadena vía polimerización	18
2.3.2.2. Condensación por reacciones de ciclación	18
2.3.2.3. Polimerización por Sustitución Electrofilica Aromática	19
2.4. Polímeros escalera y su crecimiento en 2D	20
2.5. POLIHIDROXIALQUILACIÓN	21
2.5.1. Polihidroxiclacion superácida	22
2.6. Policondensación no estequiométrica y efecto “no estequiométrico”	24
2.7. JUSTIFICACIÓN	27
2.8. OBJETIVOS	28
2.8.1. General	28
2.8.1.1. Particulares	28

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1. Polímeros escalera obtenidos con dihidroxibencenos y compuestos carbonílicos	29
3.2. Diseño de monómeros para la obtención de polímeros escalera	33
3.2.1. Síntesis de monómeros	34
3.2.1.1. Caracterización del monómero 3b	36
3.2.1.2. Caracterización cristalográfica de los monómeros	39
3.3. Síntesis de polímeros escalera con xantenodiolos como monómeros	46
3.3.1. Análisis estructural del polímero escalera 4A	48
3.3.2. Crecimiento 3D del polímero 4A	51
3.3.3. Efecto del disolvente y temperatura en el crecimiento del polímero escalera	55
3.3.4. Efecto del sustituyente en el crecimiento del polímero escalera	57
3.4. Síntesis de polímeros escalera mediante polimerización por precipitación	65
3.5. Propiedades de los polímeros escalera	68
3.5.1. Solubilidad	68
3.5.2. Densidad	70
3.5.3. Estabilidad térmica	71
3.6. Adsorción de gases	73
3.6.1. Área de BET de los polímeros escalera	74
3.6.2. Efecto del disolvente en los poros del polímero escalera	79
3.6.3. Efecto de la concentración en los poros del polímero escalera	83
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	88
4.1. PERSPECTIVAS A FUTURO	89
CAPÍTULO 5. MATERIALES Y MÉTODOS	90
5.1. Reactivos y disolventes	91
5.2. Caracterización estructural de monómeros y polímeros	92
5.2.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	92
5.2.2. Resonancia Magnética Nuclear	92
5.2.3. Difracción de Rayos X de Monocristal	92

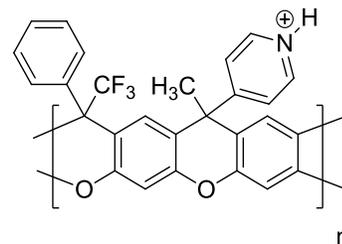
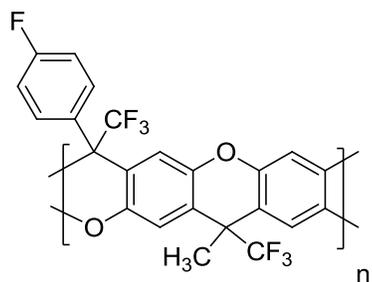
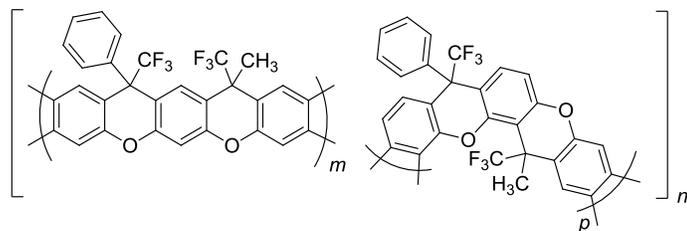
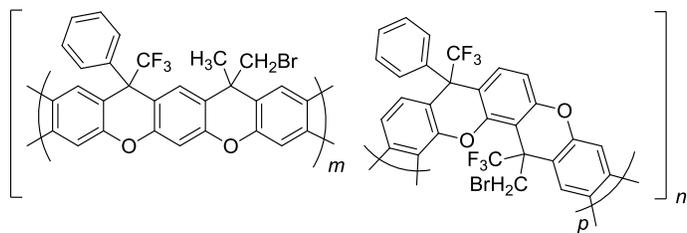
5.2.4. Punto de Fusión	93
1.2. Análisis químico de los polímeros	93
1.2.1. Solubilidad	93
1.2.2. Viscosidad inherente	93
1.2.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC)	93
1.2.4. Densidad	94
5.4. Análisis físico de los polímeros	94
5.4.1. Termogravimetría	94
5.4.1.1. Tratamiento de secado para los polímeros escalera	94
5.4.2. Microscopia de barrido electrónico (SEM)	95
5.4.3. Difracción de rayos X en polvos (DRX-WAXS)	95
5.5. Evaluación de las propiedades en los polímeros	95
5.5.1. Determinación de Área superficial	95
5.6. Parte experimental	97
5.6.1. Obtención de polímeros escalera con dihidroxibencenos	97
5.6.2. Síntesis de monómeros (xantenodios)	101
5.6.3. Obtención de polímeros escalera con xantenodios (policondensación homogénea)	106
5.6.4. Obtención de polímeros escalera con xantenodios (policondensación heterogénea)	113
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS	116
ANEXO A. Espectroscopia de los xantenodios sintetizados	120
ANEXO B. Espectroscopia de los polímeros escalera sintetizados	153
ANEXO C. Artículo publicado	185

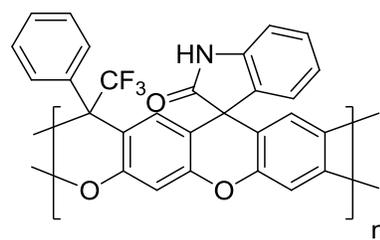
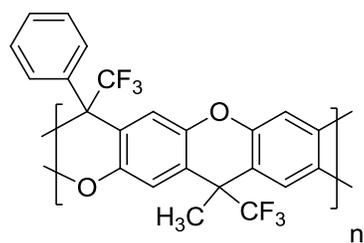
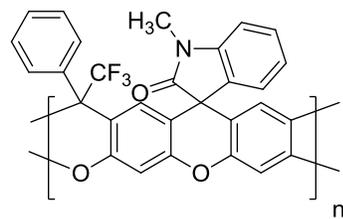
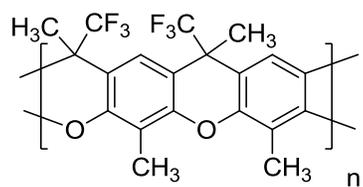
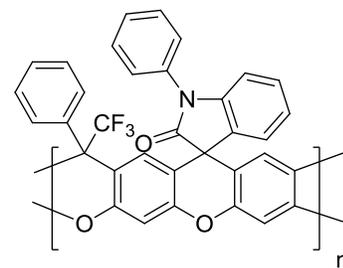
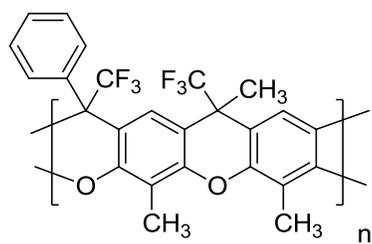
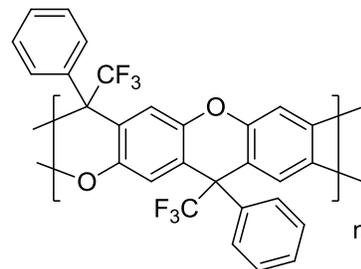
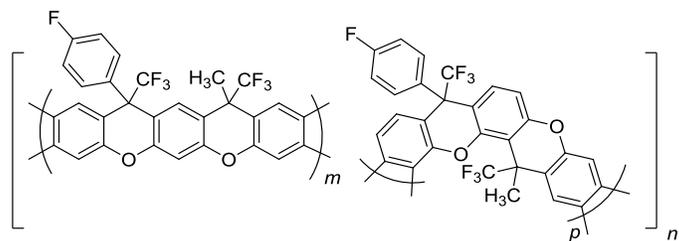
Glosario de productos sintetizados.

Monómeros.



Polímeros.





Abreviaturas y acrónimos.

Abreviaturas, acrónimos y símbolos especiales empleados a lo largo del escrito (no se incluyen los símbolos de magnitudes y unidades del Sistema Internacional, básicas, derivadas, aceptadas o en uso temporal).

%R	Porcentaje de rendimiento.
BET	Teoría de Brunauer–Emmett–Teller
<i>ccf</i>	Cromatografía en capa fina.
COSY	Espectroscopia de correlación ^1H - ^1H .
DEPT-135	Mejora sin distorsión por transferencia de polarización a 135°.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
DMSO- d_6	Dimetilsulfóxido hexadeuterado.
DSC	Calorimetría diferencia de barrido.
HETCOR	Correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C .
HMBC	Correlación heteronuclear de enlace múltiple ^1H - ^{13}C .
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia.
IR-TF	Infrarrojo con transformada de Fourier.
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada.
<i>J</i>	Constante de acoplamiento (Hz).
MeOH	Metanol.
NBD	Norbornadieno.
NMP	<i>N</i> -Metil, pirrolidona.
PE	Polietileno.
PET	Polietilentereftalato.
PETF	Polietilentetrafluoro.
pf	Punto de fusión.
PP	Polipropileno.
PS	Poliestireno.
PVC	Cloruro de polivinilo.
RMN	Resonancia magnética nuclear.
RMN ^{13}C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece.
RMN ^1H	Resonancia magnética nuclear de protón.
RMN ^{19}F	Resonancia magnética nuclear de Flúor diecinueve.
SEM	Microscopia de barrido electrónico.
TFSA	Ácido trifluorometansulfónico.
TGA	Termogravimetría.
THF- d_8	Tetrahidrofurano octadeuterado.

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN.

La importancia de los materiales en nuestra cultura es mayor de lo que habitualmente se cree. Prácticamente cada segmento de nuestra vida cotidiana está influido en mayor o menor grado por los materiales, como por ejemplo transporte, vivienda, vestimenta, comunicación, recreación y alimentación. Históricamente, el desarrollo y la evolución de las sociedades han estado íntimamente vinculados a la capacidad de sus miembros para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades.

Se han desarrollado decenas de miles de materiales distintos con características muy especiales para satisfacer las necesidades de nuestra moderna y compleja sociedad; gracias al proceso de muchas tecnologías, que aumentan la confortabilidad de nuestra existencia, asociado a la disponibilidad de materiales adecuados. El avance en la comprensión de un tipo de material, ya sea: cerámicos, metales, polímeros o compuestos (mezcla de dos tipos de material), suele ser el precursor del progreso.

La química de materiales implica investigar la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales. y las últimas décadas han sido testigos del esfuerzo por descubrir materiales con características remarcables. Polímeros con estabilidad térmica o “de alta temperatura” han recibido mayor atención, principalmente en la tecnología aeroespacial, debido a las múltiples necesidades en este sector. Sin embargo, desarrollar materiales termoestables resulta muy complicado, ya que estos deben mantener sus propiedades sin modificación a altas temperaturas.

El reto principal en química de polímeros es el preciso y eficiente control de la arquitectura en los polímeros, parámetros intrínsecos que fuertemente se encuentran relacionados con las propiedades físicas y aplicaciones del polímero. Las diferentes arquitecturas que podemos encontrar en los polímeros son variadas, tales como: Bloque, Lineal, Estrella, Peine, Hiperramificados, Macrociclos y muy interesantemente de tipo escalera.

En contraste a los polímeros convencionales que se encuentran unidos por un átomo en común, los polímeros escalera presentan una arquitectura única, donde Winslow^[13] establece que un polímero escalera es “una serie ininterrumpida de anillos conectados por restricciones estéricas de los enlaces alrededor de los cuales no puede ocurrir rotación sin la ruptura de un enlace”. Imagen 1.1.

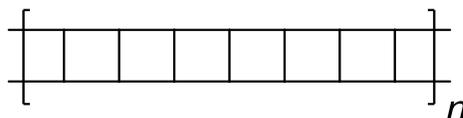


Imagen 1.1. Arquitectura tipo “escalera”.

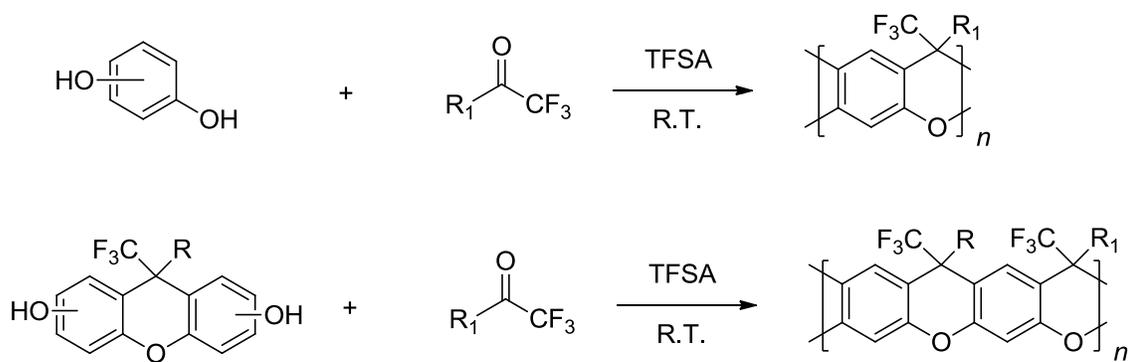
Inicialmente los polímeros escalera fueron considerados como fuertes candidatos para cubrir materiales con alta estabilidad térmica, mecánica y química, debido a su alta estabilidad como consecuencia de su compleja arquitectura; dotándolos de alta rigidez, acompañada de un gran volumen libre entre sus cadenas, generando una inusual y elevada microporosidad.

Existen muy pocos métodos para sintetizar polímeros escalera que vinculen la formación simultánea de dos enlaces. Las primeras síntesis de polímeros escalera fueron presentadas a finales de 1950 y principios de 1960, sin embargo, las síntesis descritas producían polímeros infusibles e insolubles que resultaba imposible su aplicación. En adelante se investigaron nuevas rutas sintéticas que permitieran la obtención de polímeros tipo escalera capaz de ser caracterizados, las rutas fueron principalmente la reacción de Diels-Alder y catálisis con compuestos organometálicos; resultando en oligómeros y condiciones de reacción demasiado complejas.

En virtud de las presiones sociales y políticas, las últimas décadas han sido testigos de la aparición de nuevos conocimientos destinados a desarrollar una industria química más sostenible. Ante tal problemática político-ambiental, la *química de polímeros* ha sido de las primeras en crear conciencia y modificar sus procesos, ya que existen muchas reacciones para formar polímeros de interés que involucran el empleo de reactivos peligrosos de los cuales muchos terminan contaminando ríos, suelos y principalmente el aire.

La mayoría de las oportunidades importantes para mejorar las reacciones son actualmente en síntesis orgánica y síntesis de polímeros, representando un papel muy importante debido a su gran versatilidad y compatibilidad con otros materiales, como los metálicos o cerámicos, donde el aumento de las tasas en desarrollo de nuevos polímeros para usarse primordialmente en captura y permeación de gases ha sido intensificado.

Con base en lo anterior, nuestro equipo de investigación busca obtener nuevos polímeros e implementar nuevas técnicas que mejoren las síntesis ya existentes, mejorando los rendimientos y mejores condiciones de reacción. En consecuencia, este trabajo busca la obtención de polímeros escalera en un sólo paso, mediante el uso por primera vez, de la reacción de polihidroalquilación por catálisis superácida, utilizando el ácido trifluorometansulfónico (TFSA) como superácido (catalizador) en la polihidroalquilación de compuestos dihidroxibenceno (catecol, hidroquinona y resorcinol) y xantenodiolos como monómeros, con cetonas fluoradas y derivados de isatinas (Esquema 1.1), buscando obtener polímeros escalera a base de grupos xanteno sustituidos como unidad repetitiva con altos pesos moleculares y excelentes rendimientos.



Esquema 1.1. Síntesis de polímeros escalera con dihidroxibencenos (arriba) y xantenodiolos (abajo).

Debido a la alta rigidez de los polímeros, acompañada de una inusual y elevada microporosidad, permitió proponer la hipótesis en este tipo de polímeros, que exista un gran volumen libre entre sus cadenas, por lo que se realizaron pruebas en la captura y permeación de gases. Los resultados obtenidos fueron sobresalientes, alcanzando un área superficial similar a las arcillas comerciales y superando el segundo Upper Bound de Robenson^[81].

CAPÍTULO 2.

ANTECEDENTES.

2.1 Los polímeros.

Las macromoléculas se encuentran formadas por moléculas pequeñas, éstas al combinarse pueden formar estructuras de mayor tamaño (*polímeros*). Las moléculas pequeñas que forman los polímeros son conocidas como *monómeros* y el proceso bajo el cual los monómeros terminan formando polímeros es llamado *polimerización*^[1].

Su historia data desde la formación de la tierra hace más de 4,000 millones de años. En este gigante “laboratorio”, elementos como carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno se combinaron para crear las primeras macromoléculas. Esta combinación después de algunos días comenzó el maravilloso proceso llamado vida, el material básico para cuyo origen fue un polímero. Este polímero, llamado *proteína*, fue sintetizado por la naturaleza desde compuestos químicos simples como metano, amoníaco y dióxido de carbono. La vida así comenzó, evolucionando mediante millones de años y finalmente convirtiéndose en seres humanos, conformándose los cuerpos humanos con polímeros.

Histórica o arqueológicamente no hay información sobre cómo y cuándo se formaron los primeros materiales poliméricos. Sólo se puede inferir sobre las primeras civilizaciones las necesidades básicas como alimento y la necesidad de cubrir sus cuerpos con piel animal, convirtiendo al cuero como el primer material polimérico utilizado por el hombre. Sin embargo, con el paso del tiempo y de muchas civilizaciones, las diferentes necesidades humanas fueron en aumento y era cuestión de tiempo para que el hombre se interesara en el desarrollo de nuevos materiales, principalmente poliméricos, para mejorar sus condiciones de vida.

Años más tarde un famoso descubridor, Cristóbal Colón, notificó que los nativos de América jugaban a “la pelota” con una masa sólida colectada del exudado de un árbol, que éstos llamaban “llanto de la madera”^[2] (Figura 2.1). Aunque este material es claramente Látex natural, no existe registro que sugiera sobre el conocimiento de los europeos sobre este material. Una pequeña muestra de la pelota se manejó de tal manera, que dio inicio a la industria del caucho, generando ingresos multimillonarios. Posteriormente, un renombrado científico, Joseph Priestley, anunció que la masa sólida podía resistir las marcas de lápiz como el papel, por lo tanto, el material se nombró caucho.

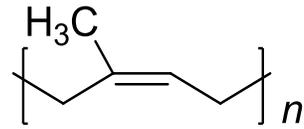
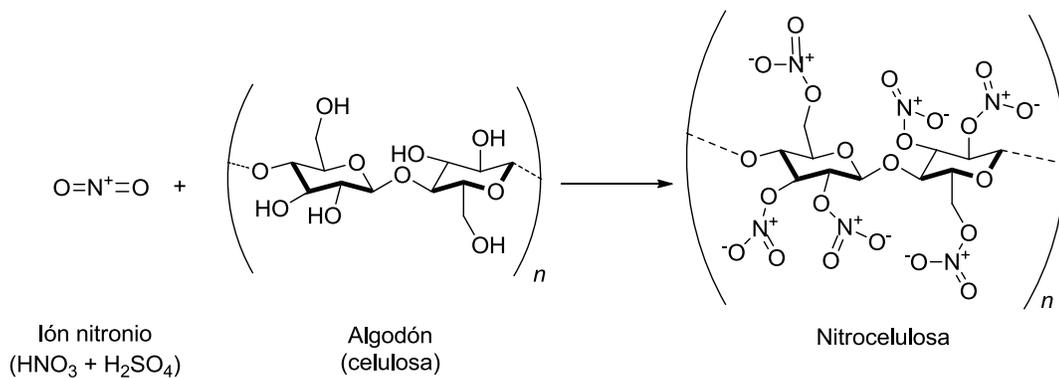


Figura 2.1. Exudado natural del Látex.

Con el nacimiento del caucho, la química de polímeros tuvo un gran interés por parte de los investigadores y comenzó el descubrimiento acelerado de nuevos polímeros (la mayoría de ellos descubiertos y patentados por la industria DuPont en periodos de guerra), como: Teflón, PVC, PE, Backelita, ente otros. Algunos fueron creados de manera accidental, como lo ocurrido con el científico suizo, Christian Schobein, quien rompió un frasco que contenía una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico. Trato de limpiar el derrame con un limpiador de algodón y observo que el algodón comenzaba a disolverse y formaba una goma que él llamo “goma de algodón”, pero en realidad era un nitro derivado de un polímero natural: nitrocelulosa^[3]. Esquema 2.1.



Esquema 2.1. Síntesis de nitrocelulosa.

Polímeros es un nombre genérico para un vasto número de materiales con alto peso molecular. Estos materiales existen en incontables formas y con un largo número y tipo de átomos presentes en otras moléculas. Los polímeros pueden tener diferente estructura química, propiedades físicas, cualidades mecánicas, características térmicas, etc., y pueden ser clasificados en diferentes tipos.

2.1.1. Tipos de Polímeros.

- **Polímeros naturales y sintéticos.**

Dependiendo sobre el origen, los polímeros pueden ser agrupados como *naturales* o *sintéticos*^[4]. Cuando se encuentran formados por la naturaleza son llamados *polímeros naturales*. Ejemplos típicos son: algodón, madera, seda, caucho, cuero y así sucesivamente, en efecto, los polímeros naturales pueden sufrir modificaciones químicas. Los polímeros naturales modificados por el hombre por ejemplo celofán, rayón celulosa, se conocen como *polímeros artificiales*.

Los *polímeros sintéticos* son producidos por reacciones químicas creadas por el hombre y desde compuestos de bajo peso molecular (oligómeros) pueden ser llamados así. Algunos ejemplos son: PE, PVC, Teflón[®], nylon, metacrilato de metilo y PP.

- **Polímeros orgánicos e inorgánicos.**

Cuando en un polímero su cadena se encuentra esencialmente formada por átomos de carbono se conoce como *polímero orgánico*^[5]. Los átomos unidos en los sitios vecinos a los átomos de carbono son usualmente hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, etc. La mayoría de los polímeros sintéticos son orgánicos y su estudio es muy extenso. En efecto, el número y variedad de los polímeros orgánicos son demasiados y por ello solamente se conocen como polímeros. Los *polímeros inorgánicos*, son otro tipo, generalmente no contiene átomos de carbono en toda su cadena. Vidrio y Silicón son ejemplos de polímeros inorgánicos.

- **Polímeros termoplásticos y termofijos.**

Algunos polímeros pueden ablandarse con calentamiento y pueden ser moldeados para adquirir diferentes formas una vez enfriados. Algunos polímeros, que se reblandecen con calentamiento y endurecen cuando se enfrían, pero este proceso puede volver a ocurrir, son denominados *termoplásticos*. PE, PVC, Nylon y PET, son algunos ejemplos. Otros polímeros, por otra parte, sufren cambios químicos durante el calentamiento y se convierten en una masa infundible después del enfriamiento, lo que ocasiona que no pueda ser nuevamente procesado, son conocidos como polímeros *termofijos*. Ejemplos clásicos son el PP y Backelita.

- **Plástico, elastómero, fibra y resina líquida.**

Dependiendo sobre la última forma y uso, un polímero puede ser clasificado como plástico, elastómero, fibra o resina líquida. Cuando un polímero es moldeado por calentamiento para formar artículos de utilidad, es llamado *plástico*. Ejemplos típicos son PP, PVC y Polimetacrilato de metilo.

Cuando son vulcanizados junto con el caucho, forman productos con excelente elongación, llamando a estos polímeros como *elastómeros*. Algunos ejemplos son el caucho sintético y el Poliestireno-butadieno. Si los polímeros son tratados por extrusión para formar materiales con aspecto de filamentos con un diámetro menor a 100, son conocidos como *fibras*. Polímeros usados como adhesivos, recubrimientos, selladores, etc., en forma líquida se nombran *resinas*. Comercialmente podemos encontrar adhesivos epoxy y selladores sulfuro.

2.1.2. Monómeros

Es importante recordar que para obtener un excelente material se debe tener un monómero con apropiada calidad y funcionalidad^[6]. La funcionalidad de un monómero depende del número de sitios activos que contenga. Se asume que un compuesto tiene funcionalidad si contiene presencia de grupos funcionales reactivos como -OH, -OOH, -NH₂, -SH, -NCO, etc.

Algunos compuestos, sin embargo, no contienen grupos funcionales para reaccionar, pero presentan enlaces dobles o triples, otorgándole a la molécula reactividad. Por ejemplo, el etileno puede tener dos átomos de hidrógeno, o de halógeno, sobre el enlace doble, convirtiéndolo en un compuesto bifuncional (Figura 2.2).

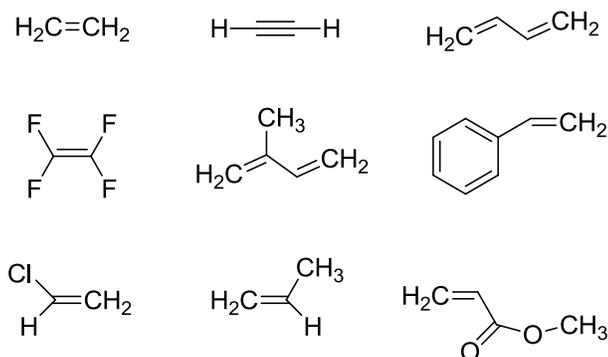
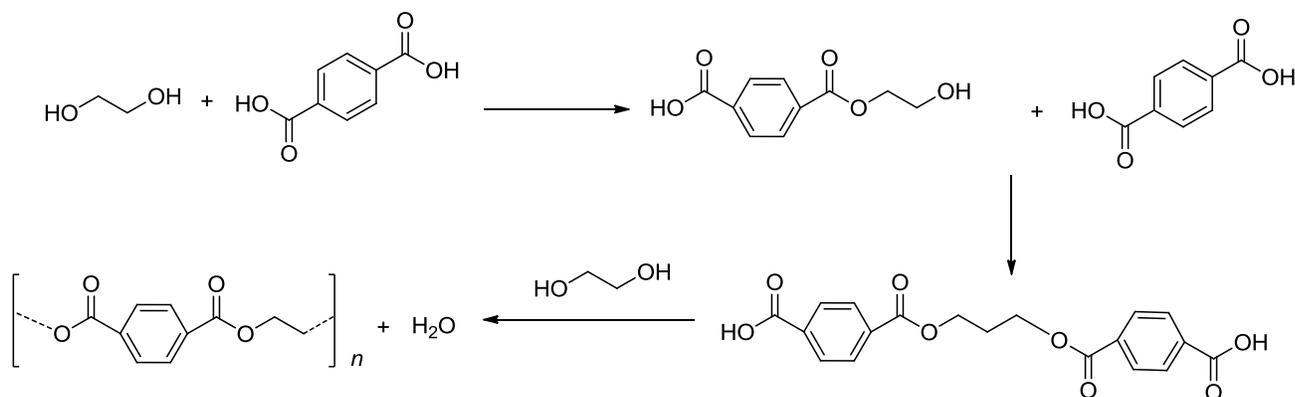


Figura 2.2. Ejemplos de monómeros multifuncionales con enlace vinilos.

2.1.3. Métodos básicos de polimerización.

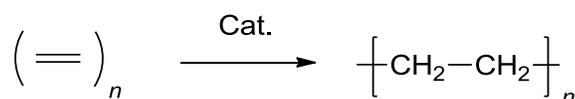
Con años de investigación en el campo de la química de polímeros, actualmente es posible encontrar variados métodos para la síntesis de éstos reportados en la literatura []. Sin embargo, existen dos vías de polimerización que siguen la mayoría de los métodos clásicos o modernos y estas son la *polimerización por condensación* o *polimerización por adición*^[7].

Una reacción de polimerización por condensación es cuando los monómeros se incorporan al polímero final con una economía atómica mayor al 97%, dado que en este tipo de reacciones se libera una molécula pequeña que particularmente es agua; ejemplos son el PET y Nylon (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Síntesis de PET por polimerización de condensación por etapas.

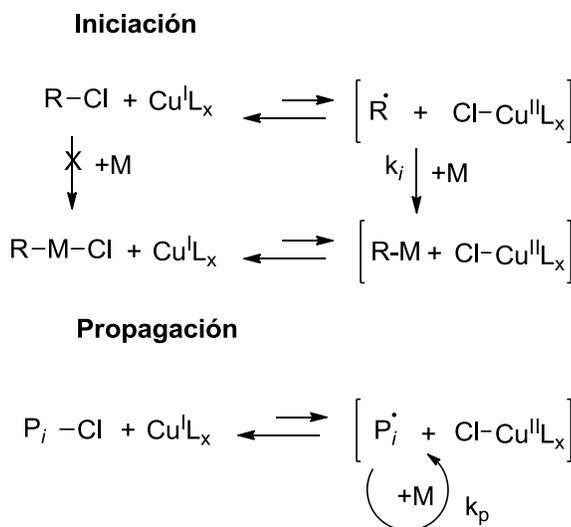
Mientras que en las reacciones por adición la economía atómica es del 100%, aproximadamente, con base en que los sustratos involucrados se encuentran totalmente incorporados en el polímero final. Ejemplos de este tipo de polimerizaciones son PE, PP, PS y PVC (Esquema 2.3).



Esquema 2.3. Síntesis de PE mediante polimerización por adición.

Se debe remarcar que dentro de las polimerizaciones por adición existen diferentes maneras para efectuar el inicio de la reacción dependiendo del catalizador utilizado, las cuales pueden ser

cationicas (AlCl_3), aniónicas (Butil-litio), con selectividad estereoquímica (Catalizador Ziegler-Natta), por radicales libres (peróxido de benzoilo) y recientemente, la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP, siglas en inglés de Atom Transfer Radical Polymerization), descubierta y propuesta independientemente por Mitsuo Sawamoto y Krzysztof Matyjaszewski^[8]; donde muestran una polimerización por radicales libres vivos, capaz de ser controlada con el uso de catalizadores derivados de metales de transición (Esquema 2.4).



Esquema 2.4. Mecanismo de polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP).

Las reacciones por ARTP han encontrado gran interés por parte del sector industrial, debido a su eficiente control durante la polimerización, obteniéndose polímeros con estructuras sin entrecruzamiento y grandes pesos moleculares.

2.1.4. Peso molecular en los polímeros.

La variable que define fundamentalmente las propiedades físicas y químicas de un polímero, como por ejemplo la resistencia mecánica, la elasticidad de los cauchos, la temperatura de transición vítrea de plásticos amorfos o de la temperatura de fusión de fibras y materiales semicristalinos, se deben al alto peso molecular de los mismos.

Los polímeros sintéticos y la mayoría de los naturales están formados por una mezcla de moléculas que han alcanzado diferente grado de polimerización y, por lo tanto, diferente peso molecular. En los polímeros sintéticos obtenidos por polimerización en cadena, la longitud de la cadena viene determinada por el tiempo que la cadena está creciendo. Las etapas de terminación, iniciación,

propagación y transferencia responden a fenómenos al azar. En el caso de las reacciones de polimerización por etapas, la longitud de cadena viene determinada principalmente por la disponibilidad local de los grupos reactivos en los extremos de las cadenas en crecimiento. En cualquier caso, el polímero contiene moléculas que poseen longitudes de cadena muy diferente; de modo que en una muestra de polímero siempre nos encontraremos con una distribución de pesos moleculares^[9]. En la Figura 2.3, se muestra una curva típica de distribución de pesos moleculares, obtenida con la técnica de Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), también llamada Cromatografía por permeación de gel (GPC).

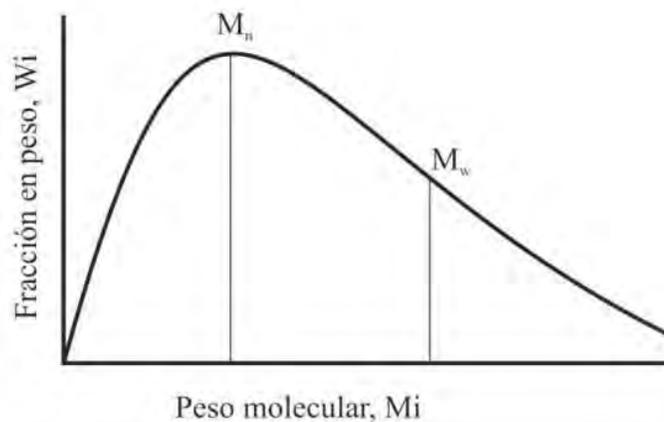


Figura 2.3. Distribución de pesos moleculares en un polímero.

Los valores medios más importantes utilizados para representar el peso molecular de un polímero son el promedio en número, M_n (media aritmética)

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Y el promedio en peso M_w (media cuadrática):

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Donde N_i , representa el número de moles de la especie i de peso molecular M_i .

La relación M_w/M_n se utiliza frecuentemente como medida de heterogeneidad de la distribución del peso molecular de un polímero y se conoce como índice de polidispersidad. Esta relación es la unidad para polímeros monodispersos ($M_w=M_n$), aumentando su valor cuando se hace más ancha la distribución. El índice de polidispersidad suele tomar valores entre 1.5 y 3, pero ocasionalmente

puede alcanzar, dependiendo del tipo de polimerización, valores del orden de 25. Solamente las macromoléculas biológicas como proteínas y ácidos nucleicos sintetizadas de manera específica por organismos vivos son *monodispersos* ya que presentan un peso molecular definido.

Generalmente, los polímeros con índice de polidispersidad próximo a la unidad presentan mejores propiedades que aquéllos que poseen un índice mucho mayor que la unidad.

2.2. Arquitecturas en la estructura de los polímeros.

El reto principal en química de polímeros es el preciso y eficiente control de la arquitectura en los polímeros, parámetros intrínsecos que fuertemente se encuentran relacionados con las propiedades físicas y aplicaciones del polímero^[10]. Los efectos microestructurales en la arquitectura pueden presentar mejoras o debilidades en un material, estos efectos pueden verse reflejados en estabilidad térmica, peso molecular, solubilidad, densidad, viscosidad, cristalinidad, entrecruzamiento de la cadena, volumen libre, grado de polimerización, efecto sobre T_g y T_m , tensión y elongación, modificación del módulo de Young, por mencionar algunos. Las diferentes arquitecturas que podemos encontrar en los polímeros son variadas, tales como: Bloque, Lineal, Estrella, Peine, Hiperramificados, Macrocícos, entre otros^[11] (Figura 2.4).

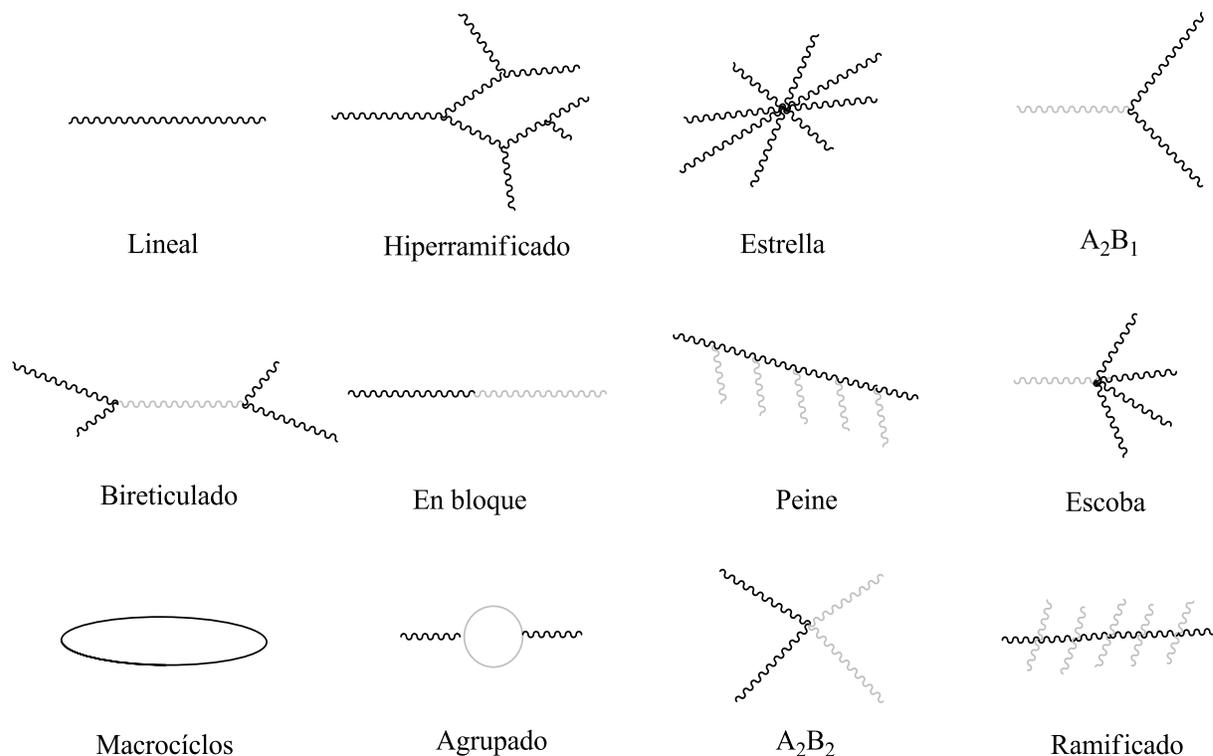


Figura 2.4. Diferentes arquitecturas en los polímeros.

En contraste a los polímeros convencionales que se encuentran unidos por un átomo en común, existen polímeros que presentan una arquitectura única y son conocidos como *polímeros escalera*, resultando muy interesantes y prometedores para el desarrollo de materiales avanzados.

2.2.1. Polímeros escalera.

La IUPAC define los polímeros escalera como *una unidad repetitiva conectada por dos átomos en común* ^[12]. Mientras que Winslow^[13] establece que un polímero escalera es “*una serie ininterrumpida de anillos conectados por restricciones estéricas de los enlaces alrededor de los cuales no puede ocurrir rotación sin la ruptura de un enlace*” (Figura 2.5).

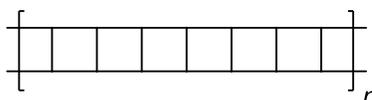


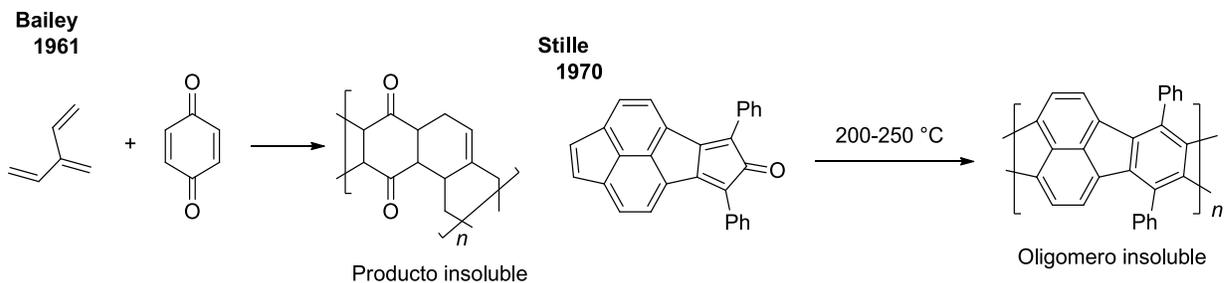
Figura 2.5. Ejemplo de arquitectura tipo “escalera”.

Inicialmente los polímeros escalera fueron considerados como fuertes candidatos para cubrir materiales con alta estabilidad térmica, mecánica y química, debido a su alta estabilidad, consecuencia de su compleja arquitectura, resultado de la formación de dos enlaces por átomos en común.

Actualmente, gracias a su alta rigidez acompañada de un gran volumen libre entre sus cadenas, producen una inusual y elevada microporosidad, que han generado interés para su aplicación como materiales porosos en captura y selectividad de gases ^[14,15].

2.3. Síntesis de polímeros escalera.

Existen muy pocos métodos para sintetizar polímeros escalera que vinculen la formación simultánea de dos enlaces. Las primeras síntesis de polímeros escalera fueron hechas a finales de 1950 y principios de 1960^[16]. Rápidamente, los investigadores encontraron problemas durante la síntesis: entrecruzamientos durante la reacción, bajos pesos moleculares, baja o nula solubilidad e infusibilidad, impidiendo el procesamiento de estos polímeros (Esquema 2.5). Consecuentemente, estos materiales por sus cualidades térmicas no pudieron ser utilizados y así la primer generación de polímeros escalera^[17] no generó importancia para la industria.



Esquema 2.5. Primeros polímeros escalera sintetizados.

Las rutas de síntesis más conocidas de polímeros escalera se pueden clasificar en dos categorías. (i) Un paso: dos monómeros tetrafuncionales se hacen reaccionar uno con el otro, asumiendo que el proceso ocurra por el camino esperado, formando la doble estructura deseada. (ii) Dos pasos: polímeros de estructura simple son sintetizados para obtener grupos funcionales que serán utilizados para generar la segunda cadena en una serie análoga de reacciones. Este tipo de reacciones se conoce como “Zipping-up”^[18].

2.3.1. Síntesis de polímeros escalera en un paso.

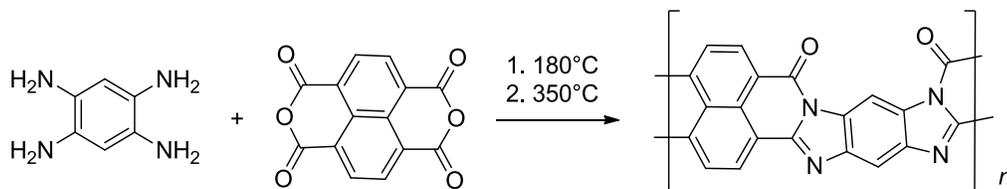
2.3.1.1. Método de policondensación.

La policondensación en un solo paso para generar polímeros escalera representa el camino más simple para preparar tales macromoléculas. El reto particular de seguir esta ruta es encontrar monómeros y condiciones que permitan la síntesis de productos con estructura definida. Para comenzar la secuencia sintética de manera exitosa es necesario que la formación intramolecular de la segunda cadena sea muy favorecida sobre la condensación intermolecular que provoca el entrecruzamiento de los productos. Dirigir la reacción hacia una predominante generación de enlaces dobles entre moléculas son: i) una alta facilidad para formar anillos de 5 o 6 miembros y/o ii) la ganancia de energía resonante cuando se generan sub-estructuras aromáticas. Diseñar cuidadosamente los monómeros y un control de las condiciones de reacción es de crucial importancia (*vide supra*).

Varias estructuras poliheteroaromáticas escaleras han sido obtenidas, por ejemplo; polímeros que contienen fenoxiazinas (-O-), fenotiazina (-S-) o quinoxalina (-NH-) sustituidas con diferentes patrones de heteroátomos incorporados^[19].

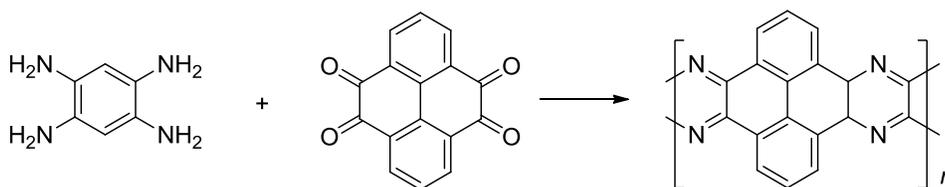
Una de las primeras síntesis con resultados exitosos, fue a mediados de los años 1970's, cuando los Laboratorios en Aeronáutica de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos obtuvieron un polímero escalera aromático, poli(benzoimidazobenzofenanolina), (BBL, Esquema 2.6)^[20], y descubrieron que éste polímero podía ser procesado por técnicas de spraying para formar películas de gran

durabilidad. Estas observaciones sobre polímeros escalera aromáticos creó un nuevo interés por parte de la industria para crear materiales de alta estabilidad térmica, por ejemplo, para naves espaciales.



Esquema 2.6. Síntesis de polimerización del 1,2,4,5-tetraaminobenceno y el anhídrido del ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico para formar BBL.

El grupo de Stille estudió la policondensación de compuestos tetraaceto con tetraaminas, para formar varias estructuras escalera con subunidades quinoxalinas ^[21, 22] (Esquema 2.7).



Esquema 2.7. Síntesis de polímeros escalera base quinoxalinas.

Las poli(quinoxalinas) formadas no fueron térmicamente estables. Estos inconvenientes se deben a defectos estructurales, así como los grupos funcionales amino que favorecen los sitios de descomposición iniciales.

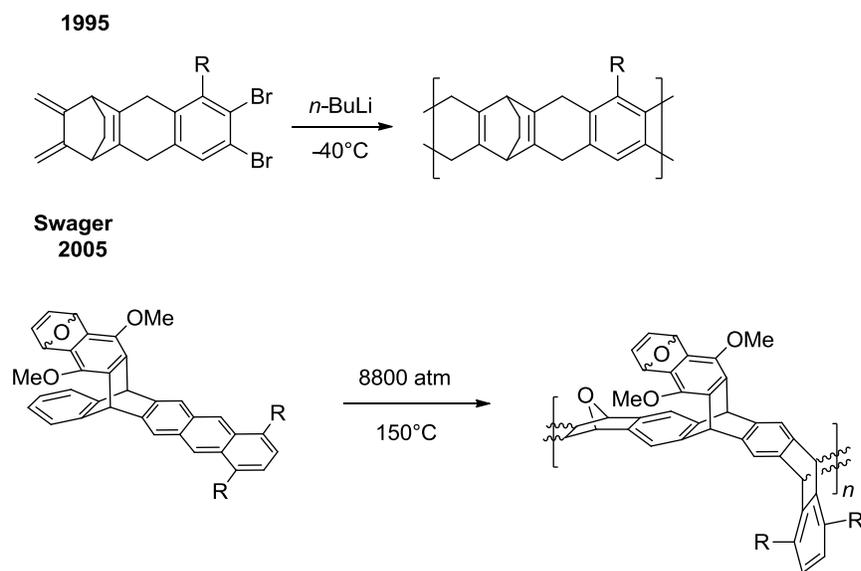
2.3.1.2. Reacciones de cicloadición [4+2]: Diels-Alder.

Un inconveniente especial de la ruta de policondensación para polímeros escalera es la posibilidad de entrecruzamiento durante el proceso de formación. Esta desventaja resulta de la formación de ambas cadenas en las macromoléculas doblemente enlazadas. Además del dominante acoplamiento intramolecular, que forma la segunda cadena, un significativo número de intermediarios funcionales se condensan (entrecruzamiento). Las reacciones secundarias de este tipo causan una incompleta formación escalera y decrementos en la solubilidad de los productos generados^[23].

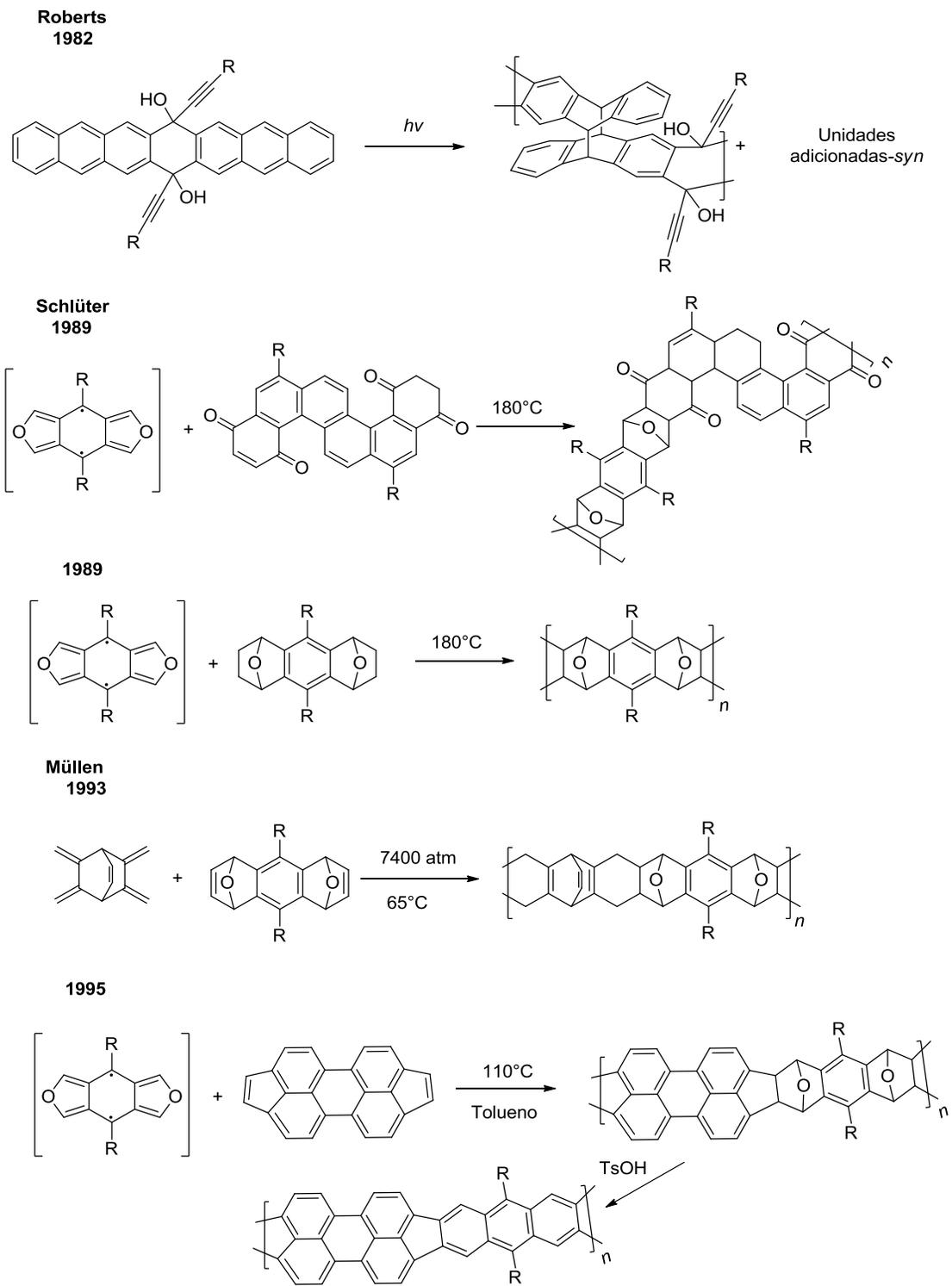
Un novedoso concepto sintético para superar estas deficiencias es la simultánea y concertada formación de ambas cadenas de la doble cadena de polímero escalera, excluyendo el indeseable entrecruzamiento. La ventaja de usar reacciones de cicloadición es la formación concertada de la red tipo escalera, la cual, en muchos casos, tiene una estereoquímica bien definida ^[24].

Los aductos Diels-Alder representan un ejemplo de cicloadiciones y una llave para formar perfectas estructuras de productos con una reacción limpia (regioselectividad), evitando reacciones secundarias y alcanzando altos rendimientos. Debido a estas ventajas, las metodologías Diels-Alder fueron seleccionadas como una herramienta para controlar la estructura en una síntesis estratégica para polímeros escalera.

El adelanto experimental en la química de polímeros escalera ocurrió entre 1980 y 1990, cuando los grupos de Roberts, Schlüter, Müllen y Swager, pioneros en la síntesis de polímeros escalera, reportaron la primer serie sintetizada de polímeros escalera, que pudieron ser completamente caracterizados vía polimerización Diels-Alder ^[25] (Esquema 2.8 y 2.9). Sin embargo, estas reacciones necesitan de condiciones de presión y temperatura para realizarse.



Esquema 2.8. Diferentes síntesis Diels-Alder de polímeros escalera (1995-2005) ^[25].

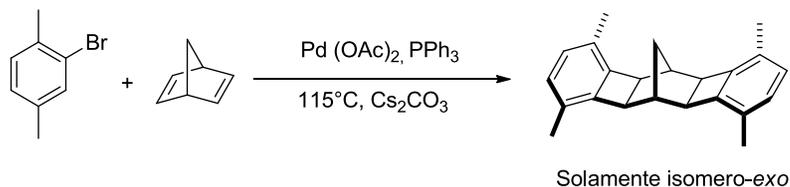


Esquema 2.9. Diferentes síntesis Diels-Alder de polímeros escalera, 1982-1995^[25].

Para efectuarse la síntesis correcta de polímeros escalera utilizando este tipo de reacciones, se necesitan ciertas características en los monómeros; principalmente deben ser bifuncionales o tetrafuncionales seguido de los siguientes criterios: a) buena accesibilidad a mayor o menor escala, b) existencia de características estructurales que ayuden en el incremento de la solubilidad del polímero; c) irreversibilidad en cada paso de ciclación durante la reacción^[26].

2.3.1.3. Acoplamiento C-H por catálisis con Pd.

Xia, de la Universidad de Stanford, en 2014 reportó la obtención de polímeros escalera mediante acoplamiento C-H catalizado con Pd^[27]. Ellos presentan la reacción de 2,5-dimetil-bromobenceno y NBD, con Pd(OAc)₂ como catalizador, para obtener un polímero escalera con una conversión del 98% y una estereoselectividad completamente del isómero-*exo* (Esquema 2.10).



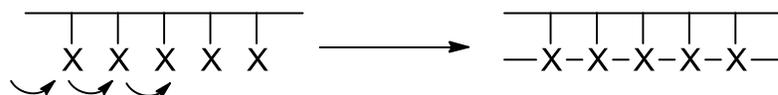
Esquema 2.10. Síntesis de polímero tipo escalera con catálisis de acoplamiento C-H con Pd.

Los inconvenientes latentes dentro de la síntesis involucran largos tiempos de reacción, temperaturas elevadas (>130°C) y el uso de metales. Además, los pesos moleculares obtenidos son bajos y en la mayoría de los casos presentan solamente formación de oligómeros.

2.3.2. Síntesis de polímeros escalera en pasos (“Zipping up”).

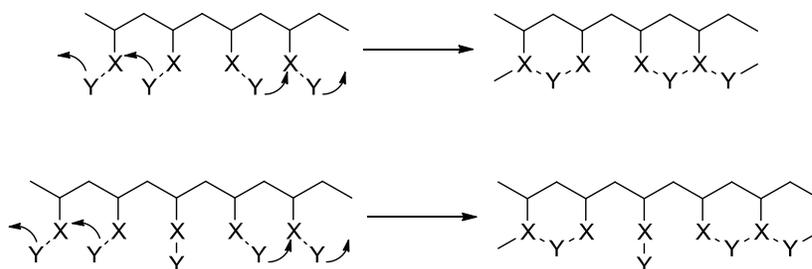
Para superar los problemas presentes en llevar a cabo la secuencia de polímeros análogos cuando se sigue la ruta Diels-Alder para polímeros escalera, el uso de procedimientos de reacciones por pasos tienden a ser favorecidos en el caso de varias estructuras objetivo. Un proceso sintético paso a paso para polímeros escalera, procede en 2 pasos principales; 1) la formación de la cadena vía polimerización o policondensación de monómeros adecuados, y 2) ciclación de polímeros análogos con generación de estructura con enlace doble. La demanda sobre el segundo paso para sintetizar estructuras escalera definida depende de una alta conversión (ciclación) con quimio y regioselectividad para minimizar defectos estructurales^[28].

Este método para formar estructuras escalera fue nombrada en analogía al cierre de una cremallera. Involucra un polímero lineal que contenga localizados apropiadamente grupos funcionales y entonces se enlacen o “zipping-up” estos grupos para formar la parte escalera^[29] (Esquema 2.11).



Esquema 2.11. Reacción de polimerización “Zipping-up”.

Dentro de las reacciones “zipping-up”, puede ocurrir la formación interrumpida de la estructura escalera: semi-escalera, donde el “zipping” ocurre en dirección opuesta al punto de iniciación, el resultado es un entrecruzamiento o formación incompleta de la escalera^[30,31] (Esquema 2.12).



Esquema 2.12. Defectos en la polimerización “Zipping-up”.

Existen diferentes métodos para realizar polimerizaciones “zipping up” que involucran la formación de la segunda cadena, para obtener una estructura escalera completa.

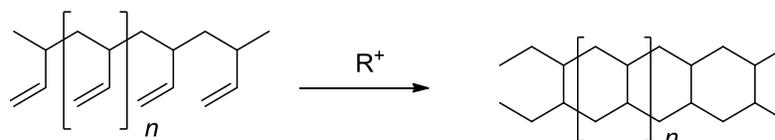
2.3.2.1. Formación de la segunda cadena vía polimerización.

Teóricamente, la primera cadena puede ser formada por muchas técnicas de polimerización, pero se conocen ejemplos donde existen excepciones, derivadas de las polimerizaciones de adición en monómeros vinílicos. Esto es, en parte, debido a la facilidad de los sustituyentes para realizar arreglos y formar anillos estables de seis miembros^[32]. Esquema (2.13).



Esquema 2.13. Formación de polímeros escalera con anillos de 6 miembros por polimerización “Zipping-up”.

El poli(1,2-butadieno) puede ser preparado en alta regioselectividad usando el butil-litio/tetrametilendiamina (TMEDA) o complejos de metales de transición como iniciadores. Una polimerización “zipping up” de los remanentes vinílicos en la cadena es posible bajo una iniciación catiónica (ácido sulfúrico^[33,34] o POCl_3 ^[35]) diluida. Los productos son solubles y se obtiene un significativo peso molecular (Esquema 2.14).

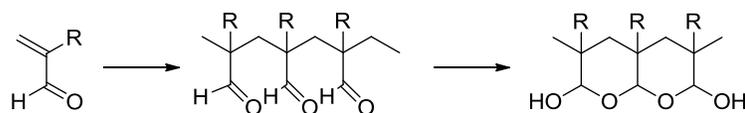


Esquema 2.14. Síntesis de anillos insaturados fusionados.

2.3.2.2. Condensación por reacciones de ciclación.

Una alternativa a la generación de la segunda cadena vía polimerización “zipping up” es una reacción de polimerización análoga de grupos funcionales, lo suficientemente reactivos para comenzar la ciclación rápidamente, ejemplo, R-C=O , R-CN , R-C=C-R , R-C=N-R ^[36].

La acroleína es uno de los monómeros más intensamente investigados, debido a su uso en la preparación de polímeros escalera. Mediante polimerización radicalaria ($\text{AgNO}_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ocurre exclusivamente mediante el enlace vinil resultando en un poli(vinilaldehído), con un grado de polimerización de 100-200,000^[37]. Los grupos aldehídos en esta macromolécula son parcialmente convertidos en acetales. Estos, a lo largo del esqueleto carbono-carbono, se fusionan de 2 a 4 unidades de aldehídos para formar anillos de tetrahidrofurano (Esquema 2.15).



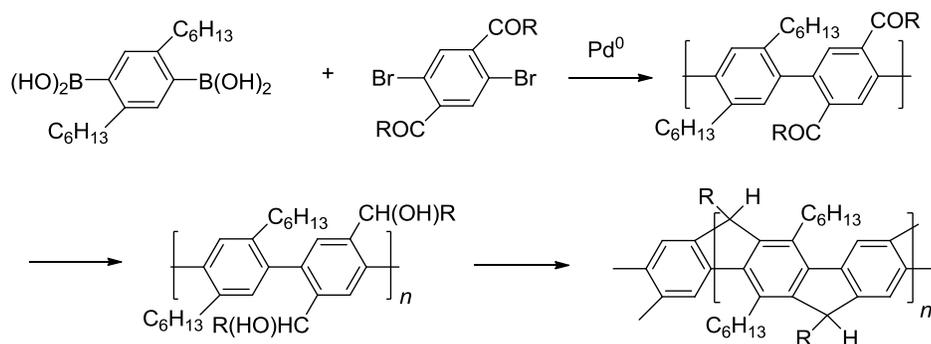
Esquema 2.15. Síntesis de anillos de THF fusionados.

Esta acetalización puede continuar, para aumentar el grado de polimerización, ocasionando la total insolubilidad del poli(acrolein) preparado. Existen reportes en donde se muestra una formación completa del polímero escalera^[38].

2.3.2.3. Polimerización por Sustitución Electrofílica Aromática.

La síntesis de polímeros escalera por sustitución electrofílica aromática fue la primera manera de obtener un polímero soluble y con estructura escalera definida por una ruta en pasos. Además, la formación de polímeros planares con anillos de 5 y 6 miembros puede ser posible por medio de estas reacciones.

Una síntesis por pasos para obtener polímeros con estructura tipo escalera, fue desarrollada y publicada por Scherf y Müllen^[39]. Por medio de un acoplamiento aril-aril tipo Suzuki^[40] la dibromodiketona aromática bifuncional fue reaccionada con un ácido borónico. Para garantizar la solubilidad necesaria de la primera condensación de los productos, sobre los monómeros se colocaron cadenas alquílicas con grupos solubles (Esquema 2.16).



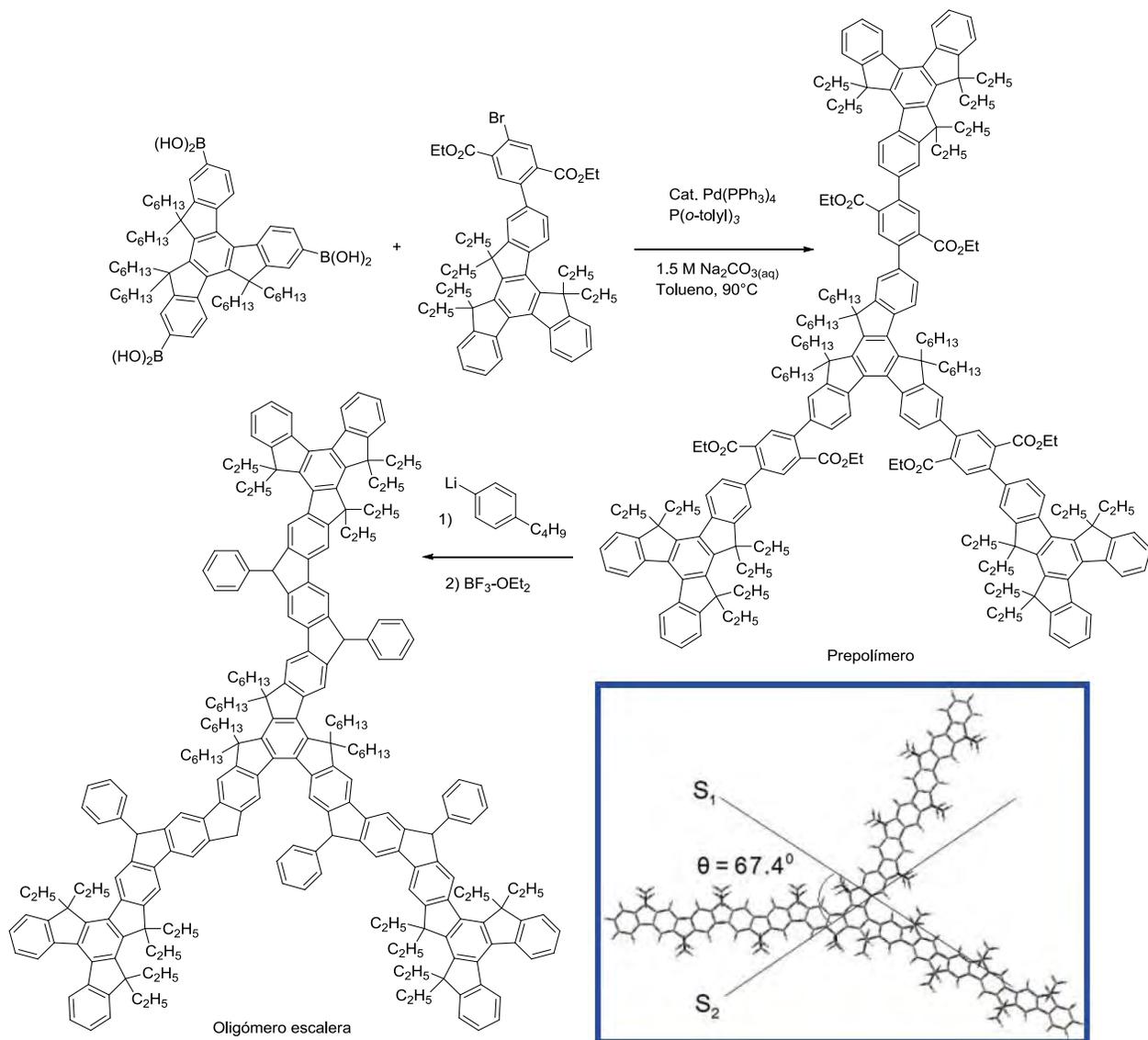
Esquema 2.16. Síntesis de polímeros escalera con acoplamiento tipo Suzuki.

Dentro de las observaciones hechas por Scherf y Müllen durante la síntesis de polímeros escalera, destacaron aquellas en las que propusieron que el crecimiento no podía ser lineal, sino en dos dimensiones^[41,42].

2.4. Polímeros escalera y su crecimiento en 2D.

Una particularidad de los polímeros escalera es el crecimiento multidimensional, debido a la rigidez de la macromolécula, que no permite un crecimiento solamente en el eje X. Como ejemplo del

crecimiento de los polímeros escalera, Huang y col. reportan un crecimiento en dos dimensiones de oligómeros conjugados monodispersos, sintetizados a partir de monómeros fenílicos^[43] (Esquema 2.17).

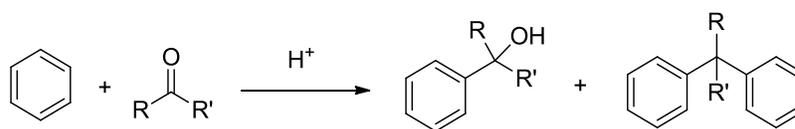


Esquema 2.17. Síntesis de oligómeros tipo escalera con crecimiento en 2D.

Los acoplamientos C-C, mediante la reacción de Suzuki han adquirido desde hace años mucho interés, gracias a la versatilidad y eficiencia que presenta este tipo de síntesis. Sin embargo, las síntesis con ausencia de metales siempre serán más aceptadas; por ello, el uso de reacciones orgánicas que permita acoplamientos C-C son más buscadas por parte de los investigadores. Un ejemplo de estas reacciones es la hidroxialquilación.

2.5. Polihidroalquilación.

La reacción de condensación entre cetonas y algunos aldehídos con compuestos aromáticos en medios ácidos se conoce como *hidroxialquilación*^[44,45], siendo este tipo de reacciones derivados del método de Friedel-Crafts. Dependiendo de las estructuras de los sustratos y las condiciones de reacción; un alcohol, un compuesto diarilo o una mezcla de ellos puede ser obtenida. (Esquema 2.18).



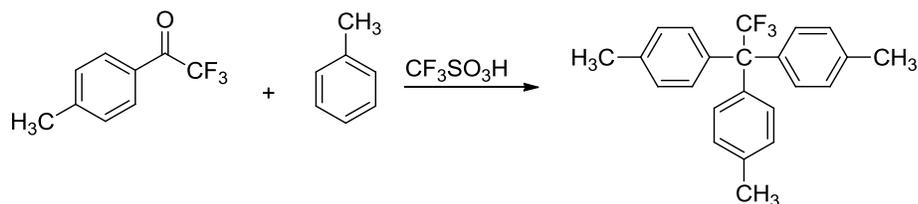
R y R'= H, Alquil o Aril

Esquema 2.18. Reacción general de polihidroalquilación.

A pesar de que estas reacciones se activan con arenos de alta densidad electrónica, cetonas que contienen grupos electroattractores en posiciones α pueden reaccionar con benceno y algunos arenos desactivados con altos rendimientos^[46]. Gracias a la gran versatilidad que tiene un acoplamiento Carbono-Carbono en química orgánica, la hidroxialquilación ha causado un gran interés para utilizarse en diferentes reacciones químicas orgánicas.

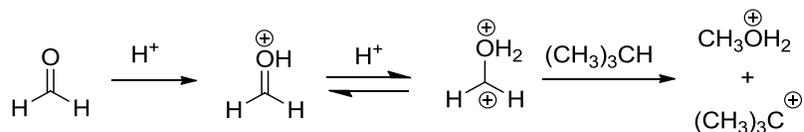
En la búsqueda por realizar hidroxialquilaciones más rápidas y efectivas, Kray y Rosser propusieron cambiar las condiciones ácidas en la reacción de hidroxialquilación por condiciones superácidas^[47] (se puede definir como *superácido* a todo aquel que supere el $pK_a = -3$ del H_2SO_4), utilizando ácido trifluorometansulfónico (TFSA, $pK_a = -14.99$).

Reportaron la condensación de 2,2,2-Trifluoroacetofenona con sustratos aromáticos en dichas condiciones, obteniendo compuestos diaril con resultados regulares, pero con tiempos de reacción más cortos^[48] (Esquema 2.19).



Esquema 2.19. Síntesis de compuestos triaril.

El concepto de activación por superelectrofilicidad fue propuesto por el Laureado Premio Nobel, George Olah, por explicar las reactividades de especie electrofilicas en medios superácidos^[49] (Esquema 2.20) y esta aplicación para reacciones de hidroxialquilación fue un rotundo éxito.



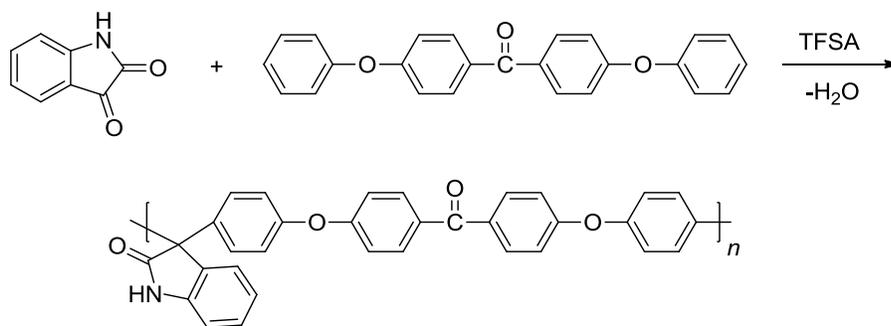
Esquema 2.20. Propuesta de especies superelectrofilicas en condiciones superácidas.

Numerosas reacciones de hidroxialquilación en condiciones superácidas se han reportado recientemente, mostrando gran eficiencia de utilizar como catalizador o medio de reacción el TFSA^[50].

2.5.1. Polihidroxialquilación superácida.

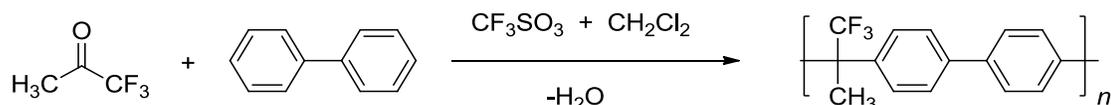
Ejemplos recientes del uso de la hidroxialquilación se pueden reflejar en la síntesis de nuevos polímeros, en donde puede mostrarse la eficiencia de polihidroxialquilación utilizando superácidos.

Un grupo del Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, comenzaron el uso de catálisis superácida en la síntesis de polímeros, diseñando y presentando por primera vez una serie nueva de polímeros lineales sintetizados por *polihidroxialquilación superácida* de trifluoroarilcetonas con sustratos aromáticos, obteniendo excelentes resultados^[51]. Algunas de las reacciones que presentan son la policondensación de isatina con 4,4'-difenoxibenzofenona^[52] (Esquema 2.21).



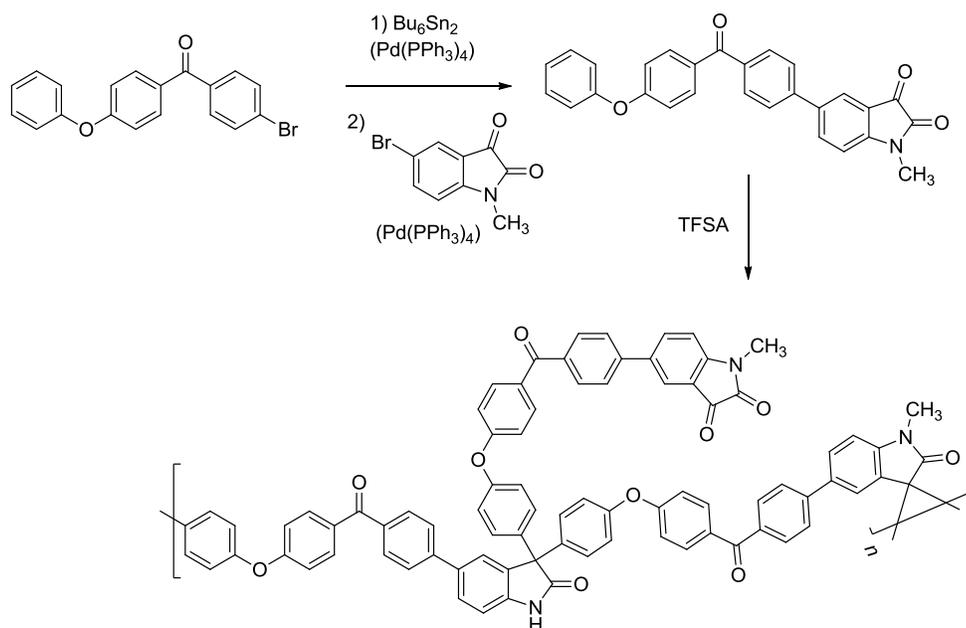
Esquema 2.21. Reacción de isatina con 4,4'-difenoxibenzofenona en condiciones superácidas.

Este tipo de reacciones resultan novedosas, puesto que habitualmente los superácidos empleados permiten llevar a cabo polihidroalquilaciones en condiciones estándar. Los investigadores están aplicando esta metodología para la obtención de compuestos de interés como lo son polímeros fluorados, debido a los altos costos de síntesis tradicionales para su obtención. Por ejemplo, la síntesis por polihidroalquilación superácida de 1,1,1-trifluoroacetona con bifenilo^[53] (Esquema 2.22).



Esquema 2.22. Síntesis de polihidroalquilación entre 1,1,1-trifluoroacetona con bifenilo.

Utilizando la polihidroalquilación catalizada por superácidos no sólo ha sido posible la generación de polímeros lineales, sino también de estructura hiperramificada. Estos polímeros tienen una especial atención debido a que pueden ser una alternativa atractiva como sustitutos de dendrímeros, ya que los polímeros hiperramificados pueden ser generados en un solo paso de reacción. En esta dirección, Smet y col., publicaron la síntesis de polímeros hiperramificados a partir de monómeros base isatina utilizando TFSA como catalizador superácido. Obteniéndose un grado de hiperramificación del 100%, con alto peso molecular (mayores a 20,000 Da)^[54] (Esquema 2.23).



Esquema 2.23. Síntesis de polímeros hiperramificados por catálisis superácida.

2.6. Policondensación no estequiométrica y efecto “no estequiométrico”.

Muy recientemente, la dramática aceleración de la polihidroxiálquilación en presencia de pequeños excesos de compuestos carbonílico (llamada “policondensación no estequiométrica”) fue demostrada^[55]. El origen del efecto “no estequiométrico” se debe a una gran diferencia en reactividad entre el intermediario inicial, relativamente no reactivo del compuesto carbonílico y la alta reactividad del intermediario carbinol formado después del primer paso de la reacción. Experimentos espectrométricos por MALDI-TOF revelaron dos importantes características de este proceso:

- (1) Muestras de ambas reacciones estequiométrica y no estequiométrica contienen el producto lineal arilo en la cadena (Figura 2.6):

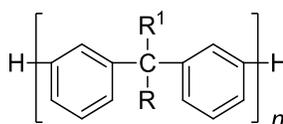


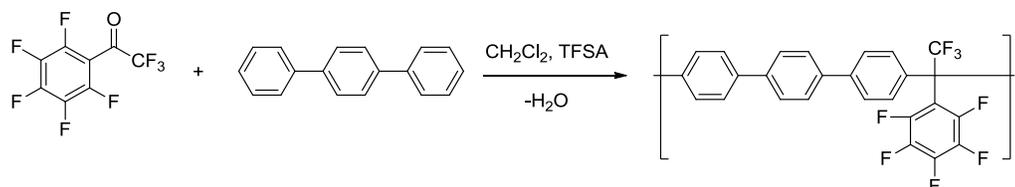
Figura 2.6. Intermediario en la primera etapa de polimerización.

Esto es una evidencia adicional que permite proponer que la segunda reacción es más rápida, en comparación a la primera y el intermediario aril-terminal prevalece en el curso de la polimerización.

- (2) Una pequeña fracción de los macrociclos son analizados en ambas reacciones; sin embargo, la proporción de estos en la síntesis no estequiométrica es esencialmente menor. Una disminución en la proporción de macrociclos en la polimerización no estequiométrica fue reportado por Hay^[56], mediante la reacción de bisfenol A con exceso de bromuro de metileno.

Por naturaleza química, oligómeros y polímeros que tienen dos grupos arilos terminales no pueden ciclarse, éstos predominan en la mezcla de reacción, reduciendo la influencia de ciclación. Una gran concentración de estos nucleófilos favorece la reacción y lleva a la formación de cadenas lineales, a expensa de macrociclaciones. Las características importantes de la polihidroxiálquilación no estequiométrica son: (i) incremento en el peso molecular del polímero, (ii) disminución de la fracción macrociclo, (iii) disminución en el tiempo de reacción, y (iv) uso de monómeros de baja reactividad.

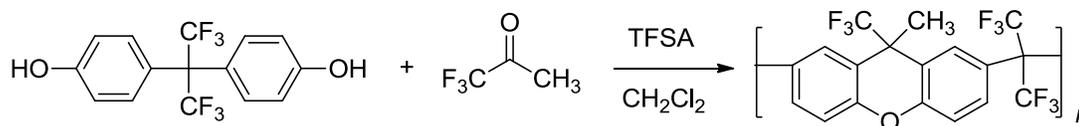
La posibilidad de que las reacciones químicas de polimerización puedan ser modificadas por efecto “no estequiométrico”, ha sido comprobado por Guzmán-Gutiérrez^[57]. Donde reportan que la disminución de los tiempos de reacción y el aumento en el peso molecular de polímeros lineales, es un caso particular del fenómeno general de agregar un exceso de compuesto carbonílico (Esquema 2.24).



Ensayo	Cetona /Aromático (mol/mol)	Tiempo de reacción	η_{in}
Estequiométrico	1.0	24 días	0.47
No estequiométrico	1.3	2 días	0.71

Esquema 2.24. Efecto “no estequiométrico” en la polimerización del 2, 2, 2, 2',3',4',5',6'-octafluoroacetofenona con terfenilo.

Recientemente, la polihidroalquilación superácida se ha utilizado con bisfenoles para obtener polímeros con diferentes arquitecturas; por ejemplo, Olvera y col., sintetizaron polímeros semi-escalera mediante la reacción de 4,4'-bisfenol AF en cantidades equimolares con 1,1,1,-trifluoroacetona y ácido trifluorometansulfónico como superácido^[58] (Esquema 2.25).



Esquema 2.25. Obtención de polímeros semi-escalera.

Son indiscutibles las ventajas que presenta la catálisis superácida en la síntesis de polímeros y más particularmente, su aplicación en la obtención de diferentes arquitecturas poliméricas.

La versatilidad que presenta la polihidroalquilación superácida en los diferentes trabajos expuestos anteriormente, permiten proponerla como ruta sintética para la obtención de polímeros tipo escalera,

empleando como reactivos de partida dihidroxibencenos y trifluorocetonas, esperando obtener un esqueleto formado por xantenos fusionados con flúor dentro de su unidad repetitiva, a través de la polimerización superácida por polihidroxialquilación.

Recientemente ha incrementado la atención sobre los polímeros que contienen grupos aromáticos fluorados, debido a las propiedades únicas que puede brindar la presencia de átomos de flúor en la estructura química: puntos altos de fusión (360 °C) y alta estabilidad térmica. Las principales ventajas vienen dadas en el sector salud y de ingenierías, donde a partir de productos fluorados pueden fabricarse material quirúrgico que puede ser esterilizado con mayor facilidad y en menor tiempo, así como indumentaria clínica y aparatos que precisan de resistencia abrasiva^[59].

Convencionalmente, un fluoropolímero o fluoroplástico es definido como un polímero que contiene átomos de carbono y flúor en mayor proporción a otros átomos presentes en su estructura. A veces los fluoropolímeros son referidos como perfluoropolímeros, distinguidos de otros polímeros parcialmente fluorados, fluorelastomeros, y otros que contienen flúor en su estructura química. Por ejemplo, polifluorosilicones y polifluoroacrilatos no son referidos como fluoropolímeros. Un ejemplo del fluoropolímero más conocido en el mundo es el politetrafluoretileno: Teflón[®]^[60].

Por otro lado, en el sector ingenieril, materiales que contengan átomos de flúor o grupos con flúor incrementa la solubilidad del polímero, las temperaturas de transición vítrea, brinda estabilidad térmica, resistencia química y disminuye el color^[61], permitiendo con esto una gran gama y variedad de productos poliméricos con aplicaciones avanzadas.

En recientes investigaciones, los polímeros que contienen grupos aromáticos fluorados, han sido explorados para aplicaciones como membranas en separación de gases.

Generalmente, existen dos principales métodos por los cuales es posible introducir -CF₃ en una matriz polimérica. El primero, es polimerizar monómeros que contengan los grupos -CF₃. El segundo, es polimerización de monómeros que contengan hexafluoropropilideno o 1,1,1-trifluoro-2,2,2-trifenil-etano. Una combinación de ambos métodos también es posible. En todos los casos, sin embargo, los monómeros que contienen grupos -CF₃ son muy costosos y pocos son comercialmente disponibles^[62].

En respuesta a estas complicaciones y la gran demanda que actualmente representan los polímeros fluorados, se han desarrollado polímeros bajo técnicas que son eficientes, poco costosas y con resultados excelentes. Además, las condiciones de reacción se efectúan en condiciones “no estequiométricas”, buscando mejorar los rendimientos y pesos moleculares reportados para polímeros con alta complejidad estructural, como lo son los polímeros escalera.

2.7. JUSTIFICACIÓN.

Las propiedades de estabilidad térmica que presentan los polímeros tipo escalera gracias a su compleja arquitectura, los convierte en materiales únicos; sin embargo, la gran dificultad que representa la síntesis simultánea de dos enlaces ha sido un desafío en química orgánica. En el capítulo anterior se mostró la existencia de muy pocos métodos de síntesis de polímeros escalera que dan polímeros entrecruzados, infusibles y oligómeros.

En este sentido, se han reportado las síntesis de polímeros semi-escalera mediante la reacción de polihidroxiálquilación superácida de bisfenol A (4,4'-(propano-2,2-diil)difenol) con cetonas fluoradas; por consiguiente, utilizar dihidroxibencenos o xantenodios podría formar polímeros escalera aromáticos fluorados con xantenos como unidad repetitiva, justificando el presente trabajo de investigación.

2.8. OBJETIVOS.

2.8.1. *General*

Sintetizar una serie de nuevos polímeros escalera, productos de interés aeroespacial, mediante el recurso de polihidroxiálquilación superácida; generando con lo anterior un método nuevo en síntesis orgánica y química de polímeros, ampliando la familia de estos polímeros y proyectando su aplicación en la captura y permeación de gases.

2.8.1.1. *Particulares*

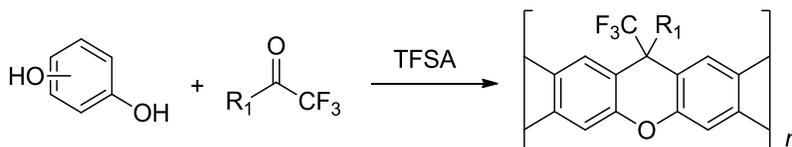
- Desarrollar nuevas rutas de síntesis para obtener nuevos polímeros escalera, mediante catálisis superácida, para obtener materiales con mejores propiedades que los reportados en la literatura.
- Obtener polímeros escalera mediante la policondensación de dihidroxibencenos tales como: catecol, hidroquinona y resorcinol con compuestos carbonílicos fluorados.
- Sintetizar macromonómeros que contengan fragmentos de dihidroxixanteno y su posterior uso en policondensación con compuestos carbonílicos para obtener polímeros escalera.

-
- Caracterizar totalmente los nuevos polímeros escalera obtenidos por técnicas espectroscópicas y espectrométricas, para corroborar la correcta obtención de los productos deseados.
 - Obtener nuevos materiales y evaluar sus propiedades, preparando membranas para separación y adsorción de gases, para encontrar el mejor campo de uso.

CAPÍTULO 3.

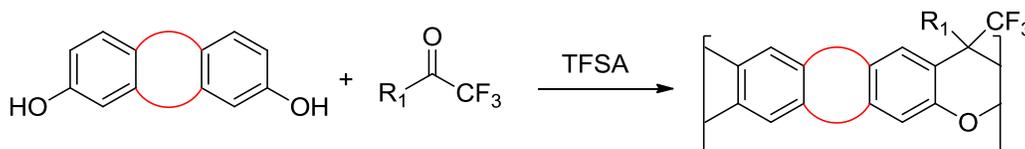
Resultados y discusión.

Considerando los antecedentes descritos en la literatura por Olvera y col., donde muestran la capacidad de formar un polímero con estructura semi-escalera mediante polihidroxiálquilación superácida con la reacción del bisfenol AF y trifluoroacetona^[53]. Se abordó la posibilidad de formar polímeros escalera por medio de dos rutas sintéticas. La primera, utilizando dihidroxibencenos, considerando que los grupos OH serían capaces de formar xantenos mediante la polihidroxiálquilación con compuestos carbonílicos (Esquema. 3.1).



Esquema 3.1. Síntesis general de polímeros escalera con dihidroxibencenos.

La segunda ruta utilizada para obtener polímeros escalera, fue la síntesis de monómeros de mayor tamaño a los dihidroxibencenos, para reaccionar de igual manera que sus análogos (dihidroxibencenos) con compuestos carbonílicos en condiciones superácidas (Esquema 3.2).



Esquema. 3.2. Síntesis general de polímeros escalera con monómeros análogos a dihidroxibencenos.

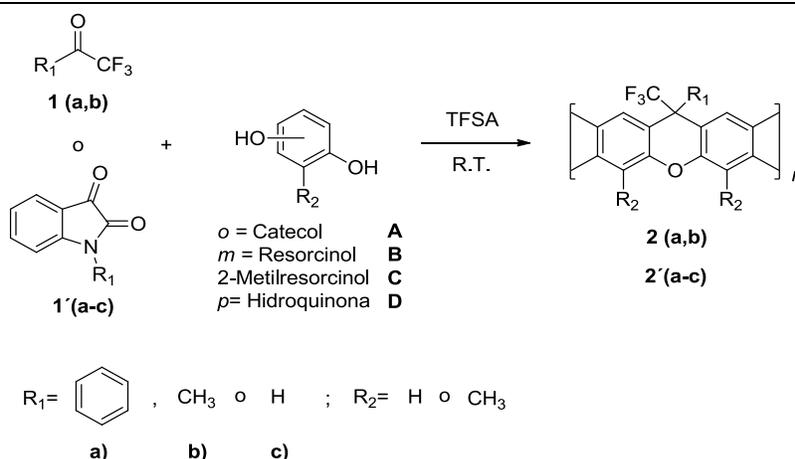
Con el fin de demostrar los alcances que pueden ser logrados con cada una de las rutas planteadas, los resultados se abordarán de manera consecutiva e independiente.

3.1. Polímeros escalera obtenidos con dihidroxibencenos y compuestos carbonílicos.

Para emplear la reacción de polihidroxiálquilación como ruta sintética, se utilizó una serie de dihidroxibencenos tales como: catecol, hidroquinona y resocinol para reaccionar con diferentes tipos de carbonilos, derivados de fluorocetonas e isatinas, en condiciones superácidas para obtener nuevos polímeros con arquitectura escalera, siendo xantenos la estructura principal repetitiva (Tabla 3.1).

Por lo tanto, se realizaron en condiciones de reacción similares a la síntesis de polímeros semi-escalera utilizando una relación estequiométrica (1:1) y no estequiométrica: exceso carbonílico (30-50%), con TFSA como catalizador superácido y diclorometano o nitrobenzono como disolvente, en condiciones estándar de temperatura y presión (Véase capítulo 5 para más detalles).

Tabla 3.1. Síntesis de polímeros escalera con dihidroxibencenos y diferentes carbonilos.



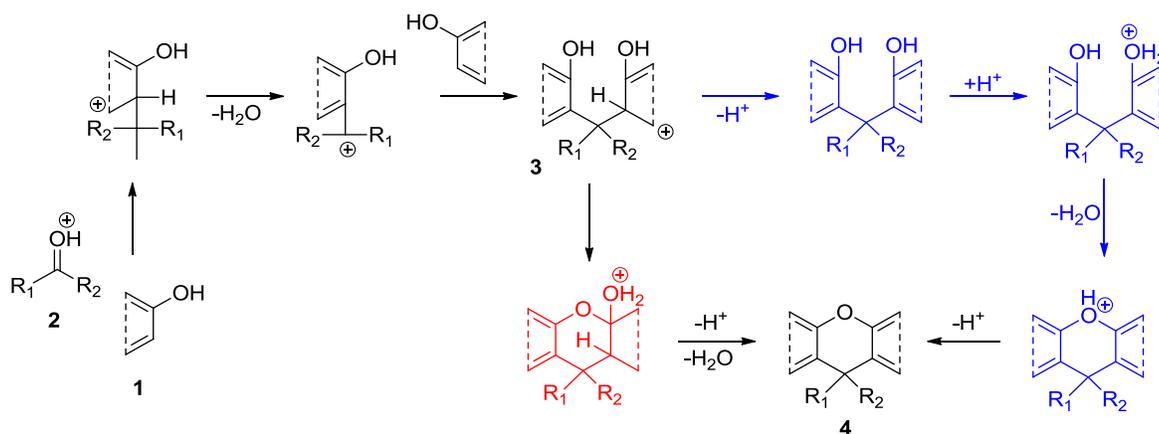
Ensayo	Polímero (código)	Co [M]	ST/NST ^a	Disolvente (%V/V)	TFSA (mL)	TFSA/Cetona (mol/mol)	T. Rx. (h)	η_{in}^b	%R ^c	Apariencia
1	2aA	0.5	NST (30%)	1.0 mL CH ₂ Cl ₂	3.0	8.62	11 días	0.01	95	Fibras cortas color marrón.
2	2aA	0.6	NST (30%)	1.0 mL CH ₂ Cl ₂	3.0	8.62	15 días	0.14	98	Fibras cortas color marrón.
3	2bB	0.5	NST (30%)	1.0 mL CH ₂ Cl ₂	3.0	6.85	11 días	0.15	81	Fibras cortas color amarillo.
4	2bB	0.5	ST	1.0 mL CH ₂ Cl ₂	3.0	6.85	11 días	0.11	76	Fibras cortas color amarillo.
5	2aB	0.5	NST (30%)	1.0 mL CH ₂ Cl ₂	3.0	8.63	12 días	0.17	82	Fibras cortas color amarillo
6	2bC	0.6	NST (30%)	3.5 mL CH ₂ Cl ₂ / 0.5 mL PhNO ₂	3.5	6.32	8 días	0.18	92	Fibras de color blanco.
7	2bD	0.5	NST (30%)	1.0 mL CH ₂ Cl ₂	3.0	7.76	11 días	0.05	91	Fibras cortas de color café.
8	2aD	0.5	NST (30%)	1 mL CH ₂ Cl ₂	3.0	8.96	7h	0.05	86	Fibras cortas de color verde.
9	2'cB	0.5	NST 30%	1.5mL PhNO ₂	2.5	8.99	3 días	----	100	Entrecruzado.
10	2'cB	0.5	NST 30%	1.5mL PhNO ₂	2.5	8.99	2 días	0.24	90	Entrecruzado.
11	2'cD	0.5	NST 30%	1.5mL PhNO ₂	2.5	7.18	11 días	----	94	Polvos morados
12	2'cD	0.5	NST 30%	1/0.5mL PhNO ₂ /CH ₂ Cl ₂	2.5	7.18	4 días	0.3	98	Fibras cortas de color verde

[a]Condiciones de reacción, ST: Policondensación estequiométrica; NST: Policondensación no estequiométrica. [b] En solución de NMP (0.2%) a 25°C. [c] Rendimiento aislado.

Como puede observarse en la Tabla 1, son evidentes la formación de polímeros con buenos rendimientos. Sin embargo, la apariencia y las bajas viscosidades se relacionan con polímeros de bajo peso molecular (oligómeros). Podemos citar el ensayo **3**, donde se hizo reaccionar resorcinol y 1,1,1-trifluoroacetona en condiciones no estequiométricas, éste muestra mejores rendimientos en comparación con su análogo en forma estequiométrica (ensayo **4**), demostrando que el efecto “no estequiométrico” se hace presente y permite mejorar el rendimiento en este tipo de sistemas. Así mismo, se puede apreciar la influencia que tiene el tiempo de reacción dentro de la polimerización, tal como se observa en los ensayos **1** y **2**; donde el primero, tiene una viscosidad menor en comparación a su homólogo con mayor tiempo de reacción. Resultando en un aumento de la viscosidad.

Por otro lado, en los ensayos **9** y **12**, donde se utilizó isatina como carbonilo para la polimerización se mejora la formación de polímeros de cadena corta (oligómeros), estableciendo que al utilizar isatina es posible aumentar el tamaño de las cadenas poliméricas, en comparación con las cetonas empleadas.

El bajo peso molecular en la mayoría de los ensayos se atribuyó a la incompleta formación del pirano durante la reacción, con base en el mecanismo de síntesis propuesto mediante cálculos teóricos por Fomine y col.^[63], en el cual la formación del xanteno ocurre a partir de la ciclodeshidratación posterior de la hidroxialquilación efectuada por sustitución nucleofílica al carbonilo del dihidroxibenceno (**1**) sobre la cetona (**2**), con la pérdida de una molécula de agua, formando un intermediario (**3**) que posteriormente realizará una sustitución nucleofílica aromática para formar el enlace éter (R-O-R), obteniendo la estructura escalera a base de xantenos (**4**), (Esquema 3.3).



Esquema 3.3. Mecanismo de reacción para la formación de polímeros escalera.

Es conveniente mencionar la importancia de los protones OH del intermediario (**3**), porque al momento de utilizar espectroscopia de IR-TF y RMN ¹H para dilucidar la estructura de los polímeros obtenidos, la banda ancha después de 3000 cm⁻¹ en IR-FT y su señal a campo alto en RMN ¹H fueron de gran ayuda

para establecer la formación completa o incompleta del xanteno, dada la presencia de dichas señales. A manera de ejemplo, se presenta la espectroscopia de IR y RMN correspondiente al polímero **2bB** que muestra una ciclación incompleta. Figura 3.1.

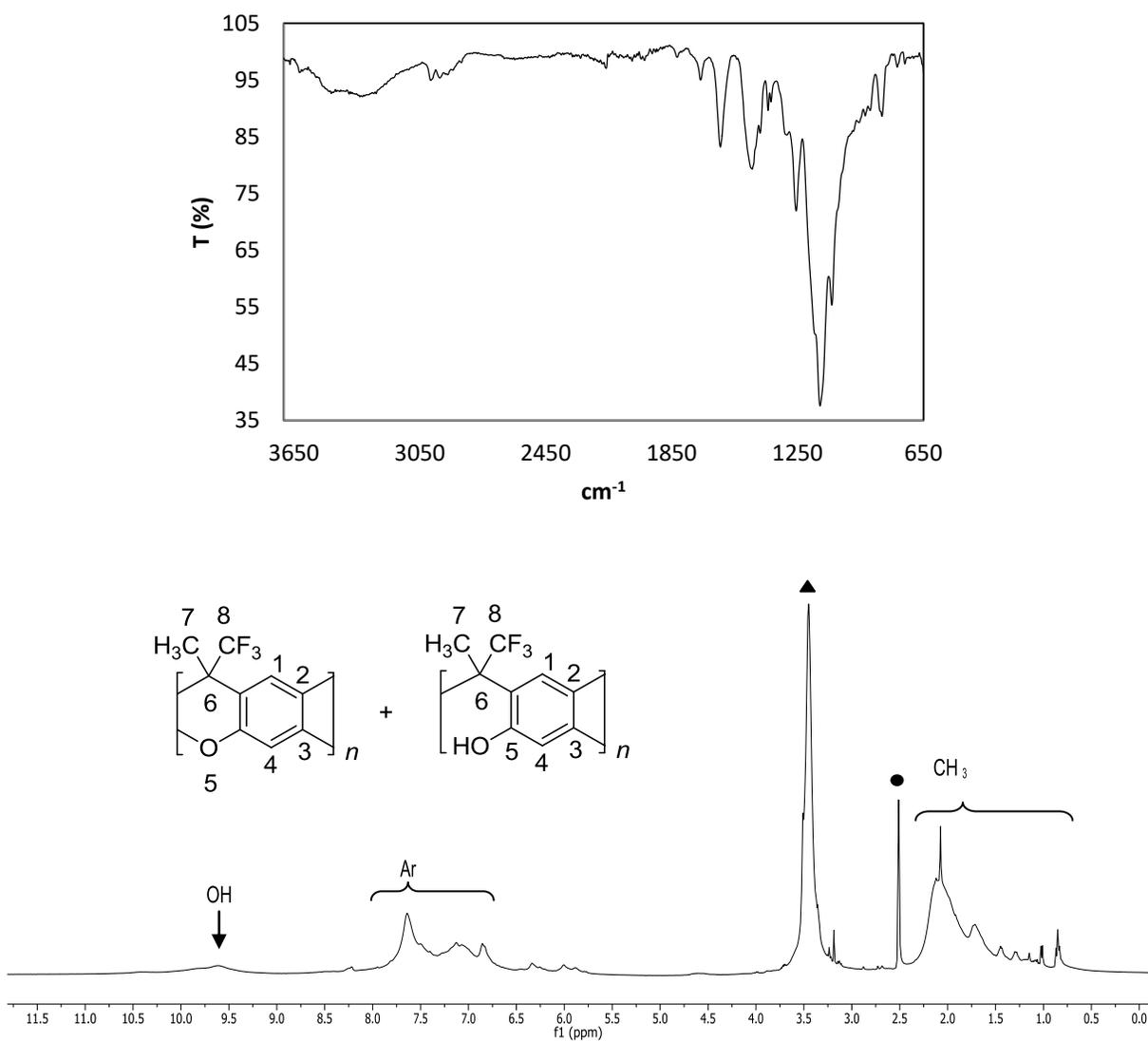


Figura 3.1. Espectro IR-FT (arriba), RMN ^1H del polímero **2bB** (300 MHz, ● DMSO- d_6 , ▲ H $_2$ O, abajo), para polímero escalera con estructura incompleta.

Como solución al problema de ciclación y, en consecuencia, aumentar el peso molecular de los polímeros, se propuso realizar las polimerizaciones utilizando solamente TFSA como medio de reacción, con el fin de favorecer la protonación de los fenoles y propiciar la ciclodeshidratación.

Los resultados obtenidos con las nuevas condiciones propuestas se muestran en la tabla 2.

Tabla 3.2. Síntesis de polímeros escalera en solución superácida.

Ensayo	Polímero (Código)	Co [M]	ST/NST ^a	TFSA (mL)	TFSA/Cetona (mol/mol)	T. Rx. (h)	η_{in}^b	%R ^c	Apariencia
13	2aA	0.5	NST (30%)	4.0	8.62	21 días	0.47	98	Fibras de color marrón.
14	2aB	0.6	NST (30%)	4.0	8.4	8 días	----	99	Polvos color amarillo.
15	2aB	0.6	NST 30%	4.0	8.4	7 días	----	99	Polvos color amarillo.
16	2dB	0.6	NST (50%)	4.0	8.18	11 días	----	99	Polvos amarillos.
17	2dB	0.6	NST (30%)	4.0	8.18	7 días	----	69	Polvos amarillos.
18	2'cB	0.5	NST (30%)	4.0	8.99	4 días	----	90	Polvos morados, (Entrecruzado).
19	2'cB	0.5	NST (30%)	4.0	8.99	4 días	----	90	Polvos morados, (Entrecruzado).

[a]Condiciones de reacción, ST: Policondensación estequiométrica; NST: Policondensación no estequiométrica. [b] En solución de NMP (0.2%) a 25°C. [c] Rendimiento aislado.

Después de las consideraciones anteriores, nuevamente se obtuvieron oligómeros con buenos rendimientos, no obstante, las viscosidades continuaron siendo bajas, así como formación de fibras con pequeño tamaño y una ciclación incompleta con base en los resultados de IR-FT y RMN; de este modo se comprobó que los dihidroxibencenos utilizados como monómeros no contienen la reactividad suficiente para efectuar una polimerización que diera lugar a polímeros escalera.

Por otro lado, los resultados al reaccionar resorcinol con trifluorocetonas aromáticas (2,2,2-trifluoroacetofenona y 2,2,2,4'-tetrafluoroacetofenona) en solución superácida (Tabla 2, ensayos 14-17); no presentaron apariencia polimérica (fibras), sino polvos de color blanco aperlado y amarillo, respectivamente. Los sólidos fueron solubles en la mayoría de disolventes convencionales, lo que permitió su caracterización por métodos espectroscópicos.

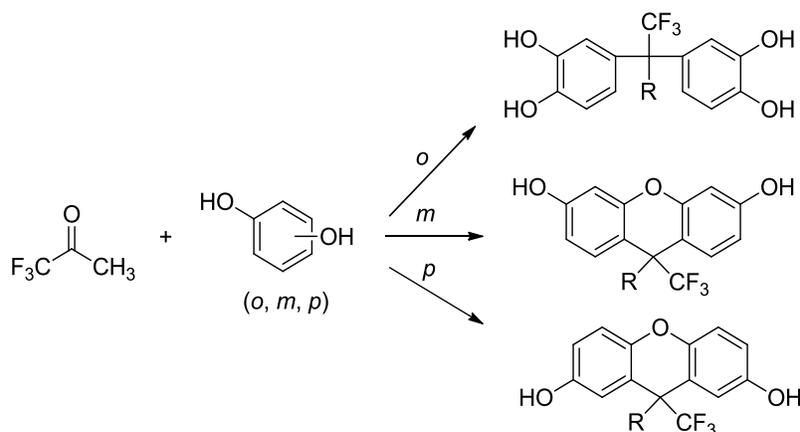
3.2. Diseño de monómero para la obtención de polímeros escalera.

Después de las consideraciones anteriores, comenzamos con una segunda ruta sintética para los polímeros escalera y plantear la posible síntesis de monómeros que nos permitieran obtener el polímero deseado. Tomando las siguientes consideraciones:

1. Disminuir el número de sitios activos en el monómero.
2. Disminuir la entropía del sistema, diseñando monómeros de mayor tamaño a los dihidroxibencenos (formados por anillos fusionados: saturados o insaturados).
3. Los nuevos monómeros debían contener grupos OH libres para facilitar la ciclodeshidratación con grupos carbonilo fluorados.

3.2.1. Síntesis de monómeros.

Revisando en la literatura encontramos reportado por Tao y col.^[64] la síntesis de xantenodios utilizando hidroxialquilación superácida para su obtención (Esquema 3.4). Los cuales dadas a sus características estructurales podían servir como monómeros para la obtención de polímeros escalera.



Esquema 3.4. Síntesis de xantenodios por hidroxialquilación superácida.

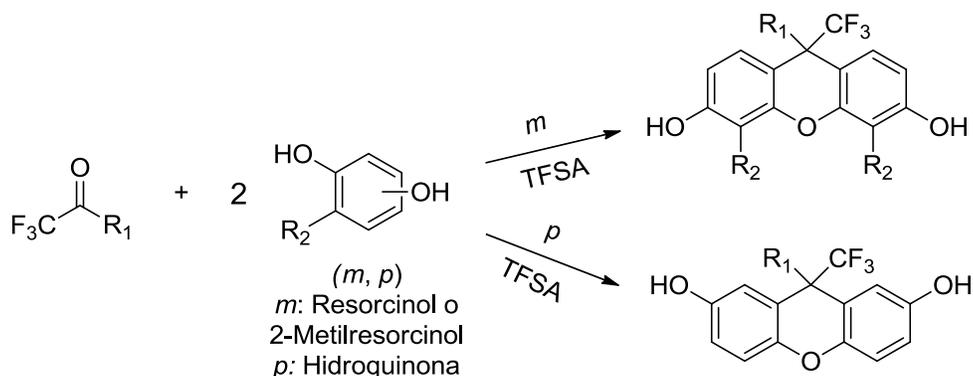
Los xantenodios presentados en el esquema anterior contienen las cualidades establecidas en el punto 5.2, ya que tiene 4 sitios activos, pero más alejados en comparación a los dihidroxibencenos, tiene un tamaño molecular mayor a estos (se encuentran formados por 3 anillos fusionados), contiene grupos OH que podrían permitir la ciclodeshidratación para formar el xanteno.

En relación con esto último, se decidió utilizar los xantenodios reportados para realizar la polihidroxialquilación superácida, nuevamente con grupos carbonilos derivados de fluorocetonas e isatinas. Siguiendo el mismo objetivo planteado al utilizar los dihidroxibencenos: obtener xatenos como estructura base del polímero escalera.

En adelante, se realizaron la síntesis de 7 nuevos xantenodios, los cuales a partir de este momento serán mencionados como: monómeros, para facilitar su identificación, partiendo de la metodología

reportada y posteriormente realizando las modificaciones pertinentes para obtener monómeros con buenos rendimientos y alta pureza. Los resultados alcanzados en la síntesis de los monómeros se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Resultados experimentales de la síntesis de xantenodios.



Monómero	Dihidroxibenceno	R ₁	R ₂	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento ^a (%)	Punto de fusión (°C)	
						Observado ^b	Referencia ^[64]
3a	Resorcinol		H	8	90	190	NR
3b	Hidroquinona		H	9	80	192.66	NR
3c	Hidroquinona		H	8	85	210.86	210.55
3d	Resorcinol		H	8	81	183.43	NR
3e	2-Metilresorcinol		-CH ₃	8	90	181.72	NR
3f	Resorcinol	-CH ₃	H	8	85	184.12	NR
3g	2-Metilresorcinol	-CH ₃	-CH ₃	12	85	190.36	NR

[a] Rendimiento aislado, [b] DSC, 10°C/min; NR= No reportado.

3.2.1.1. Caracterización del monómero 3b.

La caracterización de los xantenodios se realizó por análisis espectroscópicos habituales, tales como: IR-TF, RMN de ^1H , ^{13}C , DEPT 135 y ^{19}F , también análisis en segunda dimensión: COSY, HSQC y HSMB; además de EMIE, EMAR y Difracción de rayos X de monocristal, esto último no solamente para los monómeros nuevos, sino para todos aquellos sintetizados, ya que sus estructuras cristalográficas no se encontraban reportadas para el caso de xantenodios reportados.

Los monómeros contienen un xanteno como estructura principal; por tal motivo, solamente se presenta el análisis de uno de ellos. El resto de los espectros analizados para todos los monómeros se encuentra en el Anexo B.

Empleando IR-TF (Figura 3.2), es posible observar la banda característica de fenoles en longitudes de onda superiores a 3000 cm^{-1} , así como la banda de aromáticos y las vibraciones del enlace éter en longitudes de 1200 cm^{-1} .

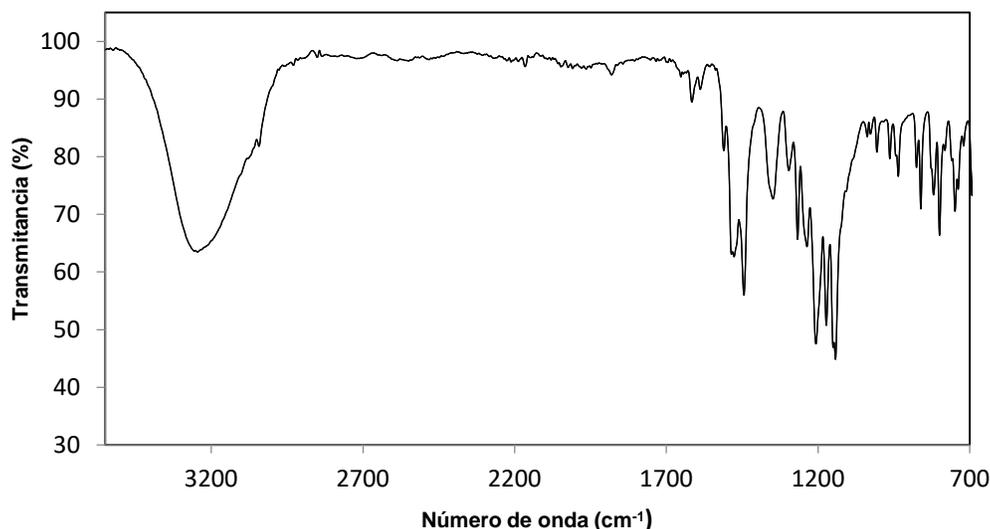


Figura 3.2. Espectro de IR-FT del monómero 3b.

La RMN ^1H (Figura 3.3), permitió identificar de mejor manera la estructura del compuesto obtenido, en el cual se encuentra la primera señal en 9.25 ppm, correspondiente al grupo OH y a ésta señal se le asignó una integración de 2H, considerando la estructura esperada. Posterior a la señal de los OH, se muestran las señales correspondientes H-Ar del anillo aromático unido al C-9 del xanteno, los cuales fue posible asignar de manera clara.

La señal correspondiente al H-11, es un doble de doble con desplazamiento de 7.38 ppm ($J= 6.9, 5.5\text{ Hz}$) que resulta del acoplamiento con H-12 y el flúor en posición *meta*; para el H-12 la señal corresponde a

un triplete en 7.33 ppm ($J= 8.7$ Hz); la relación de las señales con base en la integración fue de 2:2, respectivamente.

En desplazamiento de 7.1 ppm, se muestra un doblete ($J= 8.8$ Hz) que corresponde al H-4 del xanteno que se acopla con el H-3, el cual aparece en 6.82 ppm con una señal doble de doble ($J= 8.8, 2.8$ Hz), porque se acopla *orto* a H-4 y a larga distancia con H-1 en posición *meta*. El H-1, aparece en 6.17 como una señal doble ($J= 2.8$ Hz), debido al acoplamiento en posición *meta* con el H-3.

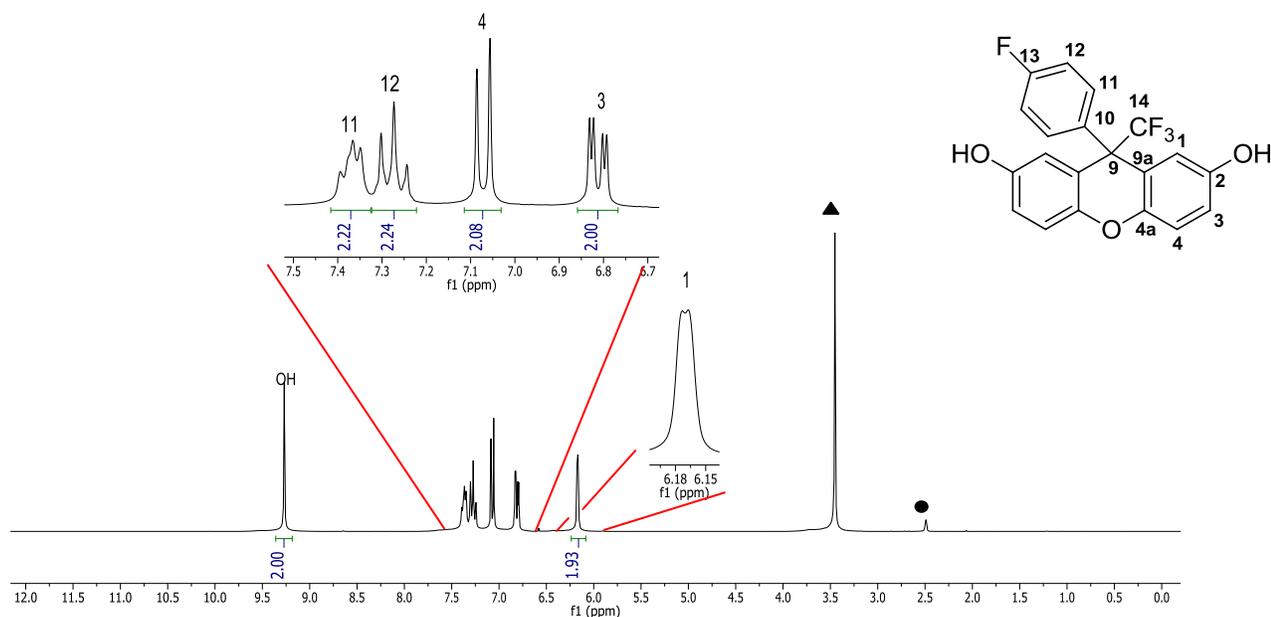


Figura 3.3. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, ● DMSO- d_6 , ▲ H_2O).

Se realizó la asignación de los carbonos con ayuda de RMN ^{13}C y DEPT-135 (Figura 3.4), asignando para el carbono aromático unido a flúor en posición *para* un doblete (por el acoplamiento C-F) en 161.2 ppm ($J_{\text{C-F}} = 245.5$ Hz); los carbonos unidos a oxígeno muestran un desplazamiento de 153 ppm, C-2,7; seguido de los carbonos fusionados con oxígeno, C-4a, en 144.8 ppm; en 137.6 ppm, aparece el carbono cuaternario, C-10, del sistema aromático unido al C-9; seguido de los anillos fusionados C-9a en 131.8 ppm. Los carbonos del sustituyente aromático C-11 aparecen en 118.2 y C-12 presenta un doble en 115.43 ppm ($J= 21.5$ Hz), dado el acoplamiento a larga distancia con el flúor en C-13.

Es posible observar el acoplamiento del C-14 con los 3 átomos de flúor, presentándose un cuarteto ($J= 285.9$ Hz) con desplazamiento de 126.6 ppm. Los carbonos unidos a hidrógenos en el xanteno, C-4, C-1 y C-3 tienen un desplazamiento de 117.8, 117.2 y 116.4 ppm, respectivamente.

El acoplamiento del C-9 a larga distancia con los 3 átomos de flúor es posible observarlo con una señal cuarteto en 53.48 ppm ($J_{\text{C-F}} = 25.4$ Hz).

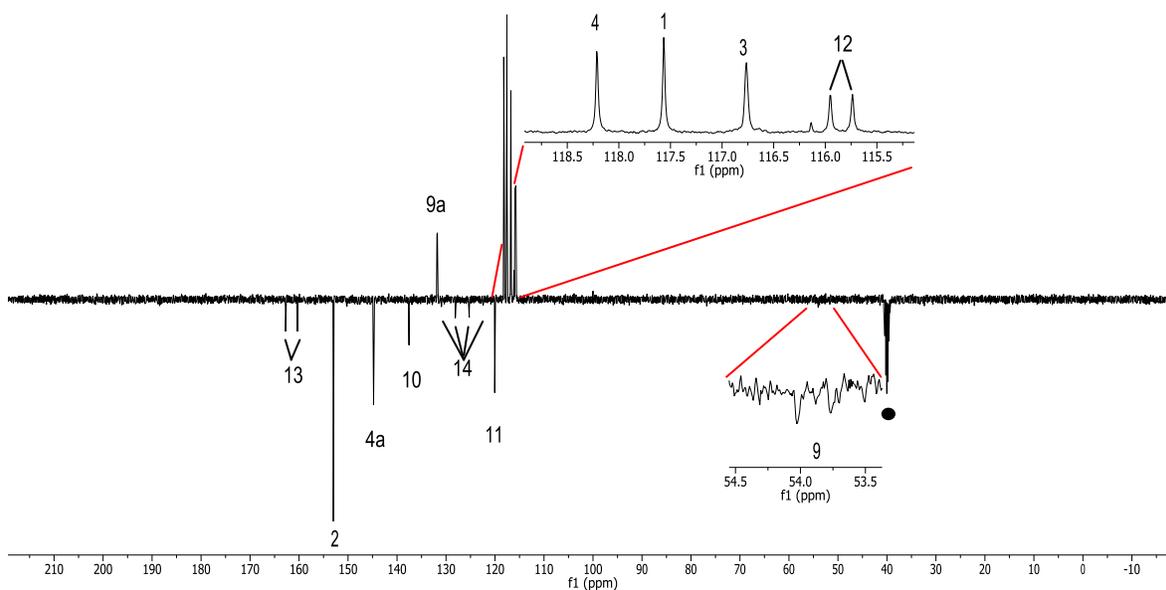
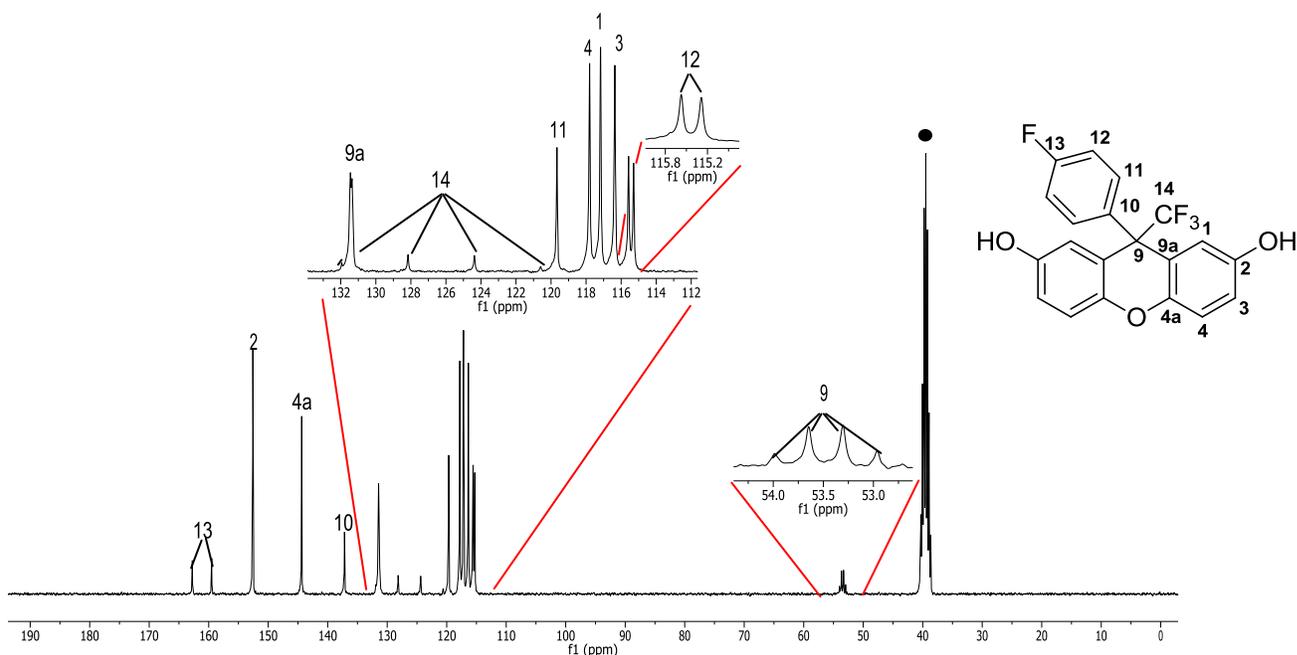


Figura 3.4. Espectro RMN ^{13}C y DEPT-135-Q (100 MHz, \bullet DMSO- d_6).

Culminando con el análisis espectroscópico se realizó el espectro de RMN ^{19}F (Figura 3.5), en el cual se observan dos señales; singulete en -68 ppm, que corresponde al trifluorometil unido al C-9 del xanteno y la segunda, en -109.96 ppm correspondiente al flúor en posición *para* en el fenilo unido a C-9, el cual al acoplarse con los H-Ar presenta una señal triple de triple ($J = 9, 5.3$ Hz).

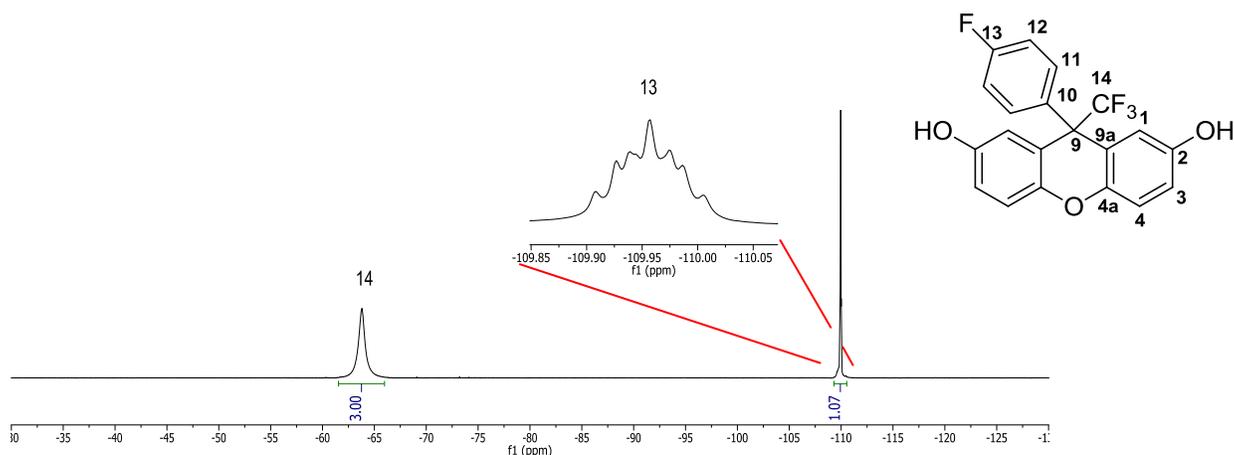


Figura 3.5. Espectro de RMN ^{19}F (376.3 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

Adicionalmente se realizaron pruebas de EMIE (Anexo B), encontrando un ión molecular en 358 m/z y el pico base de 289 m/z, correspondiente al fragmento con la pérdida del trifluorometil. Con ayuda de EM-AR (Anexo A) se obtuvo la masa exacta del monómero, obteniendo que corresponde para la fórmula $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{F}_4$, una masa esperada de 377.07966 y obtenida 377.08008, que muestra el producto deseado.

Los xantenodios sintetizados resultaron ser sólidos cristalinos, lo que resulto de gran importancia, ya que fue posible comprobar su estructura mediante rayos X de monocristal, permitiendo conocer la longitud de enlace y los ángulos en la molécula, prediciendo el tipo de crecimiento que debería tener el polímero escalera al utilizarlos como monómeros.

3.2.1.2. Caracterización cristalográfica de los monómeros.

Los datos correspondientes de colección de intensidades, resolución y refinamiento de las estructuras cristalinas se muestran en tablas acompañadas de su celda unitaria en el anexo B. Las posiciones de los átomos, distancias y ángulos de enlaces y descripción detallada de los contactos intermoleculares fueron depositadas en el Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC).

A continuación, se muestran los diagramas ORTEP y de barras de las moléculas obtenidas; adicionalmente, se presenta los planos que presentan, los cuales serán discutidos en esta sección dada su importancia en el crecimiento de los polímeros escalera.

Monómero 3a.

Los análisis de rayos-X revelaron que **3a** cristaliza con 2 moléculas (Molécula 1: F1 a C20 y Molécula 2: F21 a C40) cristalográficamente independientes y químicamente idénticas (Figura 3.6).

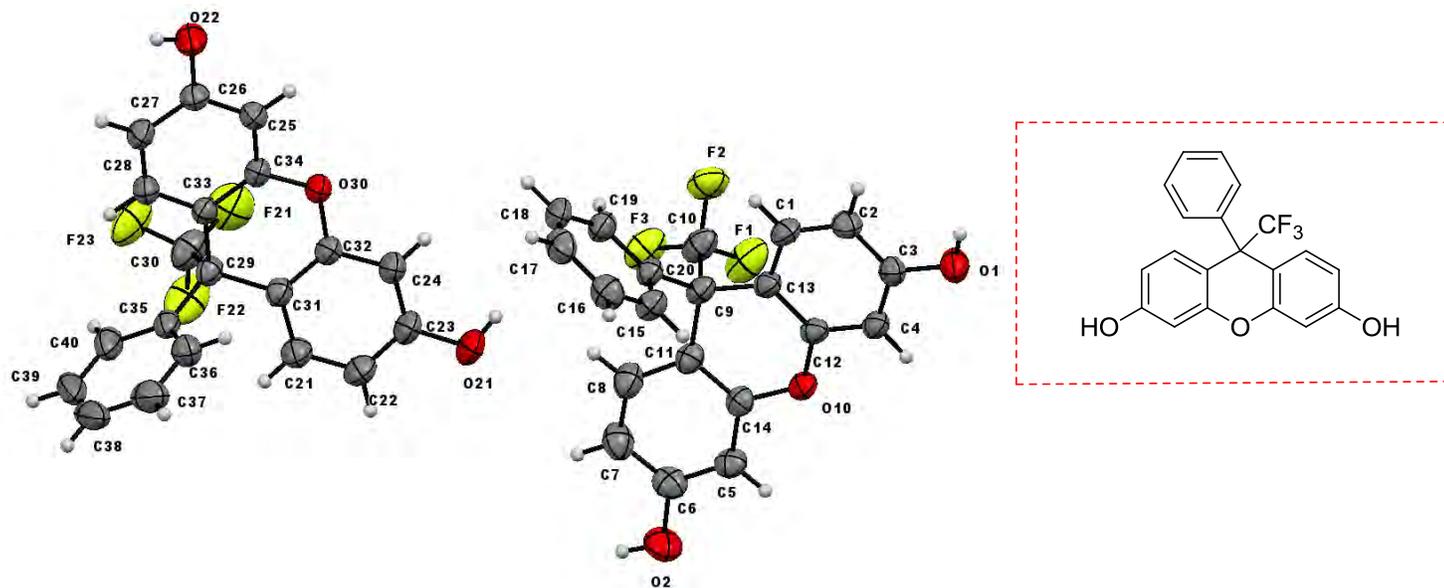


Figura 3.6. Diagrama ORTEP para el monómero **3a** al 50 % de probabilidad.

El diagrama de barras muestra un xanteno que se encuentra en conformación de tipo bote. El ángulo promedio entre los anillos de fenol es 161.8° , mientras que el anillo de fenilo unido a C9 (C29) es casi perpendicular (ángulo promedio 84.94°) al plano medio del 4*H*-pirano (Figura 3.7). Se denominó a esta conformación “*tipo mariposa*”, debido a la similitud de la estructura cristalina con la morfología de una mariposa.

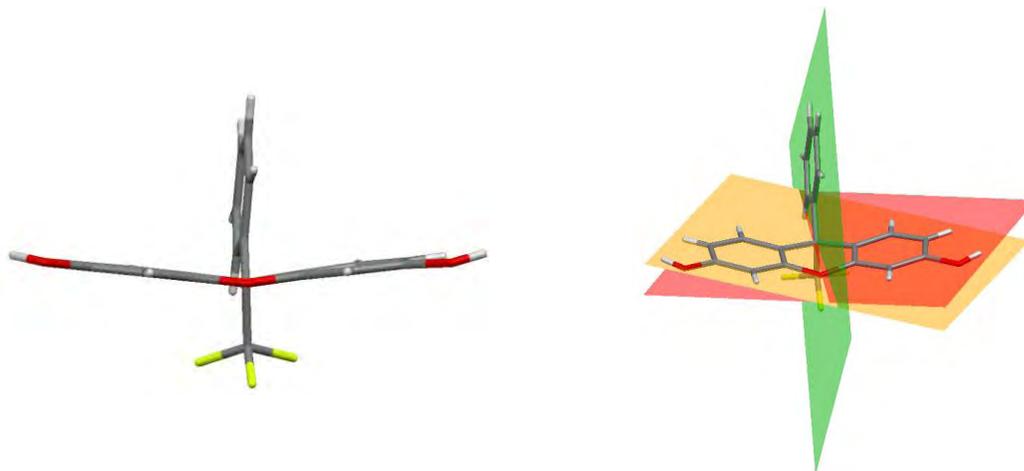


Figura 3.7. Conformación “*tipo mariposa*” del monómero **3a**.

Monómero 3b.

El diagrama ORTEP del monómero **3b** (Figura 3.8), presenta una distorsión en el ángulo de éste con respecto al plano del xanteno, obteniéndose un ángulo promedio de 82.59° con respecto al plano medio del *4H*-pirano; presentando una diferencia de 2.35° en comparación con el monómero **3a**.

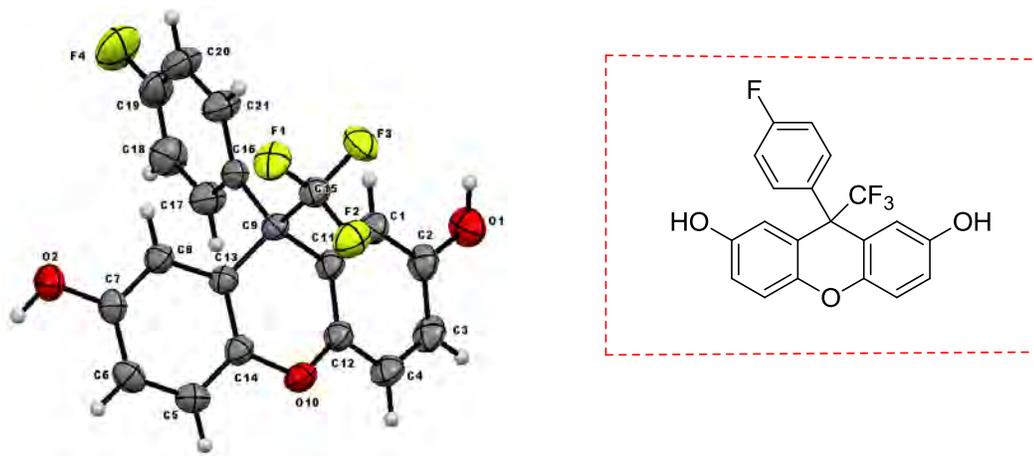


Figura 3.8. Diagrama ORTEP para el monómero **3b** al 50 % de probabilidad.

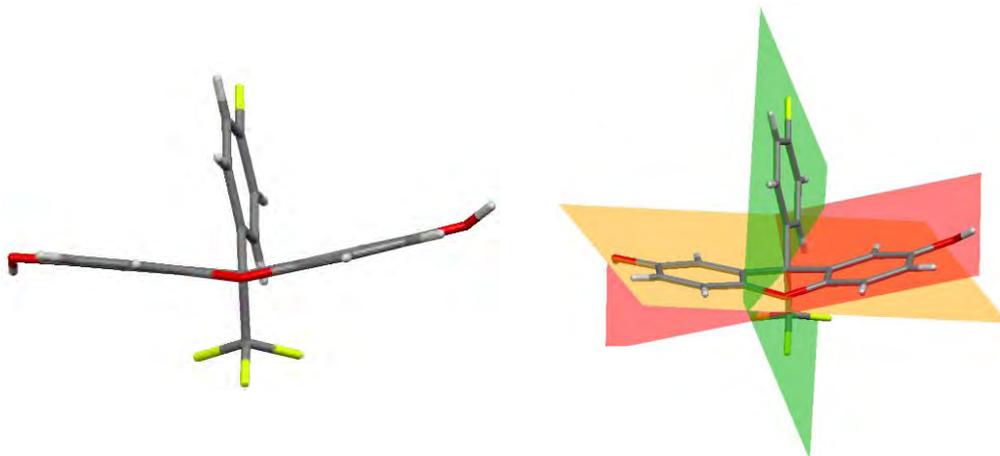


Figura 3.9. Conformación "tipo mariposa" del monómero **3b**.

Monómero 3c.

De forma similar con los monómeros anteriores, la Figura 3.10, muestra el diagrama ORTEP correspondiente al monómero **3c**, en el cual puede observarse la estructura química deseada.

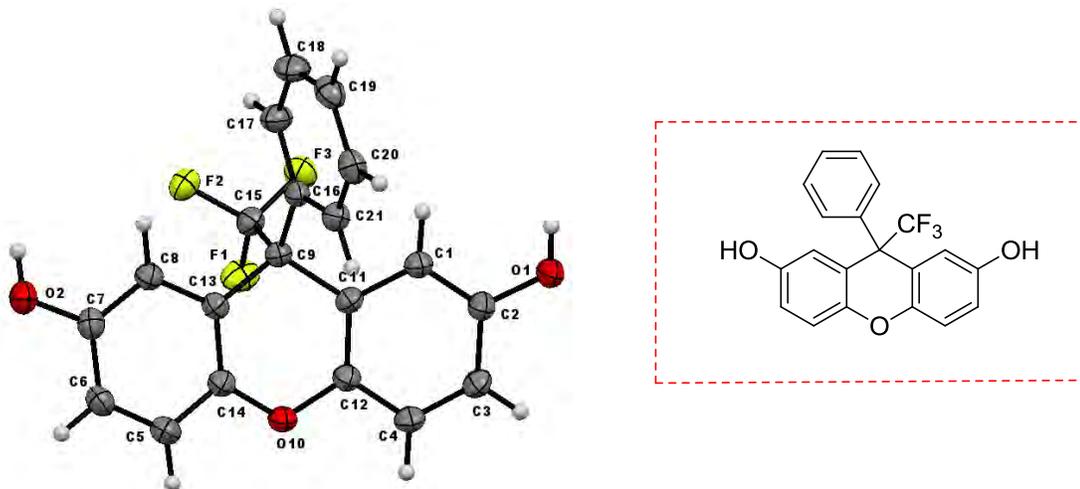


Figura 3.10. Diagrama ORTEP para el monómero **3c** al 50 % de probabilidad.

Con el diagrama de barra encontramos que de igual manera al monómero **3a** y **3b**, presenta una conformación “tipo mariposa”. Sin embargo, el anillo del fenilo unido a C9 del xanteno tiene un ángulo de 83.57° con respecto al plano medio del *4H*-pirano; 1.37° menor al presentado en el monómero **3a** y 0.98° en comparación al monómero **3b** (Figura 3.11).

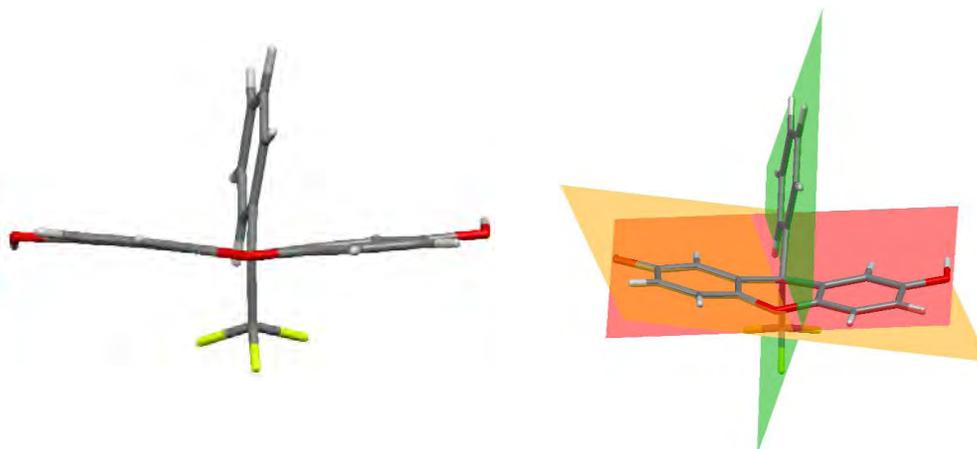


Figura 3.11. Conformación “tipo mariposa” del monómero **3c**.

Monómero 3e

Cuando la estructura del xanteno tiene unido en C4 y C5 un metilo como sustituyente, tal como lo muestra el diagrama ORTEP del monómero **3e** (Figura 3.12), se presenta una distorsión en el ángulo de éste con respecto al plano medio del 4*H*-pirano presentando un ángulo promedio de 77.62°; con una diferencia de 12.38° en comparación con los monómeros análogos descritos anteriormente. Induciendo que la distorsión se debe a interacciones intermoleculares.

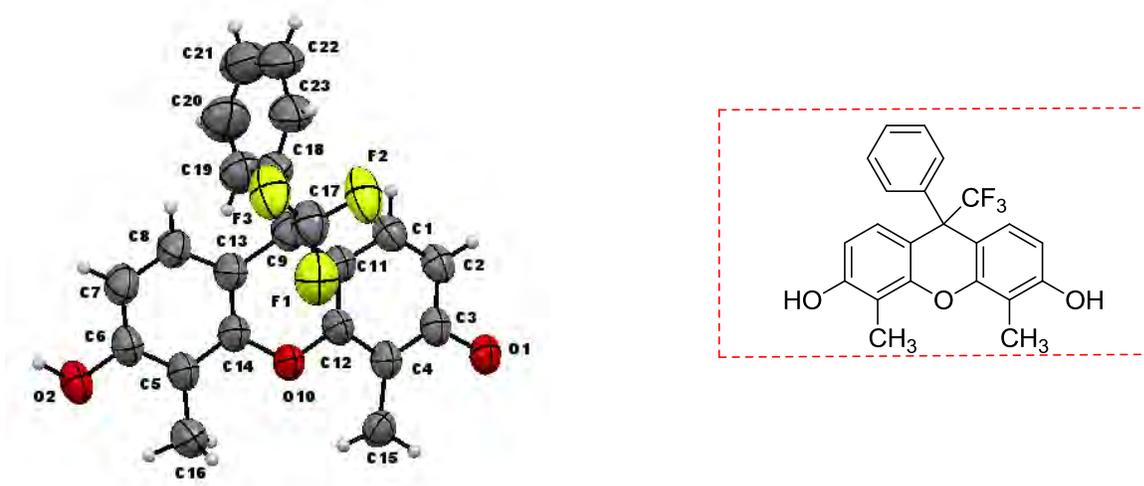


Figura 3.12. Diagrama ORTEP para el dímero del monómero **3e** al 50 % de probabilidad.

Sin embargo, el efecto de los metilos no afecta la conformación del xanteno, ya que continúa siendo bote o bien, como se ha llamado en este trabajo de investigación: “tipo mariposa” (Figura 3.13). El ángulo promedio entre los anillos de fenol es 161.45°.

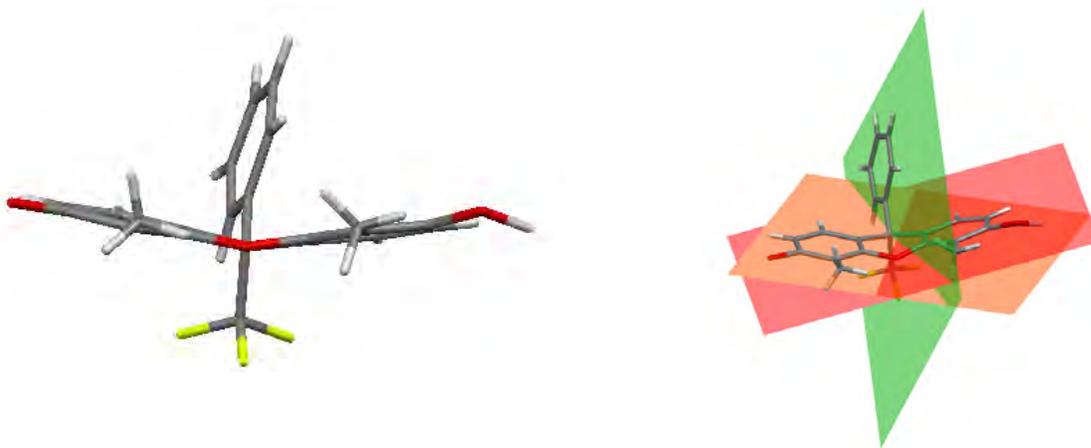


Figura 3.13. Diagrama ORTEP para el dímero del monómero **3e** al 50 % de probabilidad.

Monómero 3f.

La síntesis del monómero **3f** resulto en la formación de una mezcla de monómeros que incluían al monómero, dímero y trímero de éste, de los cuales fue posible separar y cristalizar el dímero. La estructura propuesta para el dímero se puede corroborar con el diagrama ORTEP (Figura 3.14).

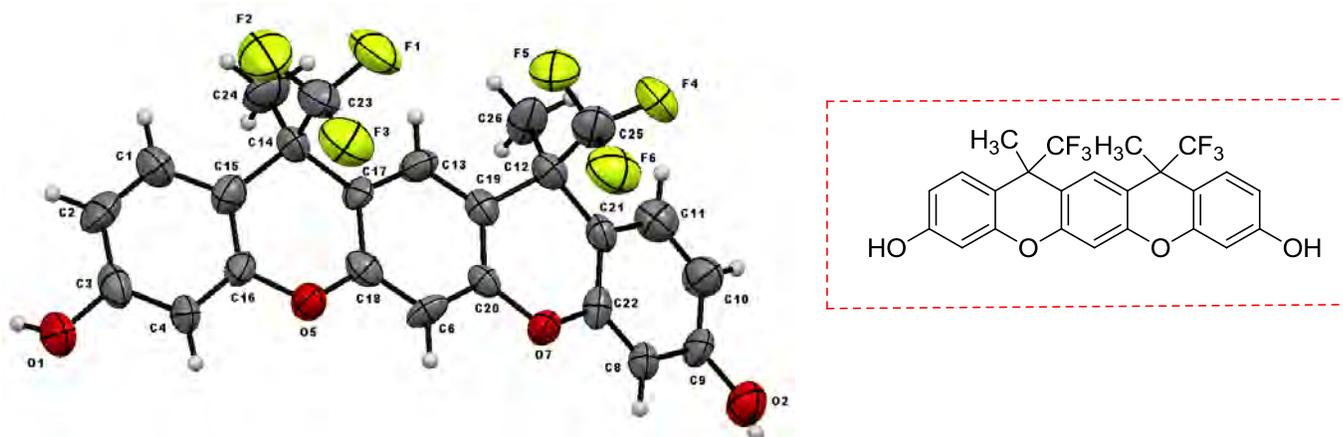


Figura 3.14. Diagrama ORTEP para el dímero del monómero **3f** al 50 % de probabilidad.

El dímero cristalizó con 2 moléculas (Molécula 1: F1 a C20 y Molécula 2: F21 a C40) cristalográficamente independientes y químicamente idénticas con un empaquetamiento molecular visto a lo largo del eje *b*. El análisis del mismo mostró la existencia de contactos C-H...F, debido a las interacciones intermoleculares generan la forma de láminas (una estructura debajo de otra, Figura 3.15).

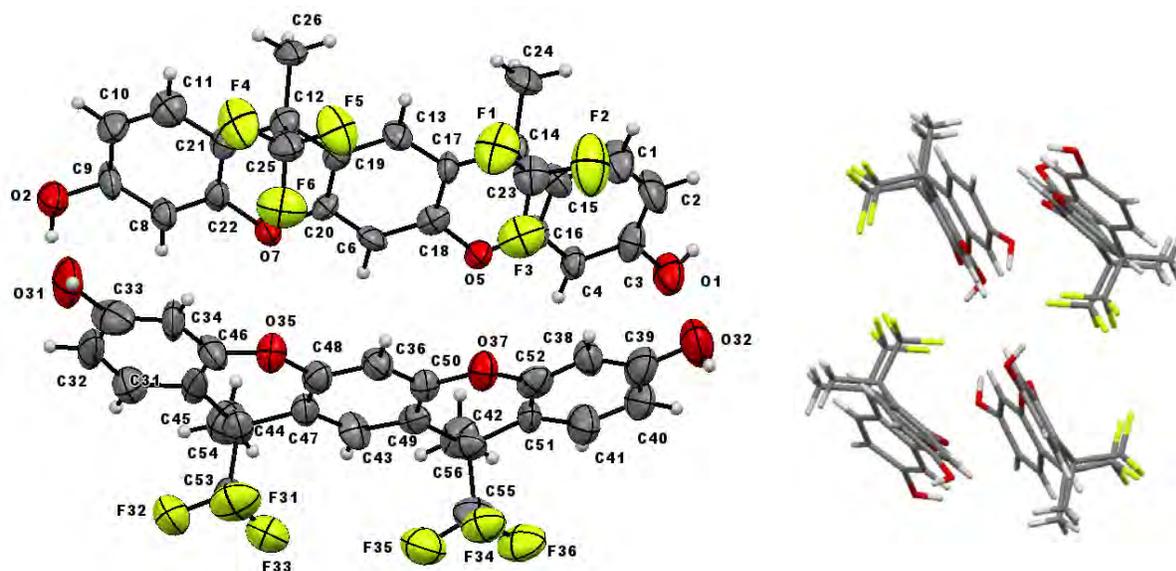


Figura 3.15. Empaquetamiento del monómero **3f** visto desde el eje *b*.

El diagrama de barras muestra un xanteno que se encuentra en conformación de tipo bote. El ángulo promedio entre los anillos de fenol es 165.61° con respecto al fenilo del centro, mientras que el metilo y trifluorometil unidos a C-12 y C-14 (C-42 y C-44) son perpendicular (ángulo promedio 90°) al plano medio del 4*H*-pirano (Figura 3.16). La conformación que presenta se consideró “tipo mariposa extendido”.

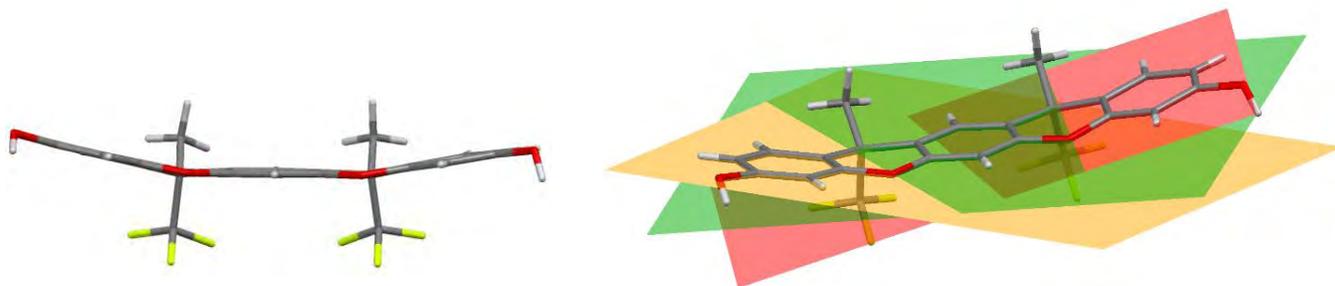


Figura 3.16. Conformación “tipo mariposa” del monómero **3f**.

Monómero **3g**.

La estructura cristalina (diagrama ORTEP, Figura 3.17) del monómero **3g**, de igual manera a las estructuras anteriores correspondió exactamente con la esperada.

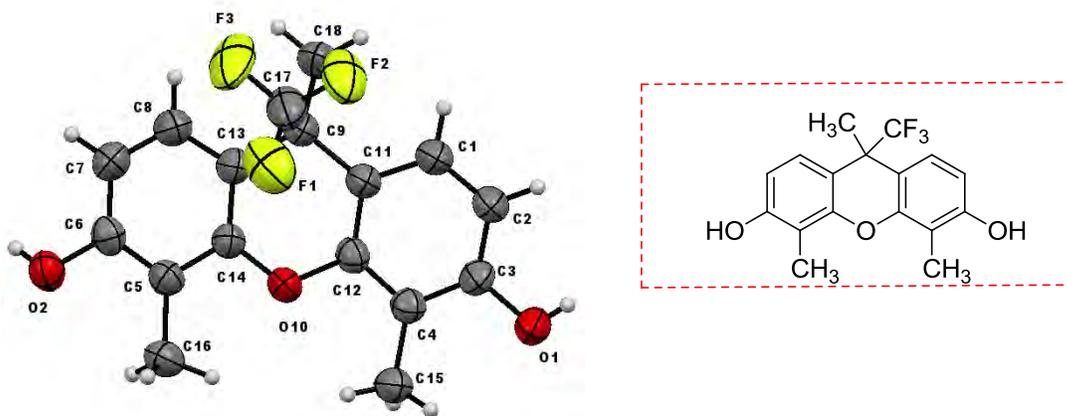


Figura 3.17. Diagrama ORTEP para el monómero **3g** al 50 % de probabilidad.

Se observó que al cambiar el sustituyente del C9 de un sistema aromático (fenil) por un metilo, se obtiene un ángulo perpendicular por parte del metilo con respecto al plano medio del 4*H*-pirano. Del

mismo modo los metilos unidos al xanteno se encuentran en el mismo plano. Sin embargo, se sigue manteniendo la conformación “tipo mariposa”, demostrando que dicha conformación no se encuentra en función del sustituyente (Figura 3.18).

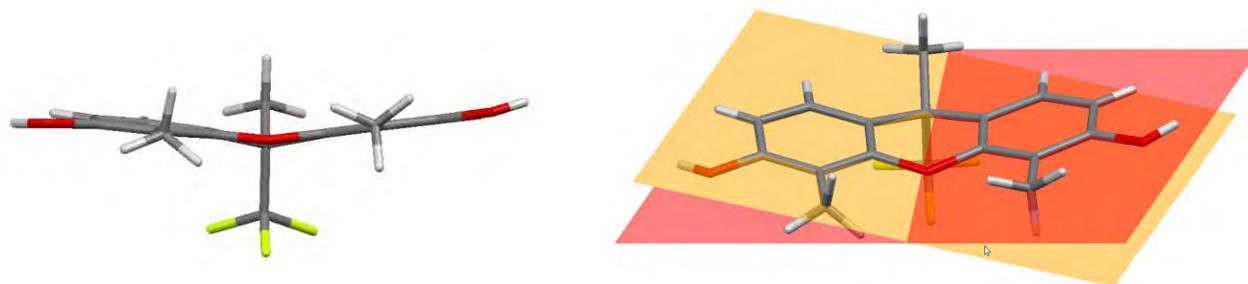


Figura 3.18. Conformación “tipo mariposa” del monómero **3g**.

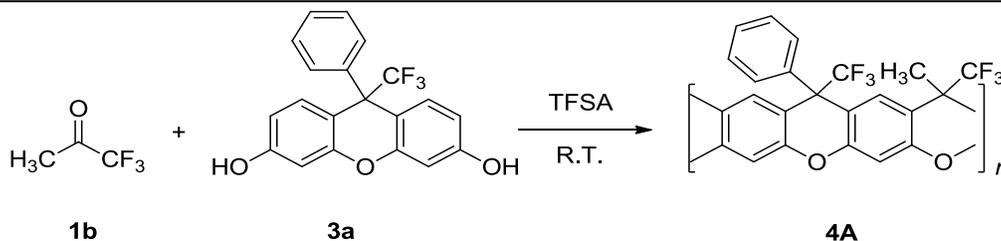
3.3. Síntesis de polímeros escalera con xantenodios como monómeros.

En relación con la primera metodología utilizada para obtener polímeros escalera, continuamos utilizando la polihidroalquilación superácida como ruta sintética. Teniendo en cuenta los bajos resultados de viscosidad obtenidos con dihidroxibencenos como monómeros, estos fueron sustituidos por los xantenodios discutidos anteriormente.

En un inicio se utilizó el monómero **3a** para polimerizar con 1,1,1-trifluoroacetona, con el fin de medir la eficacia de los xantenodios. La estequiometría empleada fue 2:1 (estequiométrica) y con un exceso carbonílico 30-40% (no estequiométrica), y TFSA como catalizador superácido (para más detalles véase capítulo 5, sección 5.6.4).

A continuación, se muestra en la Tabla 3.4 los resultados alcanzados utilizando el monómero **3a** en la síntesis del polímero escalera **4A**.

Tabla 3.4. Resultados experimentales en la síntesis del polímero **4A**.



Ensayo	Co [M]	ST/NST ^b	η_{in}^c	t(h)	M_w/M_n (kDa) ^d	PDI (M_w/M_n)	T _g (°C) ^e	T ^d (°C) ^e	%R ^f
1	0.5	ST ^a	0.08	12	7.22/4.27	1.69	---	---	54
2	0.5	ST ^a	0.14	24	10.51/4.11	2.57	---	---	72
3	0.5	NST	0.62	2	41.52/20.99	1.98	>400	473	93

[a] Oligómero. [b] ST: Policondensación estequiométrica. NST: Policondensación no estequiométrica. [c] 0.2% en NMP a 25°C. [d] Peso Molecular (M_w , M_n) determinado por GPC-MALLS, THF. [e] TGA (con calentamiento de 10°C/min) en atmósfera de nitrógeno. [f] Rendimiento aislado.

Los polímeros obtenidos empleando los xantenodios como monómeros fueron superiores a los alcanzados con dihidroxibencenos. Principalmente en la apariencia, ya que al detener la polimerización en agua se obtuvieron fibras de color blanco, en contraste con las fibras cortas o polvos obtenidos en la primera metodología. Si comparamos los resultados de los ensayos **1** y **2** con **3**, se puede apreciar las ventajas que presenta el efecto “no estequiométrico” en las polimerizaciones; primero, los mayores rendimientos y los menores tiempos de reacción son mejores; segundo, permite obtener polímeros con mejores pesos moleculares, incluso mejores a los registrados para los polímeros escalera con dihidroxibencenos basados en la viscosidad inherente.

En general, los dihidroxibencenos son menos reactivos que los xantenodios en reacciones de polimerización por polihidroalquilación superácida, lo que pudo detener el crecimiento de las redes poliméricas.

Remarcablemente, el polímero obtenido es completamente soluble en acetona, metanol, etanol, diclorometano, cloroformo, THF, DMFA, NMP, DMAAC, THF y piridina. Lo que es más sorprendente es la solubilidad del polímero en acetona y metanol, porque es inusual para polímeros aromáticos. Sin embargo, dicha propiedad favoreció la caracterización del polímero.

3.3.1. Análisis estructural del polímero escalera 4A.

Generalmente, los polímeros que contienen grupos hidroxilo no son solubles en solventes clorados. Sin embargo, la insolubilidad del polímero en solventes clorados (y ausencia de cambios de color en contacto del polímero con hidróxido de sodio y potasio) proponen una completa conversión de los grupos fenol en enlaces éter por la reacción de ciclodeshidratación. Para descartar la presencia de los grupos hidroxilo fue utilizada la espectroscopia infrarroja (Figura 5.19).

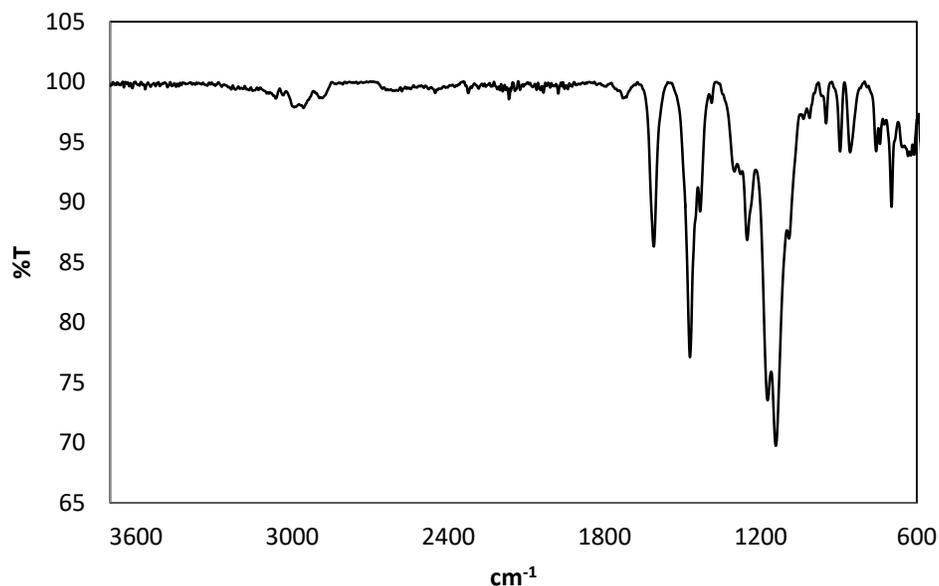


Figura 3.19. Espectro de IR-FT del polímero 4A.

En efecto, en el espectro de IR-FT del polímero 4A no se presentan las bandas correspondientes a grupos hidroxilo ($3400\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$). Las bandas que aparecen en 1607 y 1469 cm^{-1} son asignadas para los dobles enlaces C-C de los anillos aromáticos. Los múltiples picos intensos en 1136 cm^{-1} son atribuidos a las vibraciones de alargamiento correspondientes al enlace éter, C-O-C, estableciendo en primera instancia una completa formación del pirano durante la reacción.

Por otra parte, los patrones en el espectro de RMN ^1H del polímero 4A no se mostraron definidos y resultaron inadecuados para un correcto análisis de la estructura, porque se presentan muchas señales sobrepuestas. Pero las zonas donde aparecían dichos apilamientos permitían sugerir, de manera intuitiva, la presencia de los sustituyentes (Figura 3.20).

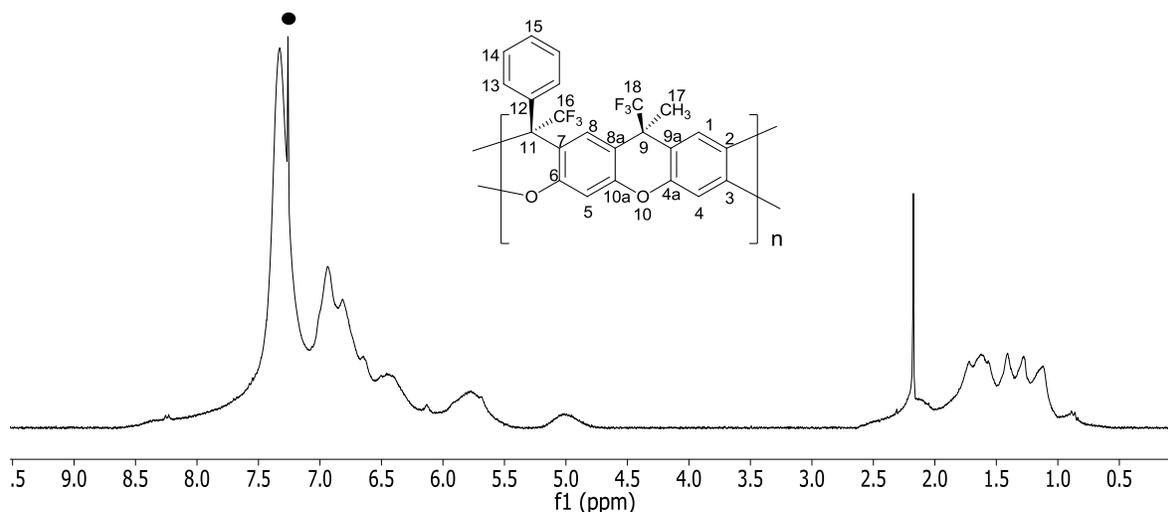


Figura 3.20. Espectro de RMN ^1H del polímero **4A** (300 MHz, $\bullet\text{CDCl}_3$).

Obviamente, la presencia de xantenos completamente fusionados para formar polímeros tipo escalera confiere una estructura no planar y por lo tanto, un crecimiento en 2D. Esto se sabe gracias a la conformación “*tipo mariposa*” de los monómeros demostrada por rayos X de monocristal, lo que produce un espectro de RMN complicado. Además, se propuso que el plegamiento de unidades de xanteno a lo largo de la línea de conexión a través del átomo de oxígeno y el átomo de carbono C-9 de xantenodiol da lugar a la presencia de tacticidad en el polímero (Figura 3.21).

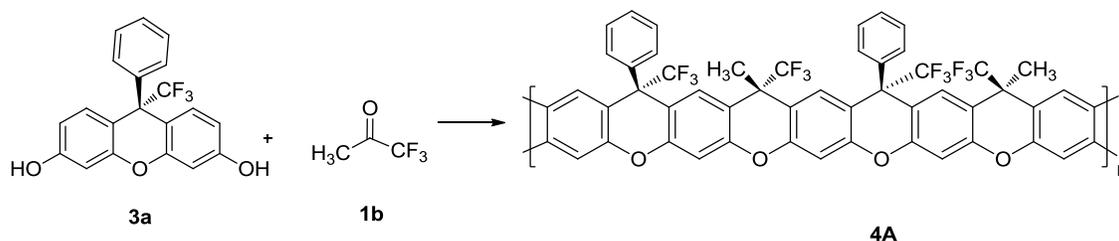
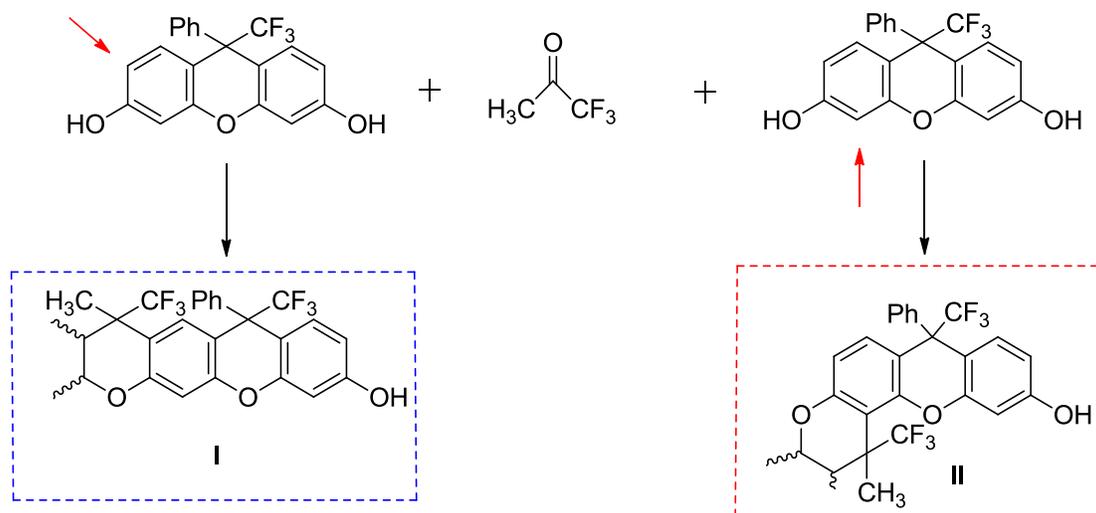


Figura 3.21. Posible tacticidad del polímero **4A**.

Así, mediante el espectro de RMN ^{13}C del polímero **4A** se continuó con la asignación de algunas señales principales de la estructura del polímero. No obstante, la cantidad de señales que presentaba el espectro superaba los carbonos esperados en la molécula^[65], sin embargo, ellas fueron consideradas como una evidencia aceptable de la estructura escalera propuesta.

Todas estas observaciones en los espectros se relacionaron también con la estereo-regioselectividad o ambas rutas de reacción para la formación del polímero, dado que, la reacción entre 1,1,1-trifluoroacetona y el monómero **3a** puede resultar en la formación de 2 diferentes estructuras (Esquema 3.5). Por lo cual existía la posibilidad de estar observando en la RMN dos tipos de polímeros escalera y no solo uno.



Esquema 3.5. Posible formación de isómeros.

Explorando la idea basada en la formación de isómeros durante la reacción, y dado que el isómero I no debe presentar correlaciones, ya que los protones se encuentran en posición *para*, se realizó un experimento COSY, buscando encontrar la presencia del isómero II, dado el acoplamiento que debería de existir entre los protones-aromáticos del esqueleto polimérico (Figura 3.22).

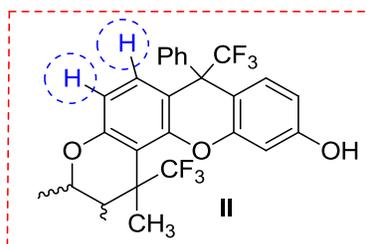


Figura 3.22. Acoplamiento de los hidrógenos-aromáticos del isómero II.

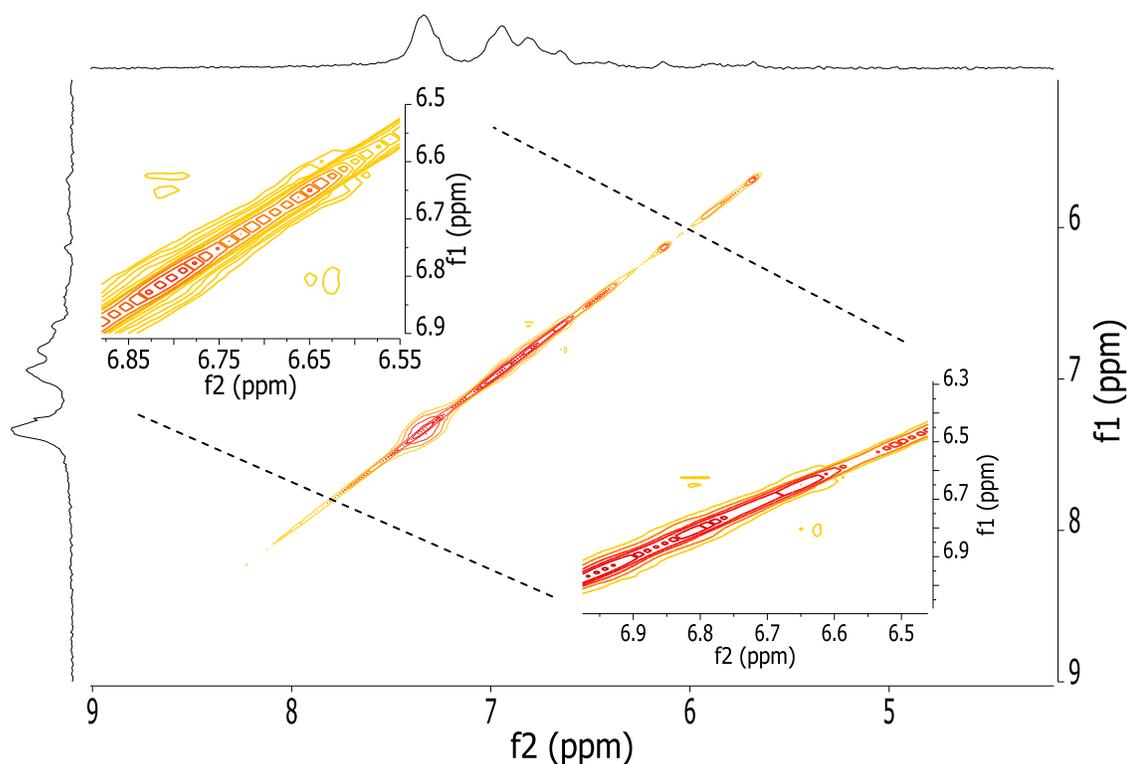


Figura 3.23. Experimento COSY del polímero **4A** (300 Mz, CDCl_3).

Indiscutiblemente se puede observar la correlación H-H en campo alto, con un desplazamiento de 6.8 y 6.62 ppm por acoplamiento *orto* entre los protones aromáticos. Confirmando la presencia de isómeros en el polímero escalera sintetizado.

3.3.2. Crecimiento 3D del polímero 4A.

Para fortalecer el origen de isómeros que generan las señales múltiples en los espectros de RMN del polímero escalera **4A** se recurrió a cálculos teóricos y para ello se buscó la ayuda del Dr. Serguei Fomine, quien calculó diferentes estereoisómeros de los oligómeros posibles que pudieran existir en la reacción.

Se encontró la probabilidad de 4 posibles maneras de crecimiento por parte de los oligómeros (para conocer más detalles del método usado véase referencia **65**), las cuales se pueden observar en la Figura 3.24.

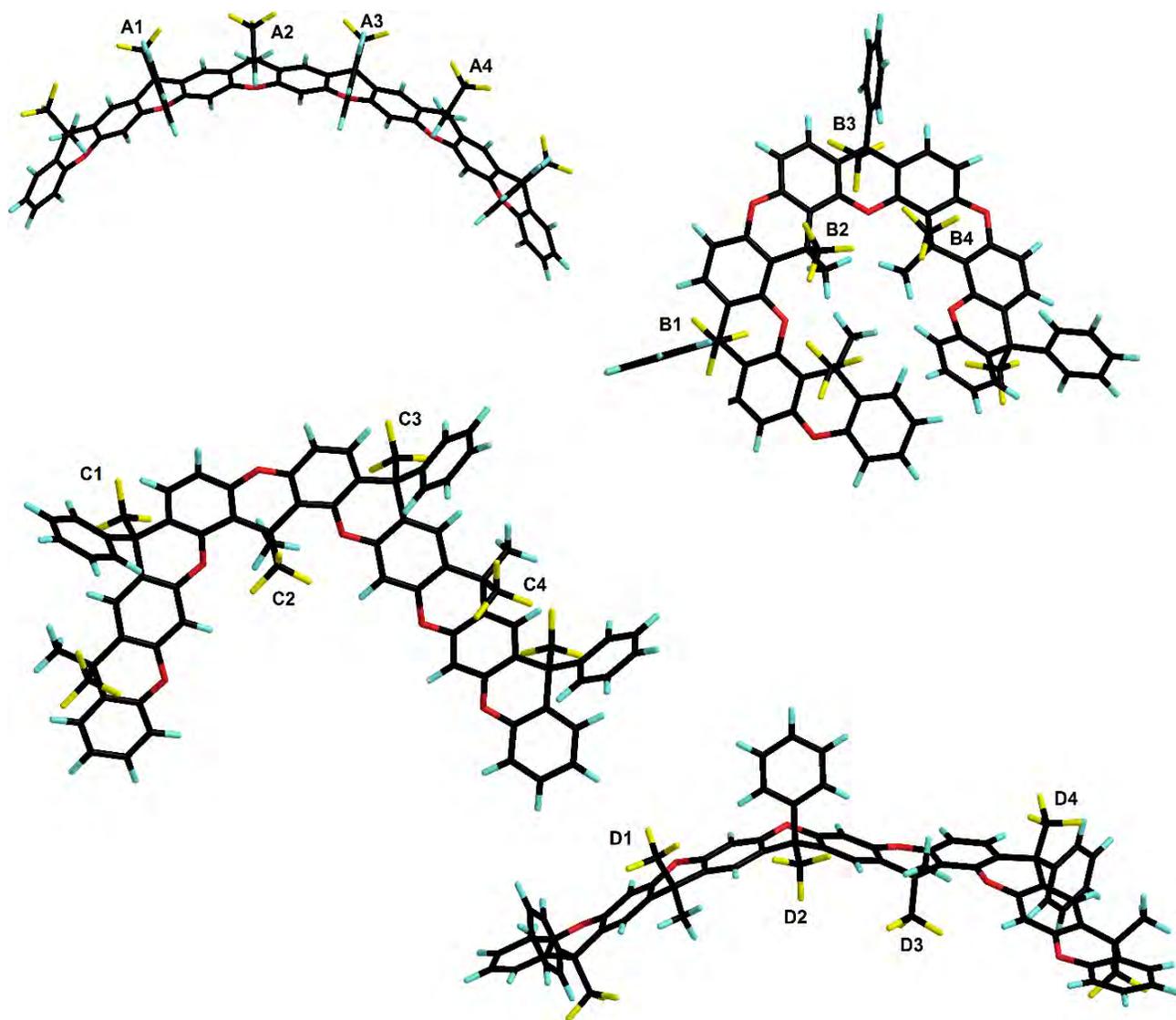


Figura 3.24. Estructuras optimizadas de los conforméros de energía mas baja de oligómeros estudiados.

Partiendo de las consideraciones anteriores, se asume que la cadena del polímero contiene diferentes fragmentos, derivados de la estructura I y II, que producen múltiples grupos de trifluorometilo no equivalentes y por ello las múltiples señales en los espectros de RMN. Por lo cual, se realizó la simulación del espectro de RMN ^{19}F y comparó con el experimental (Figura 3.25).

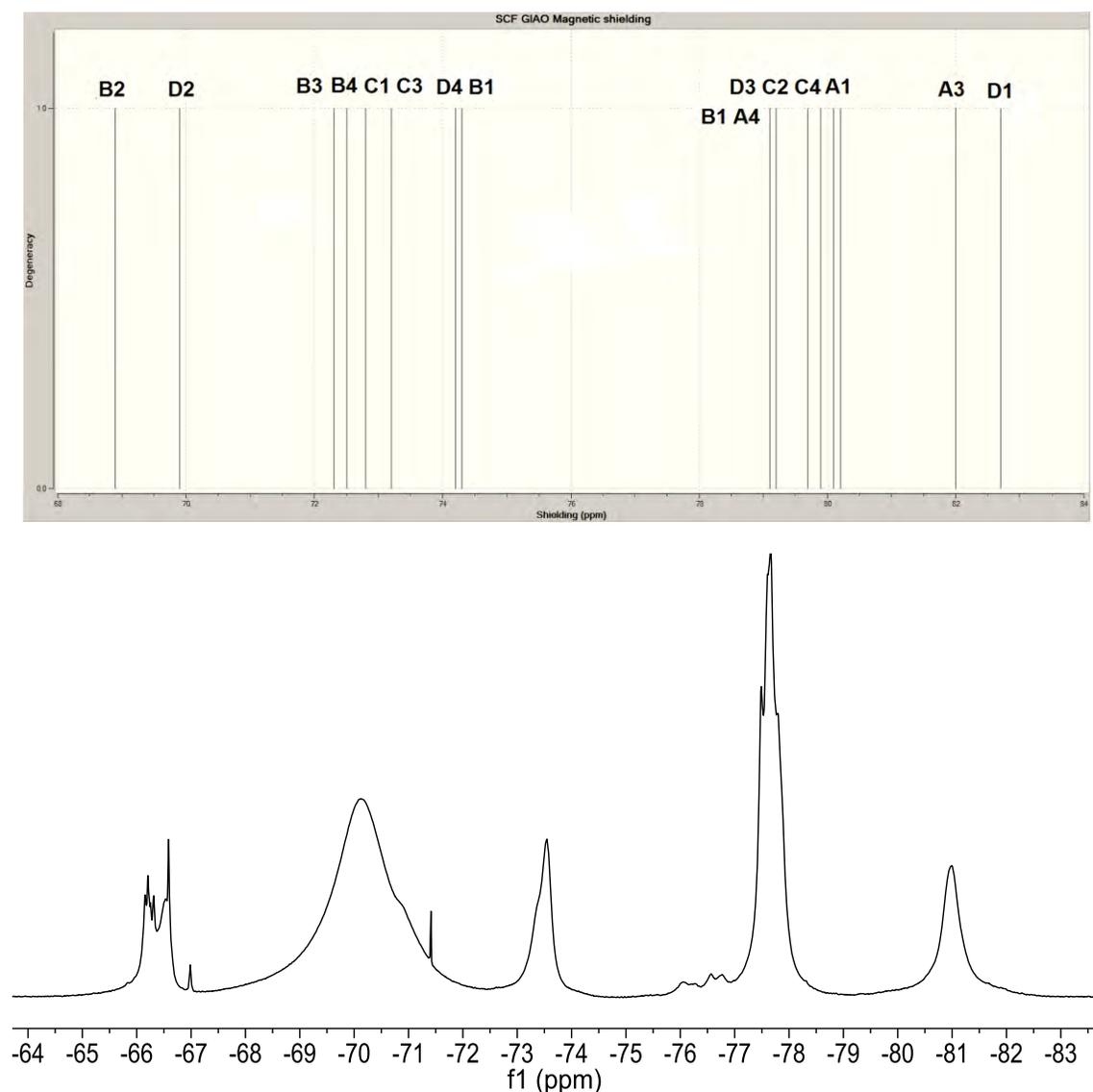
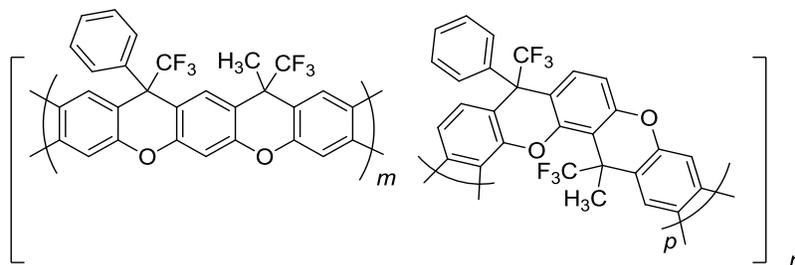


Figura 3.25. Espectro de RMN ^{19}F del polímero **4A**: simulado (arriba) y experimental (300 Mz, CDCl_3 , abajo).

Se pueden apreciar dos importantes similitudes entre el espectro experimental y simulado. El primero, es el desplazamiento de las señales, siendo alrededor de 4 ppm de diferencia entre señales; la segunda, es la posición de las señales en campos bajos y altos, con una diferencia alrededor de 2 ppm comparando ambos espectros, respectivamente. Sin embargo, las señales del espectro calculado teóricamente son agrupadas similarmente con las 5 señales del espectro experimental.

Nosotros observamos que la tarea de la caracterización de polímeros escalera generalmente puede ser aún más difícil que la síntesis misma. Así las múltiples señales en la RMN del polímero pueden ser explicadas asumiendo la regioselectividad de la reacción para la formación del polímero. Por lo tanto, la

estructura química del polímero **4A** puede ser representada por las siguientes subestructuras (Esquema 3.6).



Esquema 3.6. Estructura química del polímero **4A** ($m \approx p$).

Es importante mencionar que el crecimiento de la “columna vertebral” del polímero escalera formada por anillos fusionados no ocurre en 1 o 2 dimensiones debido a los fragmentos de regioisómeros. Sin embargo, la incorporación aleatoria de los regioisómeros en la cadena del polímero crea una estructura rígida tipo escalera en 3 dimensiones (Figura 3.26).

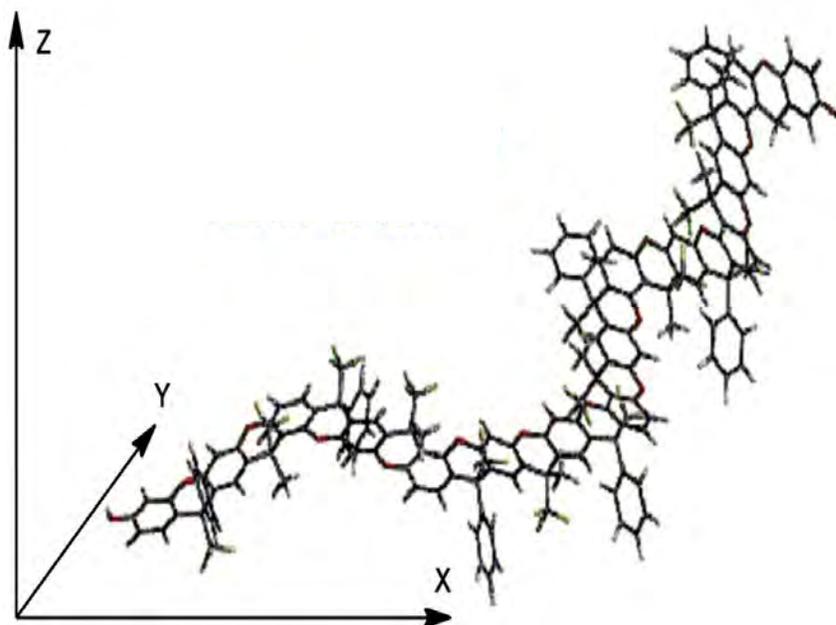


Figura 3.26. Crecimiento de la cadena en 3D.

En consecuencia, la estructura de estos polímeros generó un interés particular para experimentos en adsorción y permeación de gases. Tal como se mostrará en capítulos posteriores.

Resuelto el problema del crecimiento del polímero escalera, el siguiente paso fue controlar la regioselectividad en la estructura del polímero. Para ello, inicialmente decidimos conocer el efecto que puede tener un cambio en las condiciones de reacción, tal como disolvente y temperatura.

3.3.3. Efecto del disolvente y temperatura en el crecimiento del polímero escalera.

La síntesis del polímero **4A** se realizó nuevamente, pero ahora en diferentes disolventes, además de diclorometano: cloroformo, tetracloroetano, nitrobenceno y 1,2,3-tricloropropano. Se obtuvieron los espectros de RMN ^{19}F (Figura 3.27) correspondientes, debido a la importancia que tiene la presencia de los flúor en la determinación de los isómeros del polímero.

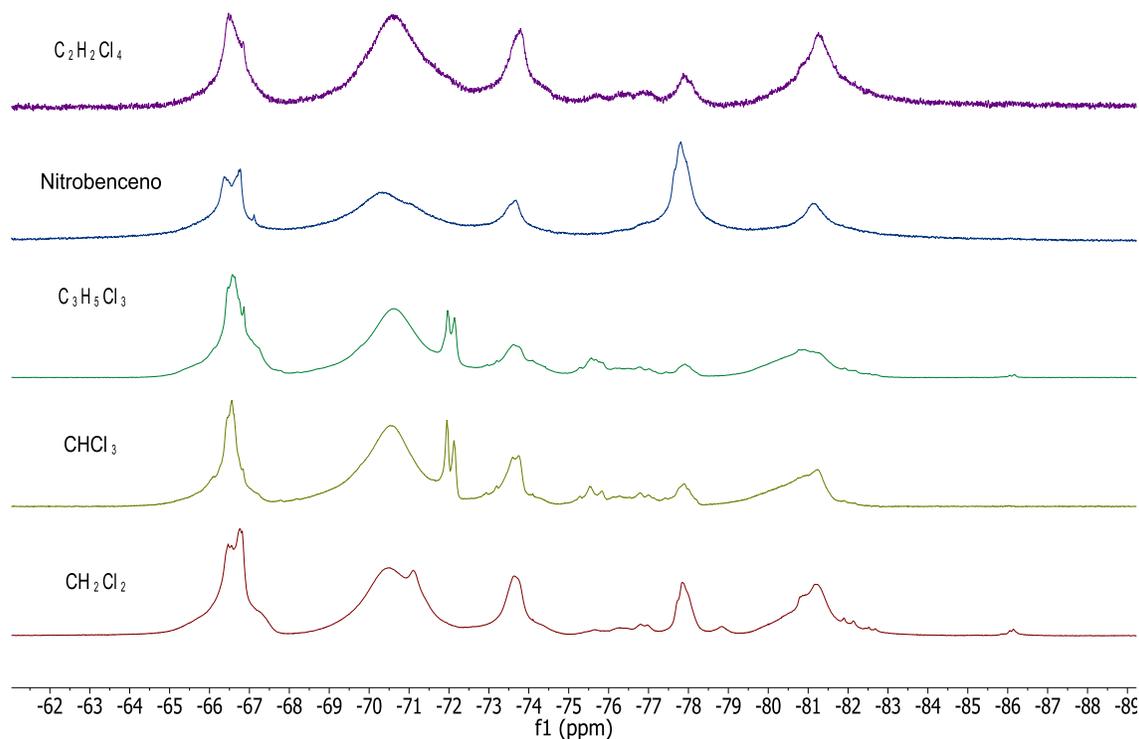


Figura 3.27. RMN ^{19}F de la síntesis del polímero **4A** en diferente disolvente (300 MHz, CDCl_3).

Los efectos del disolvente no mostraron cambios significativos en la estereoquímica del polímero, ya que las señales se muestran similares en los espectros. No obstante, es posible notar que el polímero sintetizado en nitrobenceno presenta una mejor definición, así como un menor número de señales en comparación del resto de disolventes.

Como la reacción en nitrobenceno demostró tener mejores resultados, se realizó nuevamente la reacción ahora en diferentes temperaturas: 5°, 25° y 35°C, obteniéndose los espectros de RMN ^{19}F correspondientes (Figura 3.28).

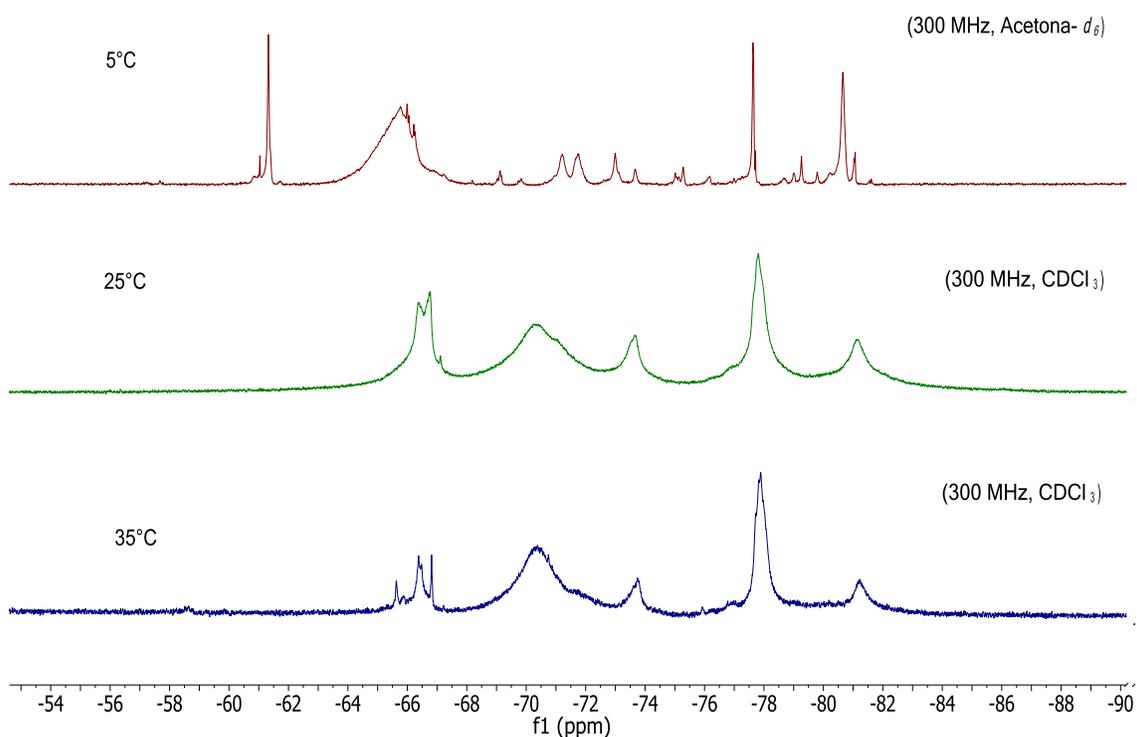


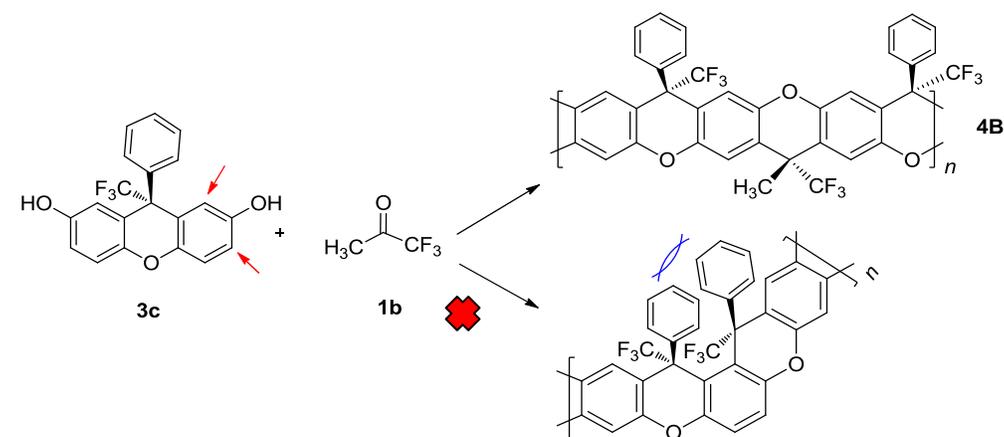
Figura 3.28. Espectros de RMN ^{19}F de la síntesis del polímero **4A** a diferente temperatura.

Notablemente podemos observar la diferencia cuando la reacción se mantiene a 5°C contra 25°C y 35°C, donde a bajas temperaturas tenemos un aumento de señales en el espectro que muestran la presencia de oligómeros con cadena abierta (presencia de grupos OH), que son insolubles en CDCl_3 y por ello se realizó la RMN ^{19}F en acetona- d_6 . Indicando que la reacción no se encuentra favorecida a esa temperatura.

Mientras que la reacción a 35°C, no muestra un cambio significativo en comparación con la reacción efectuada a 25°C, salvo una mejor definición de la señal a frecuencias altas. Por lo tanto, concluimos que la regioquímica de la reacción no puede ser controlada mediante condiciones de reacción tales como: temperatura y disolvente, si bien podemos establecer un mejor arreglo por parte de los isómeros en nitrobenceno, no podemos obtener la existencia de uno sobre el otro.

3.3.4. Efecto del sustituyente en el crecimiento del polímero escalera.

En efecto, se abrió la posibilidad de manipular la regioselectividad de la reacción para obtener polímeros donde exclusivamente existiera la estructura I o II con sólo modificar los reactivos. Para ello, se sintetizó el monómero **3c**. Ya que al igual que el monómero **3a** tiene 2 posibilidades para la formación del pirano, sin embargo, el efecto estérico juega un papel importante en la reacción con **3c**, lo que se esperaba favoreciera que el polímero escalera fuera constituido solamente por el isómero I (Esquema 3.7). Para comprobar lo que teóricamente se esperaba, se realizó la síntesis del polímero **4B** mediante la reacción del monómero **3c** con 1,1,1-trifluoroacetona (Tabla 3.5).



Esquema 3.7. Polímeros escalera posibles con el monómero **3c**.

Tabla 3.5. Resultados experimentales de la síntesis del polímero escalera **4B**.

Ensayo	Co [M]	ST/NST ^b	Disolvente (mL)	TFSA (mL)	TFSA		t(h)	η_{in}^c	T _g (°C) ^d	T ^d (°C) ^d	%R ^e
					(mol)/cetona	(mol)					
1	0.5	NST ^a (30%)	CHCl ₃ (1.5)	3.5	8.3235		3 días	0.25	---	---	79.9
2	0.5	NST ^a (30%)	C ₃ H ₅ Cl ₃ (2.5)	2.5	8.0857		3 días	0.23	---	----	58.76
3	0.5	NST (40%)	CHCl ₃ (1.5)	3.5	8.7777		3 días	0.45	>400	334.05	98.2

[a] Oligómero. [b] ST: Policondensación estequiométrica. NST: Policondensación no estequiométrica. [c] 0.2% en NMP a 25°C. [d] TGA (con calentamiento de 10°C/min) en atmósfera de nitrógeno. [e] Rendimiento aislado.

En el espectro de RMN ^1H del polímero **4B** (Figura 3.29) encontramos las señales menos apiladas y más definidas en comparación al espectro del polímero **4A**, indicando, en primera instancia, la modificación estructural del polímero.

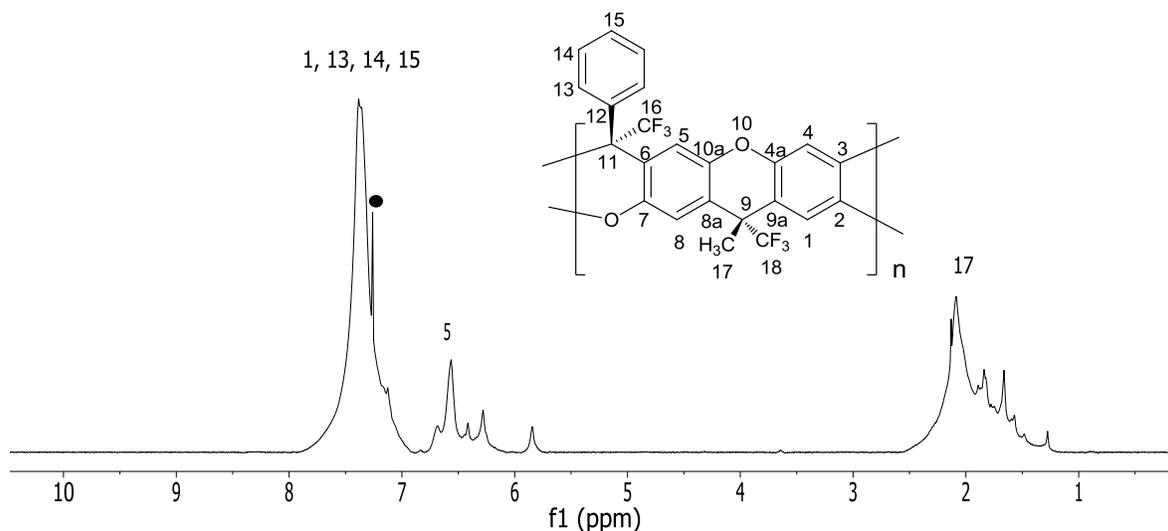


Figura 3.29. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, $\bullet\text{CDCl}_3$).

El espectro de RMN ^{13}C (Figura 3.30) permitió asignar las señales y asociarlas de mejor manera a la estructura propuesta para el polímero **4B**, ya que las señales del espectro no superan las esperadas para el polímero.

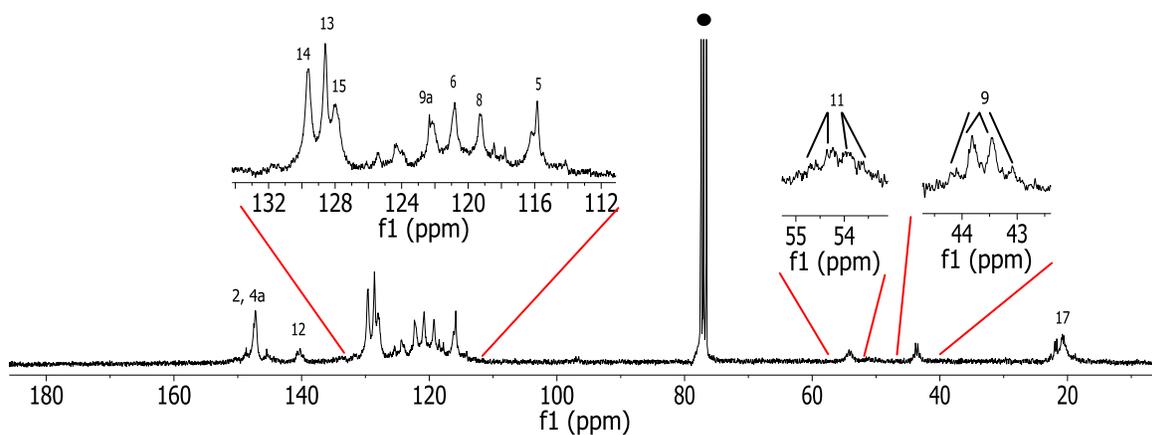


Figura 3.30. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, $\bullet\text{CDCl}_3$).

Particularmente nos encontramos interesados en el espectro de RMN ^{19}F , que es fundamental para la asignación del crecimiento del polímero, indicando si el polímero **4B** había seguido un comportamiento distinto a **4A**, en el cual solamente se obtuviera un solo isómero, esperando encontrar solamente 2 señales en el espectro, tal y como se esperó al comienzo de esta investigación (Figura 3.31).

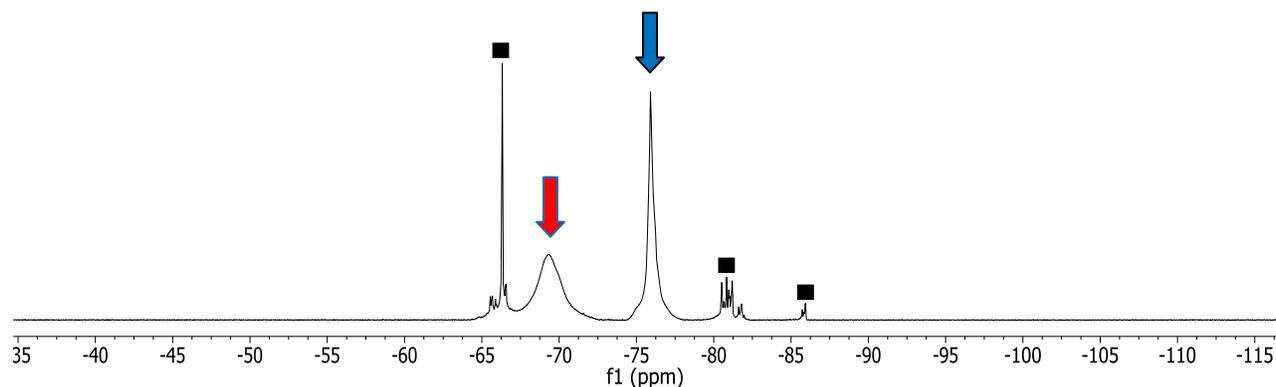


Figura 3.31. Espectro de RMN ^{19}F del polímero **4B** (300 MHz, CDCl_3 , ■ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ unido al polímero).

Efectivamente, encontramos solamente las dos señales esperadas, lo que significa que logramos controlar la selección de los isómeros al modificar la posición de los grupos hidroxilo en el monómero. También se observan señales adicionales que corresponden a grupos terminales del polímero y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ unido a él, con base en lo delgadas y definidas de las señales.

Por otra parte, interesados en aumentar la familia con respecto a los polímeros escalera, utilizamos isatina como grupo carbonilo para reaccionar con el monómero **3a** (polímero **4C**), porque se pensó que al aumentar el tamaño del sustituyente sobre la estructura tipo escalera, el volumen libre entre cadenas poliméricas aumentaría y en consecuencia, su capacidad de absorber gases sería mejor, esto con base en la teoría sobre estructuras rígidas de ser buenos candidatos para pruebas de adsorción y permeación de gases.

Sin embargo, la síntesis de este polímero no fue sencilla, dada la nula solubilidad de isatina en disolventes clorados, por lo tanto, fue necesario adicionar nitrobenceno (2 mL) en la mezcla para permitir la reacción, ya que, si no se utilizaba, se obtienen los reactivos iniciales. Más tarde, el reto fue la limpieza del polímero **4C**, porque el nitrobenceno fue muy complicado de eliminar del material y para ello fue necesario utilizar una solución caliente (85°) de KOH para eliminar las trazas de nitrobenceno y a su vez, el utilizar bases y que éstas no afectaran al polímero era indicativo de una estructura tipo escalera completa.

Con el análisis por RMN ^1H encontramos un espectro más claro en comparación de los anteriores espectros mostrados (Figura 3.32), donde fue posible observar que en campo alto existían diferentes señales que correspondían al protón de isatina indicando la presencia de tacticidad en el polímero.

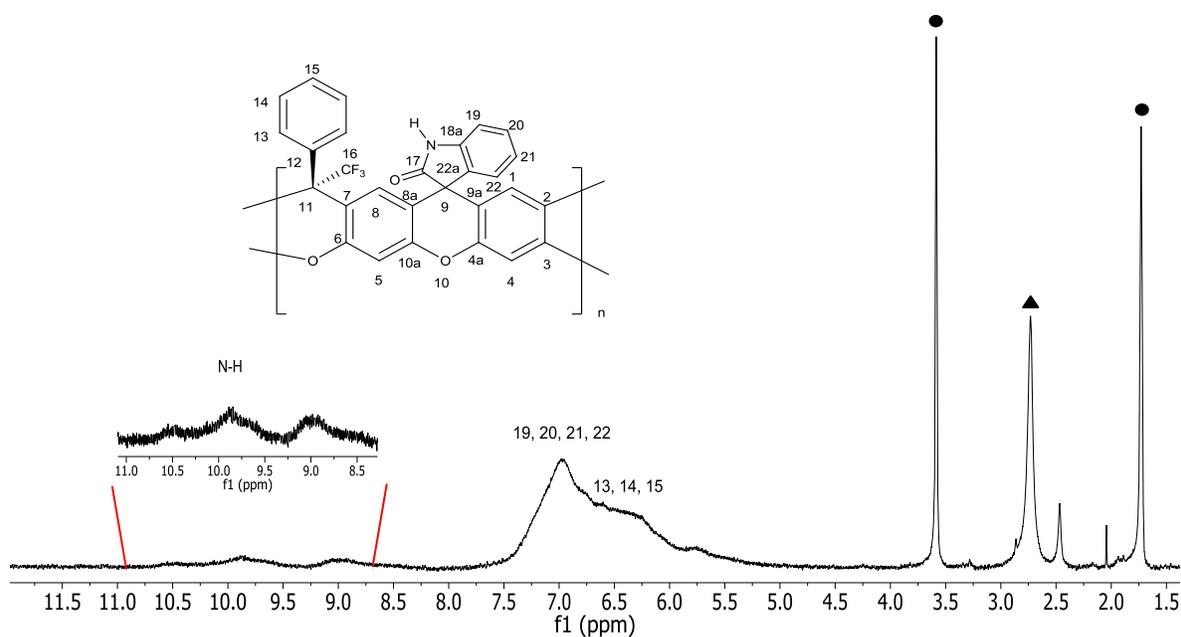


Figura 3.32. Espectro de RMN ¹H del polímero 4C (300 MHz, ● THF-*d*₈, ▲ H₂O).

Naturalmente se esperaba la presencia de los dos isómeros (I y II), pero al realizar RMN ¹⁹F, encontramos que no se obtiene una mezcla de isómeros, sino que el espectro (Figura 3.33) muestra una sola señal indicando que se favorece la forma de un isómero.

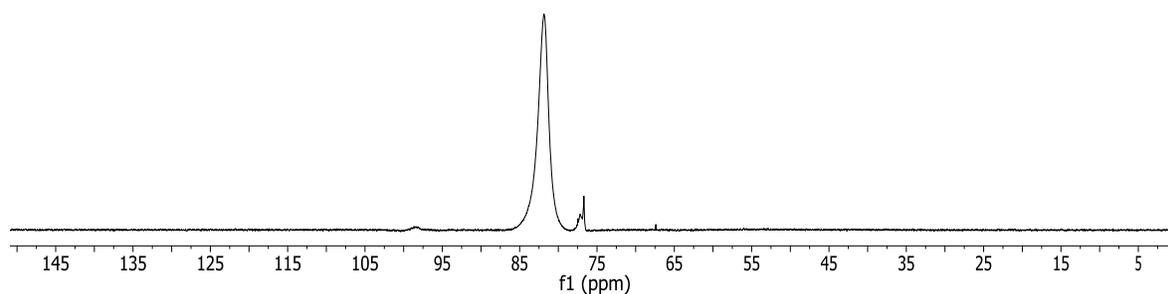


Figura 3.33. Espectro de RMN ¹⁹F del polímero 4C (300 MHz, THF-*d*₈).

Visto que existía uno de los isómeros en el polímero 4C, se sume que se trata del isómero I, porque el espectro señala la presencia de un solo grupo de trifluorometil y además el comportamiento lineal brindaría esta equivalencia en comparación con el isómero II, en el cual parece adoptar una forma de espiral conforme pueda ir creciendo el polímero escalera.

Para justificar la hipótesis creada con el espectro de RMN ^{19}F , se propuso realizar un experimento COSY (Figura 3.34), donde no debería observarse el acoplamiento *orto* de los hidrógenos-aromáticos del isómero II en desplazamientos de 6.5-7 ppm.

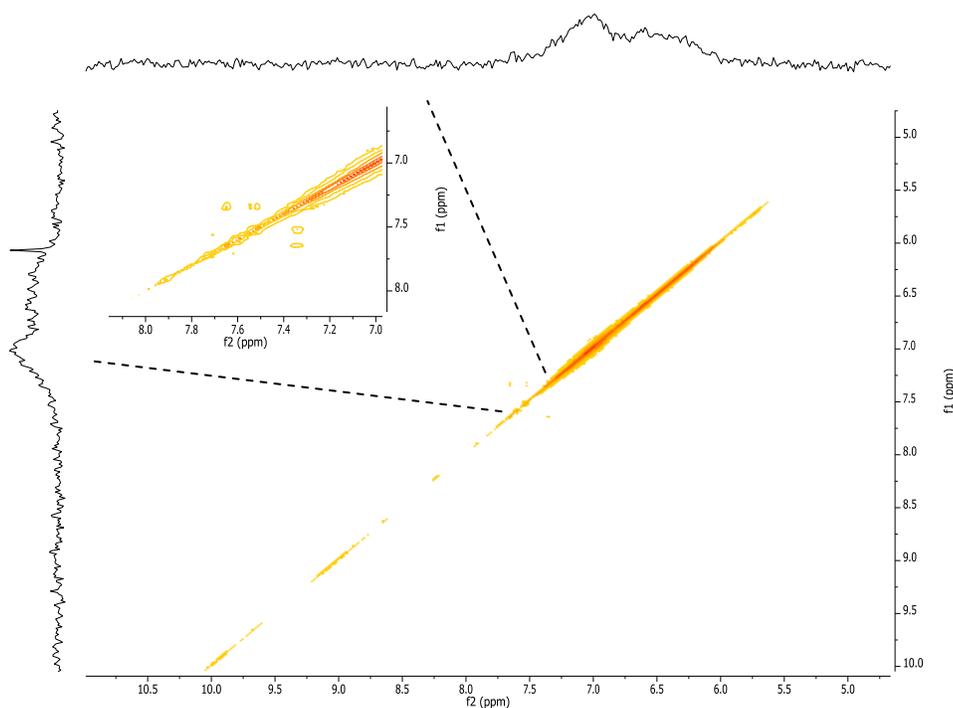
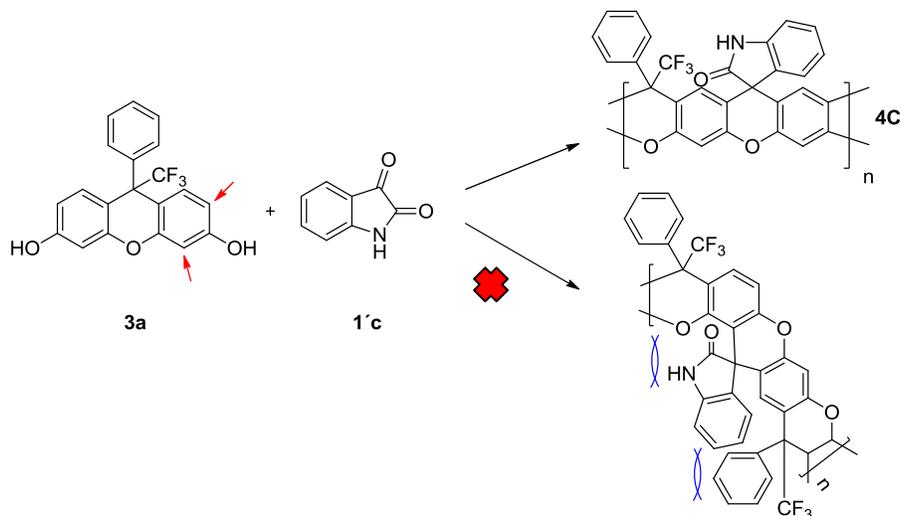


Figura 3.34. Experimento COSY del polímero **4C** (300 MHz, THF- d_8).

Efectivamente no se observan acoplamientos que muestren la presencia del isómero II en desplazamientos cercanos a 6.8-7 ppm y el acoplamiento que se observa corresponde a las señales del anillo aromático de la isatina que aparece en el intervalo de 7.3-7.8 ppm, permitiendo afirmar que solamente existe la presencia del isómero I y también, nos permite establecer la obtención de un material libre de nitrobeneno.

Así mismo, nos permite inferir que al modificar el tamaño del sustituyente en el carbonilo también es posible restringir los regioisómeros en la estructura del polímero (Esquema 3.8). Adicionalmente, se realizaron los experimentos con *N*-metilisatina y *N*-fenilisatina, obteniéndose los mismos resultados.

Resultados experimentales de la síntesis de la síntesis del polímero escalera **4C** se muestran en la Tabla 3.6.



Esquema 3.8. Polímeros escalera posibles con isatina.

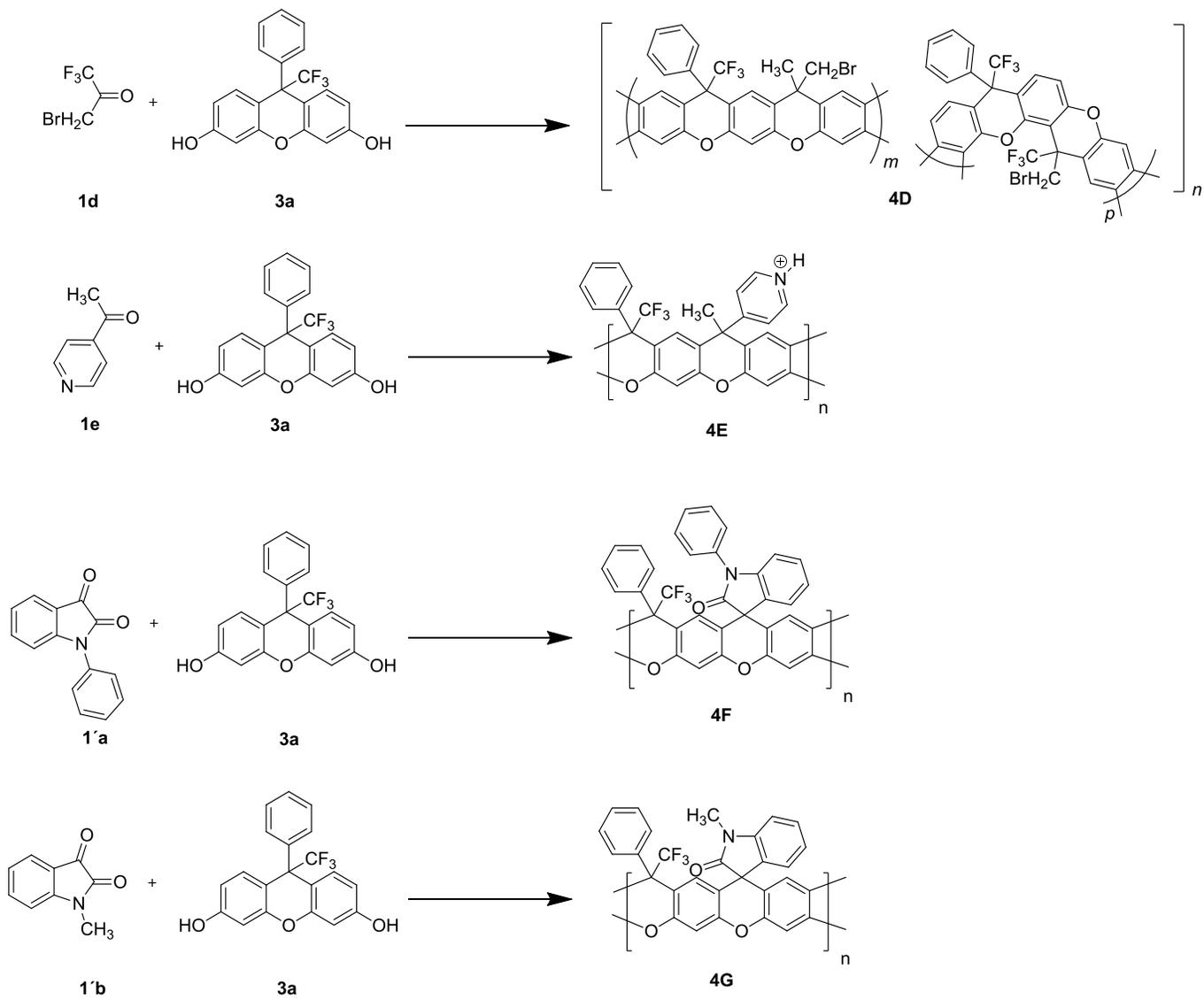
Tabla 3.6. Resultados experimentales de la síntesis del polímero escalera **4C**.

Ensayo	Co [M]	ST/NST ^a	Disolvente (mL)	TFSA (mL)	TFSA		t(h)	η_{in}^b	T _g (°C) ^c	T ^d (°C) ^c	%R ^d
					(mol)/cetona	(mol)					
1	0.3	ST	CH ₂ Cl ₂ /PhNO ₂ (1/1)	2	3.73		20 min	----	---	---	99
2	0.3	ST	PhNO ₂ (3.5)	0.5	3.73		30 min	----	---	----	99
3	0.3	ST	CH ₂ Cl ₂ /PhNO ₂ (2/1.5)	0.5	4.7		30 min	1.78	>400	365.91	67.8

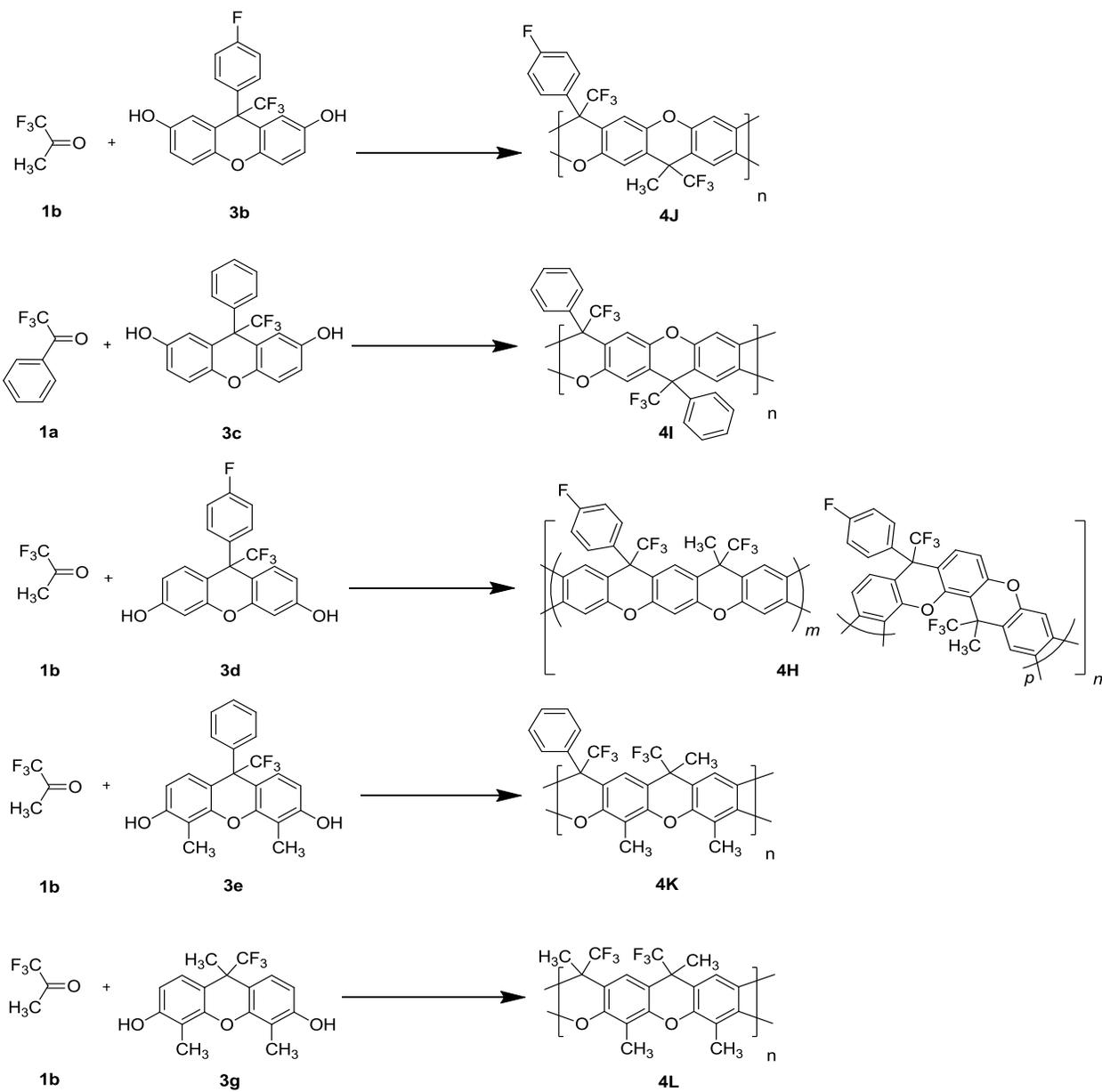
[a] ST: Policondensación estequiométrica. NST: Policondensación no estequiométrica. [b] 0.2% en NMP a 25°C. [c] TGA (con calentamiento de 10°C/min) en atmósfera de nitrógeno. [d] Rendimiento aislado.

En cuanto se propuso el crecimiento del polímero **3C** y las maneras efectivas de manipular el crecimiento de un isómero sobre otro, optamos por continuar con la síntesis de variadas estructuras escalera, todas ellas conteniendo anillos fusionados por unidades xanteno para conformar la arquitectura escalera. Dentro del análisis estructural no se presentaron anomalías que no hayan sido ya expuestas en los apartados anteriores.

En el Esquema 3.9 y 3.10 se muestran los diferentes polímeros sintetizados y en la Tabla 3.7 sus respectivos resultados experimentales.



Esquema 3.9. Polímeros escalera sintetizados (primera serie).



Esquema 3.10. Polímeros escalera sintetizados (segunda serie).

Tabla 3.7. Resultados experimentales de los polímeros escalera sintetizados.

Polímero	ST/NST ^a	Disolvente (mL)	TFSA (mL)	t(h)	η_{in}^b	T _g (°C) ^c	T ^d (°C) ^c	%R ^d
4D	NST (30%)	PhNO ₂ (2)	2	30 min	0.45	>400	346.55	77
4E	NST (40%)	CH ₂ Cl ₂ (1)	2.5	24 h	0.5	>400	388.61	96
4F	ST	CH ₂ Cl ₂ / PhNO ₂ (1.5/2)	0.5	30 min	0.42	>400	385.17	83
4G	ST	CH ₂ Cl ₂ / PhNO ₂ (1.5/2)	0.5	30 min	1.46	>400	380.19	74
4H	NST (40%)	CH ₂ Cl ₂ (2.5)	1.5	24h	0.43	>400	355.75	90
4I	NST (30%)	CH ₂ Cl ₂ (2)	2	24h	0.46	>400	453.22	99
4J	NST (30%)	CH ₂ Cl ₂ (2)	2	24h	0.92	>400	472.06	99
4K	NST (30%)	CH ₂ Cl ₂ (2)	2	24h	0.44	>400	305.41	95
4L	NST (30%)	CH ₂ Cl ₂ (2.5)	1.5	48h	0.72	>400	397.50	99

[a] ST: Policondensación estequiométrica. NST: Policondensación no estequiométrica. [b] 0.2% en NMP a 25°C.

[c] TGA (con calentamiento de 10°C/min) en atmósfera de nitrógeno. [d] Rendimiento aislado.

3.4. Síntesis de polímeros escalera mediante polimerización por precipitación.

Cuando se habló de la síntesis de polímeros escalera con isatina, se hizo mención del uso de nitrobenzeno como disolvente para poder efectuar la reacción y posteriormente, su dificultad para eliminar las trazas del disolvente en el polímero. En consecuencia, optamos por mejorar las condiciones de reacción para facilitar la limpieza agregando poca cantidad de nitrobenzeno (0.5 mL) y con más tiempo de agitación, previo a la adición del catalizador superácido. 10 minutos posteriores de la adición del superácido se presentó un fenómeno: el polímero comenzó a *precipitar*.

Cuando se habla de *polimerización por precipitación*, los monómeros se encuentran reaccionando en solución y el polímero crece fuera de ésta (precipitación) y se mantiene en el fondo del matraz. Las ventajas de este tipo de polimerizaciones son:

1. Aumento del peso molecular.
2. Disminución de la polidispersidad.
3. Un arreglo estructural más uniforme.

La diferencia principal entre los polímeros escalera sintetizados homogéneamente y heterogéneamente (precipitación) con isatina, es el color que presentan, siendo naranja y blanco, respectivamente. Resultando novedoso el color blanco (Figura 3.35), porque la mayoría de los polímeros escalera se reportan con colores anaranjados, ligeramente café o negros^[66].



a)



b)

Figura 3.35. a) Polímero escalera **4M** sintetizado por polimerización homogénea; b) Polímero escalera **4M** sintetizado por polimerización heterogénea (precipitación).

La RMN de los polímeros escalera blancos presenta una mejor definición en las señales, por lo cual, se decidió realizar las resonancias en benceno- d_6 para obtener espectros a diferentes temperaturas en un intervalo de 25-80°C. Sin embargo, el sistema aromático (6.07 ppm) se mantiene apilado y no se muestra una mejor definición de las señales (Figura 3.36).

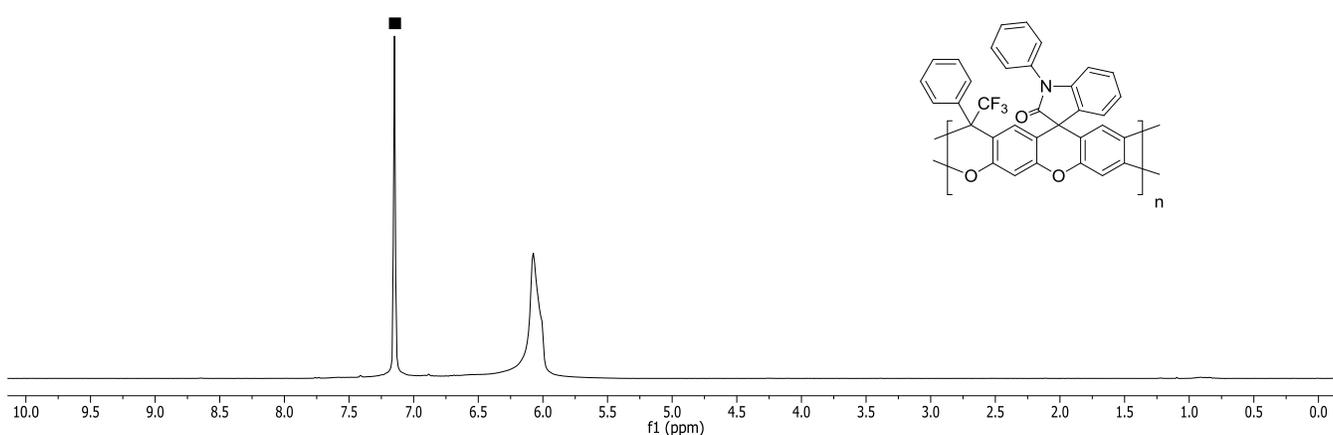


Figura 3.36. Espectro de RMN ^1H del polímero **4M** (400 MHz, \blacksquare Benceno- d_6).

Por otra parte, los polímeros escalera blancos presentan la misma conducta en cuanto al crecimiento, con base en el espectro de RMN ^{19}F (Figura 3.37), en donde es posible observar una sola señal muy definida en comparación de los espectros de polímeros anteriores.

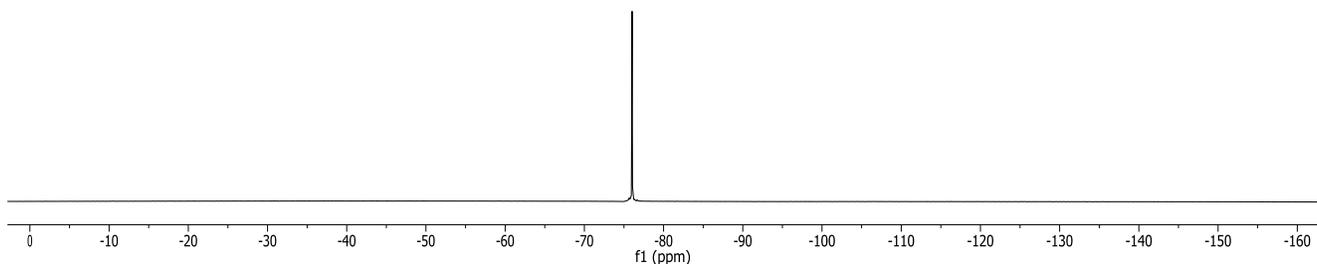
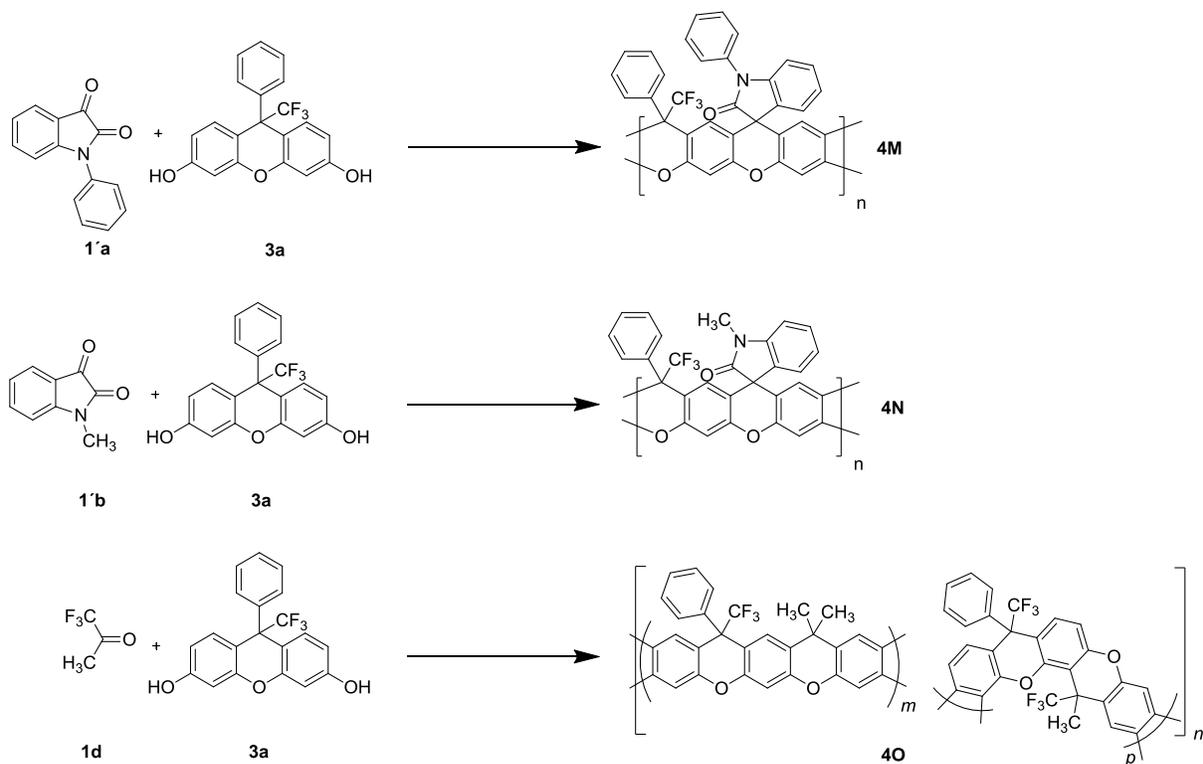


Figura 3.37. Espectro de RMN ^{19}F del polímero **4M** (300 MHz, Benceno- d_6).

Estructuralmente la diferencia entre los polímeros sintetizados homogénea y heterogéneamente radica principalmente en el orden del polímero, porque la alta definición de las señales con respecto a los espectros anteriores, muestra un mejor arreglo cuando la síntesis es heterogénea en relación con la síntesis homogénea.

Para establecer una comparación sustancial en ambas síntesis (Esquema 3.11), se compararon los pesos moleculares y propiedades térmicas, las cuales pueden observarse en la Tabla 3.8.



Esquema 3.11. Polímeros escalera sintetizados por policondensación heterogénea.

Tabla 3.8. Resultados experimentales de la síntesis de polímeros escalera en condiciones heterogéneas.

Polímero	ST/NST ^a	Disolvente (mL)	TFSA (mL)	t(h)	η_{in}^b	Tg (°C) ^c	T ^d (°C) ^c	%R ^d
4M	NST	CH ₂ Cl ₂ / PhNO ₂ (3/2)	0.5	30 min	0.91	>400	366.69	97
4N	ST	CH ₂ Cl ₂ / PhNO ₂ (3/2)	0.5	30 min	0.49	>400	367.48	94
4O	ST	CH ₂ Cl ₂ (3)	0.5	4h	0.72	>400	421.30	89

[a] ST: Policondensación estequiométrica. NST: Policondensación no estequiométrica. [b] 0.2% en NMP a 25°C.

[c] TGA (con calentamiento de 10°C/min) en atmósfera de nitrógeno. [d] Rendimiento aislado.

Se observa que los polímeros por policondensación heterogénea presentan un mayor peso molecular con respecto a sus homólogos, con base en las viscosidades que presenta, indicando que la síntesis de polímeros escalera se favorece con este tipo de reacciones. En el mismo sentido, la estabilidad térmica de los polímeros escalera obtenidos no mejora, sino al contrario, su estabilidad baja un poco en comparación con los polímeros sintetizados anteriormente.

3.5. Propiedades de los polímeros escalera.

Los objetivos de este proyecto no solamente se buscó la síntesis de nuevos polímeros tipo escalera, sino también encontrar las propiedades y ventajas que estos polímeros pueden aportar al desarrollo tecnológico del país. Tal como se ha visto con anterioridad, los polímeros escalera son materiales de gran interés gracias a su única y compleja arquitectura, dotándolos de propiedades térmicas sobresalientes y es preciso mencionar, la microporosidad que tienen gracias a la rigidez estructural.

Resulta oportuno remarcar las ventajas que presentan los polímeros escalera sintetizados en esta investigación con los reportados en la literatura: alta solubilidad y alto peso molecular, ambas propiedades resultan de suma importancia, ya que, si un polímero no es soluble, entonces es prácticamente nula su aplicación y, por otro lado, el peso molecular, cuando éste es bajo (oligómeros) no es posible generar material para aplicación real.

3.5.1. Solubilidad.

Los polímeros obtenidos presentan diferentes comportamientos de solubilidad (Tabla 3.9), según el disolvente y las condiciones en el cual se traten. Resulta interesante la variedad de disolventes que permiten su solubilidad, ya que se describe en la literatura^[66] para la mayoría de los polímeros escalera

sintetizados tienen baja solubilidad, excepto en THF y cloroformo. A continuación, se presentan los resultados de solubilidad de los polímeros sintetizados en este proyecto.

Tabla 3.9. Solubilidad de los diferentes polímeros escalera sintetizados.

Disolvente	Polímeros escalera														
	4A	4B	4C	4D	4E	4F	4G	4H	4I	4J	4K	4L	4M	4N	4O
DCM	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DCE	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
TCE	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+
Cloroformo	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	+	+	-	-	+
DMSO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMFA	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Dioxano	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+
THF	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nitrobenzono	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Metanol	(+↑)	(+↑)	+	-	+	+	+	+	+	(+↑)	+	+	+	+	(+↑)
Etanol	(+↑)	(+↑)	+	-	+	+	+	+	+	(+↑)	+	+	+	+	(+↑)
Isopropanol	+	+	+/-	-	-	+/-	+/-	-	-	-	-	+	+/-	+/-	+
Acetona	+	+	+/-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ciclohexanona	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NMP	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TFSA	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CF ₃ COOH	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
MSA	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

(+) Soluble, (+/-) Ligeramente soluble, (+↑) Soluble calentando (40-50 °C), (-) Insoluble.

Interesante resulta su alta solubilidad de todos ellos en acetona y metanol, porque es muy inusual para polímeros aromáticos. Muy probablemente la presencia de grupos trifluorometil que se encuentran girando, el bajo empaquetamiento debido a su rigidez producida por los fragmentos de xanteno no planares (“tipo mariposa”) y, asumiendo, una estructura polimérica irregular son la razón de su alta solubilidad.

Remarcablemente, los polímeros tipo escalera soportan el contacto con ácidos corrosivos, debido a su nula solubilidad en H₂SO₄, lo que permite inferir su uso como materiales resistentes a sustancias corrosivas.

3.5.2. Densidad

A pesar de que los distintos polímeros presentan grandes diferencias en su composición y estructura, hay una serie de propiedades comunes a todos ellos y que los distinguen de otros materiales. Un ejemplo es la *densidad*. Gran parte de los polímeros tienen una densidad entre 0,9 y 1,3 g/cm³, los fluoropolímeros tienen en general una densidad alrededor de 2.3 g/cm³.

La baja densidad que presentan los polímeros en comparación de otros materiales como aluminio y el acero, permiten que estos sean capaces de sustituirlos. La densidad tan baja se debe fundamentalmente a dos motivos; por un lado, los átomos que componen los polímeros son ligeros (básicamente C y H, y en casos como los polímeros escalera sintetizados en este trabajo por O, N y F), y por otro, las distancias medias entre átomos dentro de los polímeros son relativamente grandes. Una densidad baja permite que los polímeros sean materiales fáciles de manejar y por otra parte, supone una gran ventaja en el diseño de piezas en las que el peso es una limitación.

Las densidades obtenidas para los polímeros escalera se muestran en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Densidad de los diferentes polímeros escalera sintetizados.

Polímero	Densidad (g/cm ³)	Error (g/cm ³)
4A	1.4929	0.0010
4B	1.5260	0.0015
4C	1.4800	0.0017
4D	1.5775	0.0067
4E	1.4491	0.0020
4F	1.3781	0.0022
4G	1.3903	0.0032
4H	1.5218	0.0085
4I	1.4227	0.0018
4J	1.5516	0.0032
4K	1.4522	0.0013
4L	1.5254	0.0075
4M	1.3645	0.0020
4N	1.4021	0.0041
4O	1.4755	0.0011

Es evidente que los polímeros sintetizados tienen densidades que se encuentran por encima de la densidad del agua (1 g/cm³), esto debido a su composición química. Una densidad superior a 1 g/cm³, permite predecir la maleabilidad del material en frío; indicando que el polímero sería rígido, lo cual corresponde con las características principales de los polímeros escalera.

3.5.3. Estabilidad térmica.

Se llevaron a cabo estudios térmicos para determinar la temperatura de descomposición y la temperatura de transición vítrea (t_g) de todos los polímeros sintetizados. En la Tabla 3.11, puede observarse un comportamiento similar entre los polímeros: tienen una alta estabilidad térmica, resultado del enlace doble para formar la estructura escalera. Su temperatura de descomposición se encuentra después de los 385°C en aire y posterior a 400°C en atmósfera de nitrógeno, además; su T_g se encuentra por arriba de su temperatura de descomposición.

Tabla 3.11. Estabilidad térmica de los diferentes polímeros escalera sintetizados.

Polímero	Tg (°C)	Temperatura de descomposición (Onset, °C)		Residuo 800°C (Wt %)	
		Aire	N ₂	Aire	N ₂
4A	>400	431.00	473.00	0	51.31
4B	>400	331.32	334.05	0	49.32
4C	>400	346.36	365.91	0	43.35
4D	>400	444.93	346.55	0	38.78
4E	>400	429.76	388.61	0	42.63
4F	>400	522.19	385.17	0	37.91
4G	>400	474.88	380.19	0	43.81
4H	>400	447.88	355.75	0	45.95
4I	>400	379.59	453.22	0	34.43
4J	>400	445.06	472.06	0	47.75
4K	>400	408.32	305.41	0	20.95
4L	>400	377.60	397.5	0	2.642
4M	>400	350	366.69	0	0
4N	>400	350.31	367.48	0	32.39
4O	>400	375.43	421.30	0	53.63

Los resultados anteriores muestran que los polímeros escalera presentan altas temperaturas de descomposición como resultado de su enlace doble que conforma su arquitectura escalera, así como a la presencia de grupos flúor en su estructura como sustituyente.

Es importante resaltar que los termogramas se utilizaron como una técnica de caracterización en cuanto a la pureza de los materiales obtenidos. Los termogramas muestran la descomposición total del polímero a una temperatura sin observar pérdidas graduales a temperaturas menores de 100°C, que pudiera indicar que los polímeros contenían algún tipo de disolvente o agua que modificara su comportamiento térmico,

lo cual se logró con un tratamiento de secado del polímero bajo una metodología propia del laboratorio (capítulo 5, sección 5.4.1.1).

Podemos observar que los polímeros con trifluorometil, metil o fenil no presentan ninguna pérdida en peso por debajo de los 350°C, corroborando así la estructura polimérica esperada. A continuación (Figura 3.38), se muestra un termograma de los polímeros con sustituyente trifluorometil (polímero **4H**).

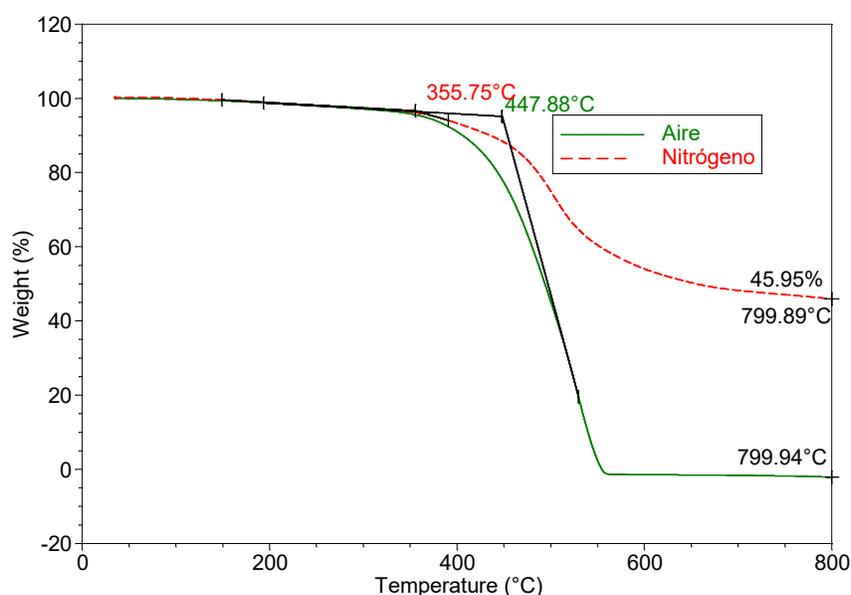


Figura 3.38. Termograma del polímero escalera **4H**.

Es importante resaltar que los termogramas de polímeros funcionales, como el caso del polímero **4C** (Figura 5.40), presentan una pérdida inmediata del protón y su estabilidad se encuentra comprometida con forme aumenta el sustituyente en el *N* de la isatina, ya que, al aumentar de tamaño, su estabilidad decae, mostrando una mejor estabilidad para reacciones de oxidación (aire) que pirólisis (nitrógeno).

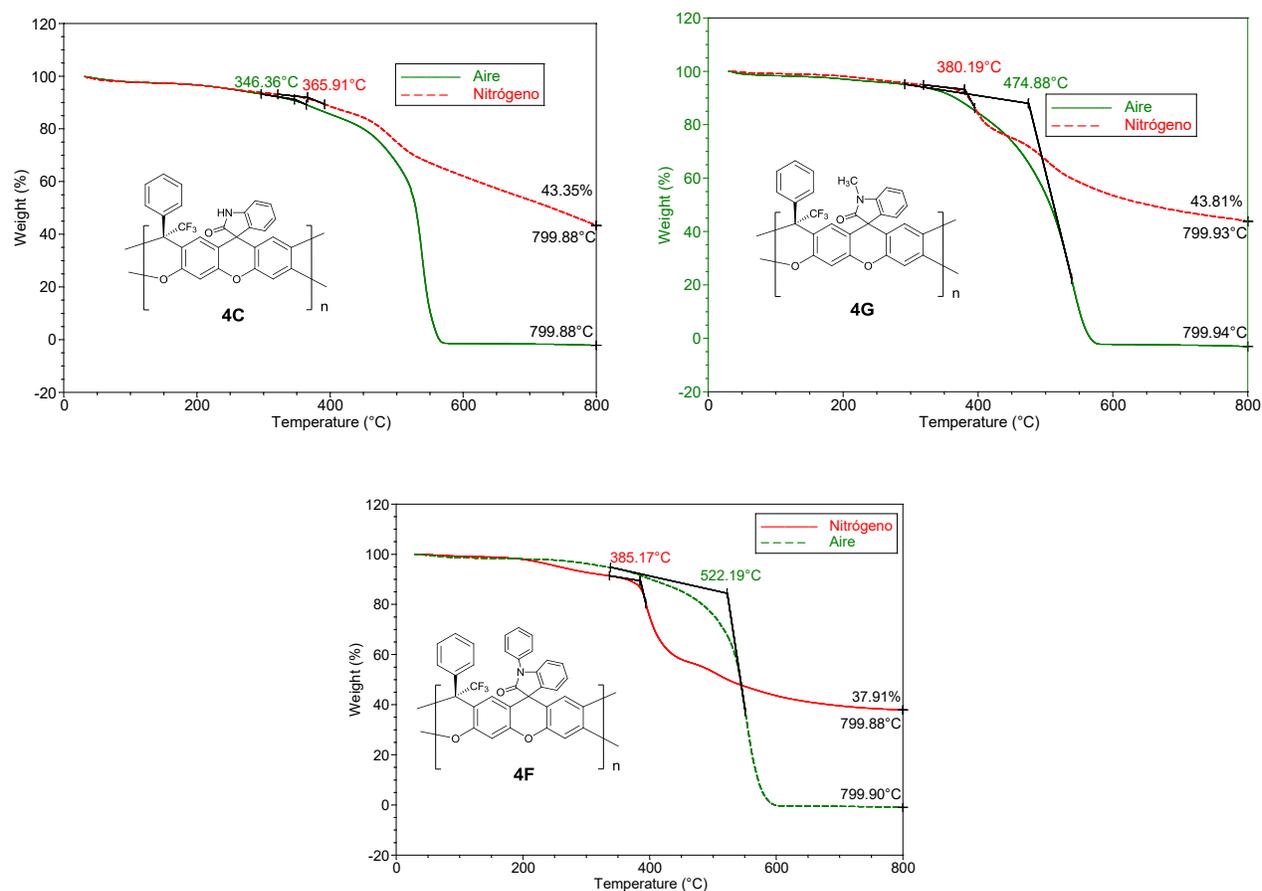


Figura 3.39. Termogramas de los polímeros escalera **4C**, **4F** y **4G**.

Se propone que la baja estabilidad de los materiales en atmósfera de nitrógeno en comparación con atmósfera de aire, se debe principalmente a la energía de ionización del polímero, siendo mayor cuando el sustituyente en la arquitectura escalera aumenta de tamaño. Por ello, es menos estable cuando pierde un grupo fenilo (polímero escalera **4F**), en comparación a cuando se pierde un metilo (polímero escalera **4G**) o protón (polímero escalera **4C**).

3.6. Adsorción de gases.

En las últimas dos décadas, los materiales porosos han cobrado un gran interés tanto a nivel industrial como a nivel científico, porque los poros y las cavidades que poseen en sus estructuras pueden alojar distintos tipos de moléculas, proporcionándoles potenciales aplicaciones en áreas como almacenamiento y separación de gases, intercambio iónico o catálisis, entre otras. Resulta ser novedoso porque diferentes gases necesitan ser almacenados o purificados; por ejemplo, el gas natural extraído de los yacimientos se

encuentra contaminado con CO₂, lo que resulta un combustible de baja calidad. No obstante, el desarrollo de materiales que tengan afinidad por estos compuestos resulta de gran interés.

En la actualidad existen varios tipos de materiales porosos: materiales totalmente inorgánicos (zeolitas)^[67,68], materiales híbridos formados por una parte orgánica y otra parte inorgánica, conocidos como MOFs (del inglés Metal Organic Frameworks)^[69-70] y materiales totalmente orgánicos denominados polímeros orgánicos porosos (POPs, del inglés Porous Organic Polymers)^[71,72] (Figura 3.41).

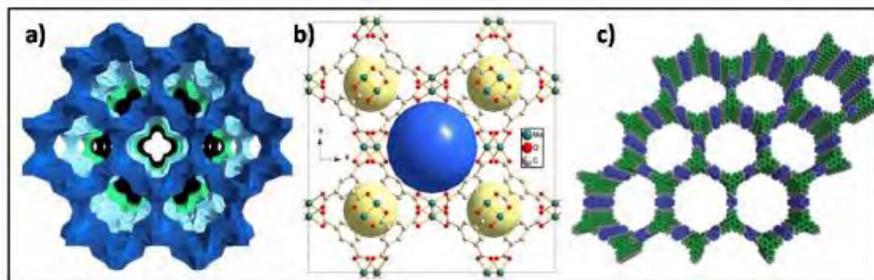


Figura 3.40. Estructuras de: a) Zeolitas, b) MOFs y c) POPs.

Materiales porosos, según la clasificación de la IUPAC, se dividen en los siguientes grupos de acuerdo con su tamaño de poro: materiales macroporosos, que tienen poros con tamaños mayores de 50 nm, materiales mesoporosos, con tamaños de poro entre 2 y 50 nm, y materiales microporosos, de menos de 2 nm^[73]. Junto al tamaño de poro, la superficie específica (relación entre el área y la masa del sólido), es el parámetro que mejor caracteriza un material poroso. De forma general, la presencia de microporos da lugar a superficies específicas muy elevadas, generalmente >1000 m²/g, si el material es mesoporoso las superficies específicas son más pequeñas y si es macroporoso las superficies específicas obtenidas son muy bajas (<50 m²/g). Este parámetro, que se explicaría con mayor detalle al final de esta introducción, se obtiene generalmente mediante medidas de adsorción de gases y se puede calcular utilizando las teorías de Langmuir o de Brunauer-Emmett-Tellr (BET).

Ambos métodos utilizados suponen que la adsorción de las moléculas de gas se produce de forma homogénea en todo el material. Por lo tanto, estos métodos no son del todo adecuados para materiales amorfos, pero si nos permite establecer un marco común para poder compararlos. En concreto, el modelo de BET, que es el más empleado para calcular las áreas superficiales de estos materiales.

3.6.1. Área de BET de los polímeros escalera.

De acuerdo con los razonamientos que se han venido realizando acerca del crecimiento de los polímeros escalera en 2D y especialmente en 3D (propuesto originalmente en este trabajo), sabemos que existe la

presencia de volumen libre, es decir, porosidad. Por lo tanto, resolvimos que sería apropiado utilizar los materiales que se muestran en esta tesis para la absorción de diferentes gases de interés ambiental e industrial, dado que son polímeros de tipo POP's, por lo que los métodos utilizados para conocer su capacidad de adsorción se refieren exclusivamente para esta familia.

Para conocer la influencia que tiene el crecimiento de la cadena sobre la capacidad de adsorción, se utilizaron isotermas de adsorción de H₂, CO₂ y CH₄, las cuales fueron realizadas usando un analizador Micrometrics ASAP 2020 y adicionalmente, se calcularon las áreas superficiales con la ecuación de BET con ayuda de isotermas de N₂. La preparación y proceso del estudio sobre la muestra se explican a detalle en el capítulo 5, sección 5.5.1.

Es importante conocer su capacidad de adsorción y desorción de los gases, porque un material que retenga el gas adsorbido en su interior resulta contraproducente si se quiere reutilizar en un proceso continuo. De modo que se muestran los resultados de las isotermas de adsorción (figura negra) y desorción (figura roja) de los polímeros escalera **4A**, **4B** y **4C** están presentados en la Figura 3.41.

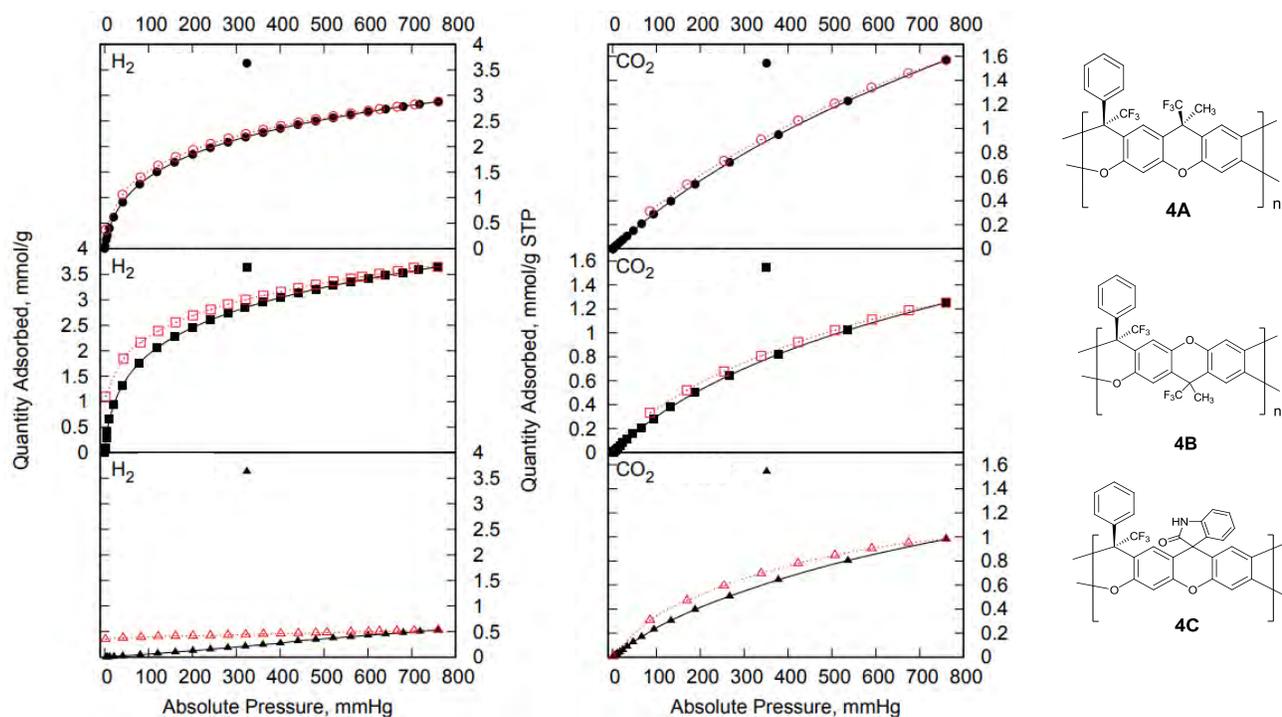


Figura 3.41. Isotermas de adsorción y desorción de H₂ y CO₂ de los polímeros escalera **4A**, **4B** y **4C**.

Se puede observar de las isotermas anteriores que el polímero **4A**, tiene una menor afinidad por el H₂ en comparación con su análogo que es el polímero **4B**, el cual tiene una mejor adsorción. Caso contrario

ocurre con las moléculas de CO₂ donde **4A** tiene una mejor adsorción que su isómero, **4B**, indicando que la selectividad del polímero se invierte al modificar su crecimiento.

Finalmente, el polímero escalera **4C** tiene muy baja afinidad por H₂ y una selectividad similar para moléculas grandes como lo es CO₂, indicando que tiene poros demasiado grandes que no permite retener moléculas pequeñas como lo son las de H₂, pero sí permite adsorber moléculas grandes.

Por otro lado, al observar la isoterma de adsorción y desorción de CH₄ (Figura 3.42), podemos ver claramente que los polímeros escalera absorben cantidades mínimas, pero así mismo el desorber es demasiado complicado, puesto que la isoterma de desorción es muy similar a la de adsorción. Además, el polímero escalera **4B** es mejor que su homólogo, **4A**, y el polímero **4C**, pero estos dos últimos tienen una adsorbancia similar, indicando que el crecimiento en 3D al no generar porosidad uniforme, nos permite proponer que contiene el polímero **4A** poros lo suficiente grandes que pueden ser similares al polímero **4C**.

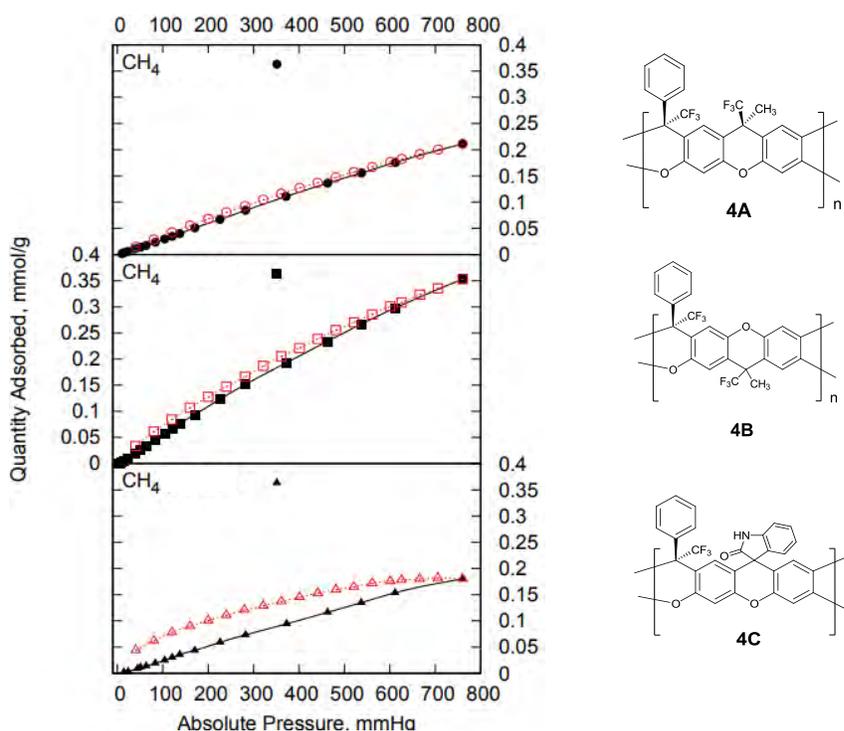
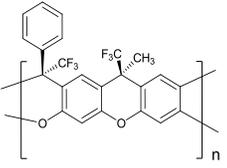
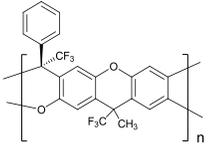
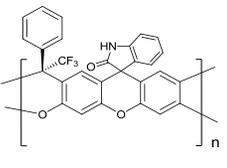
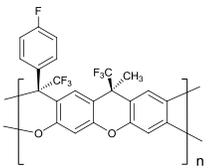
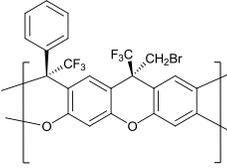
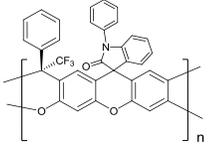


Figura 3.42. Isotermas de adsorción y desorción de CH₄ de los polímeros escalera **4A**, **4B** y **4C**.

Al medir el área superficial con ayuda de las isotermas de adsorción-desorción de N₂, se observa que los resultados obtenidos son altos en comparación con otro tipo de polímeros orgánicos^[74], ya que la cantidad de gas que son capaces de adsorber es muy buena, gracias a la gran área de BET que presentan, alrededor de 560 m²/g, valor que se encuentra muy cercano del reportado para las zeolitas^[75]; no obstante, no se puede comparar su porosidad, porque las zeolitas tiene un tamaño de poro uniforme,

mientras que los polímeros tipo escalera son de porosidad irregular. Los resultados del área de BET se comparan en la Tabla 3.12 y Figura 3.43.

Tabla 3.12. Área de BET de polímeros escalera con crecimiento en 2D y 3D.

Clave	Estructura	Área de BET (m ² /g)	Error (+/-)	Clave	Estructura	Área de BET (m ² /g)	Error (+/-)
4A*		552	18	4B**		498	8
4C*		2.83	0.002	4H**		563	9
4D*		9	0.2	4F**		24	1

*Crecimiento 3D; **Crecimiento 2D.

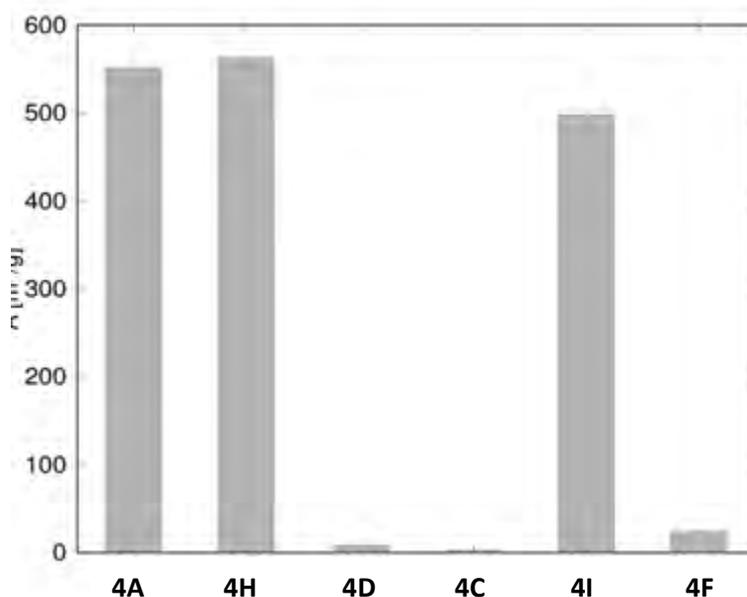


Figura 3.43. Área de BET de los polímeros escalera analizados.

Por otra parte, es apropiado mencionar que dentro de los resultados mostrados se observan dos fenómenos importantes: *efecto del crecimiento de la cadena* y *el tamaño del sustituyente*.

1. Efecto del crecimiento de la cadena.

Si comparamos la adsorción que presentan los polímeros **4A** y **4B**, encontramos que el primero tiene un área superficial mayor a su isómero, $552 \text{ m}^2/\text{g}$ y $498 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Esto demuestra que el crecimiento en 3D, presentado para el polímero **4A**, permite crear mayor número de poros, debido a su mayor ramificación, resultando en una mejor adsorción de gases.

2. Efecto del tamaño del sustituyente.

Los polímeros **4B** y **4C** presentan un crecimiento similar: 2D, analizado con RMN ^{19}F , sin embargo, presentan área superficial muy diferente, $448 \text{ m}^2/\text{g}$ y $2.83 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Dichas observaciones, permiten proponer la importancia del sustituyente, donde la isatina al tener un tamaño mucho mayor al sustituyente trifluorometil presente en el polímero **4B**, conduce a tapar sus poros generados por el crecimiento de la cadena, impidiendo de este modo la entrada de gases y por ello su baja área superficial.

Su análogo con *N*-fenilisatina (**4F**), presenta un área superficial de $24 \text{ m}^2/\text{g}$ (material mesoporoso), siendo mayor a **4C**. Sin embargo, el *N*-H de la isatina presente en **4C** puede formar puentes de hidrógeno generando un empaquetamiento mayor y en consecuencia un tamaño de poro menor, resultando un área de BET baja.

Complementario a las observaciones mostradas por las pruebas del cálculo de área superficial, se realizó difracción de rayos X en polvos (Figura 5.44), para conocer si existe un orden mayor en la estructura del polímero cuando el sustituyente es mayor. Figura 5.43.

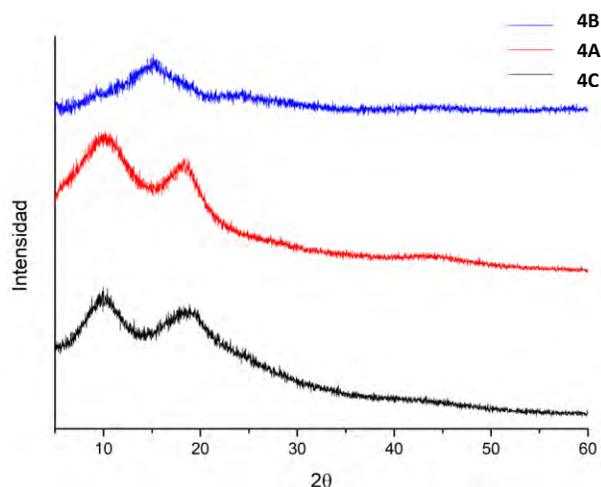


Figura 3.44. Difractogramas de polímeros escalera con crecimiento en 3D (polímero **4A**) y 2D (polímero **4B** y **4C**).

Los difractogramas de estos materiales (**4A**, **4B** y **4C**) indicaron que eran materiales amorfos, pero las distancias de Bragg observadas fueron diferentes de los polímeros **4A** y **4C**, con respecto a **4B**. Se comprobó que el ordenamiento de la red polimérica se debe al tipo de crecimiento, donde al ser **4A** y **4B** isómeros, el hecho de crecer en diferentes dimensiones permite obtener diferentes distancias de Bragg. En cuanto a la similitud de **4A** y **4C**, se propone sea dado al empaquetamiento que presenta **4C**, que puede ser similar a **4A** en crecimiento 3D.

3.6.2. Efecto del disolvente en los poros del polímero escalera.

Teniendo conocimiento del efecto que presenta el crecimiento de la cadena, así como el tamaño del sustituyente sobre la capacidad de absorción del polímero, tratamos de controlar la porosidad a través del proceso de obtención del polímero.

Muy poco se encuentra reportado sobre el efecto que presentan los disolventes durante el tratamiento de los polímeros para su purificación, por lo tanto, decidimos realizar un estudio probando disolver el polímero **4A** en tres disolventes más, aparte de Acetona, estos fueron: etanol (**4A-ETA**), metanol (**4A-MET**) y THF (**4A-THF**), para posteriormente reprecipitar el polímero en agua (Figura 3.45.).



Figura 3.45. Aspecto físico del polímero escalera **4A** disuelto en a) acetona (**4A**), b) metanol (**4A-MET**), c) etanol (**4A-ETA**) y d) THF (**4A-THF**), después de ser precipitados en agua.

En las imágenes anteriores se muestra un claro efecto del disolvente sobre el material, ya que el precursor tiene un aspecto de fibras, mientras que al ser disuelto en metanol y etanol el polímero tiene un aspecto de polvo y su coloración cambia de blanco a amarillo. Mientras que al utilizar THF, el polímero escalera que se obtiene es muy similar a una esponja, lo que permite establecer que este último tendrá un mayor volumen libre y las propiedades de adsorción mejorarán.

En efecto, sobre cada polímero se realizó isoterma de adsorción para N_2 , ya que utilizar la serie completa de gases como se realizó inicialmente, resultaría en demasiado tiempo experimental, porque se

emplea una semana para adquirir una isoterma de adsorción correcta para cada gas y, nos encontrábamos más interesados en conocer el área de BET (Tabla 3.13 y Figura 3.46) que presentaban los nuevos materiales obtenidos.

Tabla 3.13. Área de BET del polímero **4A** reprecipitado en diferentes disolventes.

Polímero	Área de BET	Error (+/-)
4A-ACE	552	18
4A-MET	517	7
4A-THF	132	18

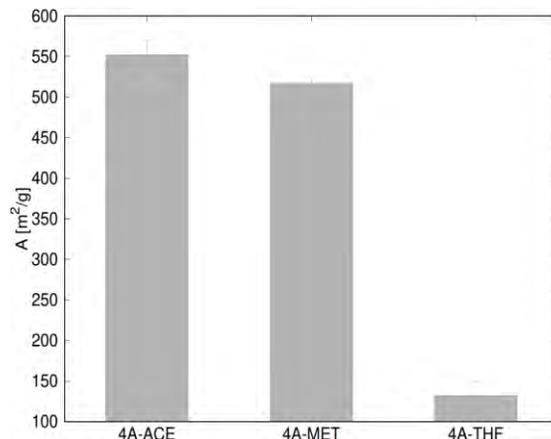


Figura 3.46. Representación gráfica del área de BET del polímero **4A** reprecipitado en diferentes disolventes.

Encontramos que el área de BET cambia poco: 552 m²/g en acetona y 517 m²/g al tratar el polímero en metanol y etanol. Sin embargo, cuando el material se trata con THF ocurre algo muy interesante, el polímero pierde capacidad de adsorción y se puede comprobar cuando se observa que el área de BET decae a 132 g/m². Como respuesta se realizó un análisis topográfico mediante Espectroscopia de barrido electrónico (SEM), utilizando un matriz de oro, para conocer a detalle los cambios que ocurrían en cada uno de los materiales.

Las micrografías obtenidos muestran (Figura 3.47) que el polímero **4A** presenta una gran cantidad de poros formado por las fibras del polímero, así mismo el polímero escalera **4A-MET** también contiene un número significativo de poros (resultado idéntico a **4A-ETA**; en efecto, solamente se mencionarán los resultados de **4A-MET**, como representativo de los resultados experimentales en etanol y metanol), pese a tener un aspecto no polimérico (polvo) y finalmente encontramos los resultados de la muestra **4A-THF**, donde podemos observar que la esponja se encuentra compuesta por una red de fibras y éstas contienen una superficie lisa y sin presencia de poro.

La topografía observada con el polímero escalera **4A-THF** correlaciona con el área de BET obtenida con anterioridad, ya que al no contener poros en su superficie, la capacidad de adsorción se ve afectada.

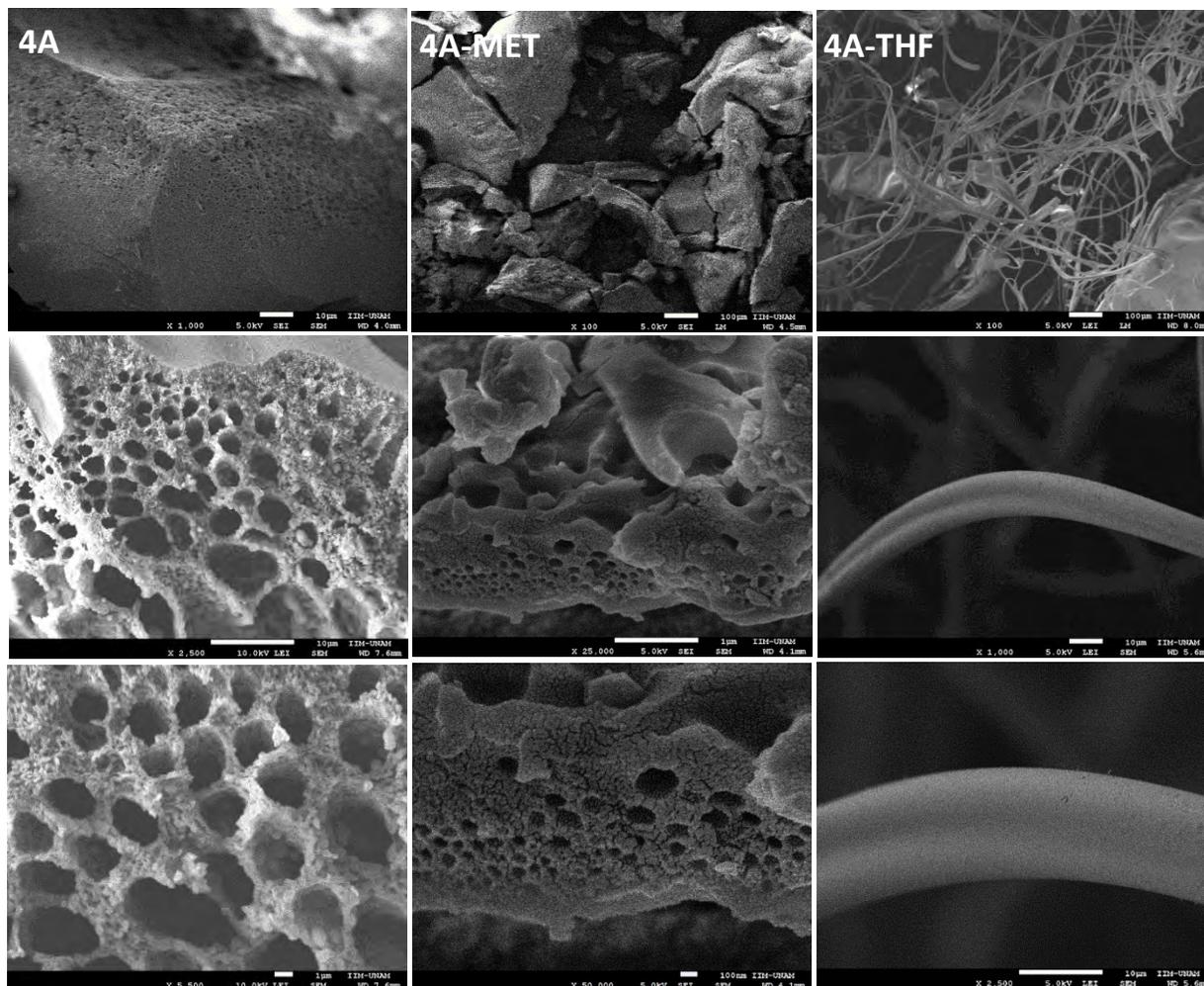


Figura 3.47. Micrografías de SEM para los polímeros **4A**, **4A-MET** y **4A-THF**.

Los análisis por difracción de rayos X de polvos del polímero **4A** (figura 3.48), mostraron que los materiales continúan siendo amorfos, conservándose la estructura del polímero poroso de partida, **4A**, indicando que sin importar el disolvente, el polímero sigue siendo amorfo. No obstante, se muestra una influencia del disolvente sobre el orden estructural del polímero; mejorando cuando se trata con acetona, seguido de THF y presentando menor ordenamiento cuando se trata con metanol y etanol.

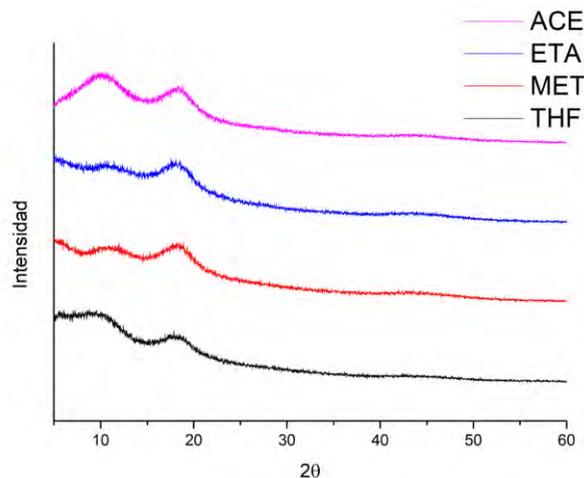


Figura 3.48. Diffractogramas del Polímero 4A reprecipitado en diferentes disolventes.

Con las observaciones anteriores, precisamos el interés en conocer si el fenómeno presente en el polímero **4A-THF** podía ser reversible, es decir: reconstituir nuevamente su porosidad de partida. Para tal efecto se redisolvió **4A-THF** en acetona y reprecipito en agua, para obtener el polímero **4A-THF-ACE**.

La micrografía del polímero **4A-THF-ACE** (Figura 3.29), mostró que la formación de poros es un proceso reversible en el polímero **4A-THF**, ya que fue posible restablecer la porosidad del polímero, aumentando el área de BET de $132 \pm 18 \text{ g/m}^2$ (polímero escalera **4A-THF**) a $481 \pm 18 \text{ g/m}^2$; permitiendo proponer un comportamiento similar en materiales de estructura análoga, resultando en un beneficio para polímeros con baja porosidad, pero con la restricción de tener alta solubilidad en disolventes polares.

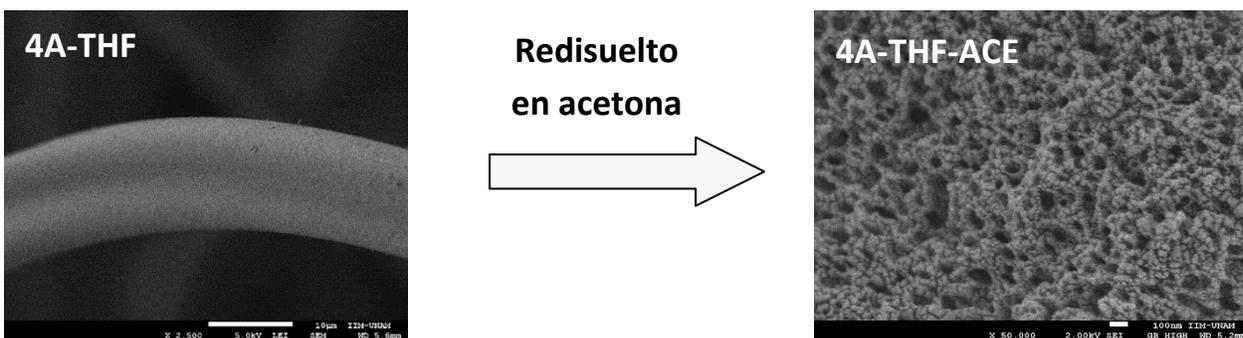


Figura 3.49. Efecto del disolvente en el polímero escalera **4A-THF**.

La difracción de rayos X en polvos nos permite observar un mejor ordenamiento en la estructura del polímero **4A-THF** (Figura 5.50) al tratarse en acetona, porque los picos obtenidos se encuentran mejor definidos, sin olvidar que continúan manteniendo las mismas distancias de Bragg.

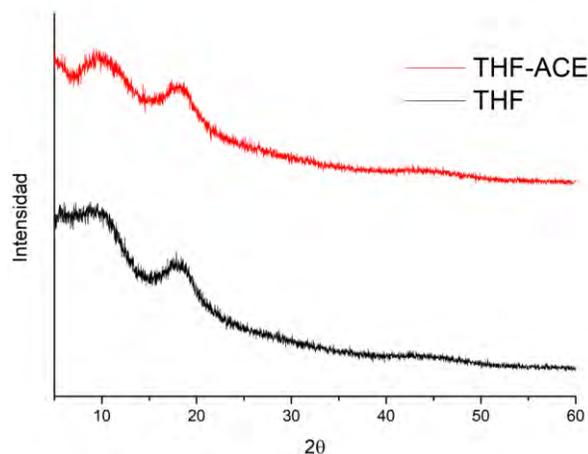


Figura 3.50. Comparación de los difractogramas del polímero **4A-THF** y **4A-THF-ACE**.

Por lo expuesto anteriormente, se puede establecer que los polímeros escalera son susceptibles al disolvente y para obtener una mayor potencialización de los poros es necesario tratar el material en acetona y para adquirir fibras, sacrificando la porosidad, se puede utilizar THF. Pero será posible reconstituir la porosidad de los materiales tratados en THF, redisolviéndolos en acetona.

3.6.2. Efecto de la concentración en los poros del polímero escalera.

Por último, se propuso que al ser estructuras rígidas estos polímeros podrían aumentar su peso molecular, polidispersidad e incluso su porosidad al modificar su concentración de monómeros en una mezcla de reacción, es decir, si existía una concentración menor de sustratos en un volumen mayor, permitirá al polímero escalera crecer de mejor manera y en consecuencia crear una porosidad también mayor.

En efecto, se realizó la síntesis del polímero **4A** en concentraciones **0.6 M**, **0.5 M**, **0.4 M**, **0.3 M**, **0.2 M** de monómero y fue posible sintetizar el polímero en concentraciones bajas de monómero, tales como **0.01 M**, **0.08 M** y **0.05 M** (Tabla 3.14), lo que resulta bastante inusual para la polimerización homogénea, ya que se describe que a menor concentración de monómero, la formación de polímero disminuye y se favorece la presencia de oligómeros.

Tabla 3.14. Resultados experimentales de la síntesis del polímero escalera **4A** en diferentes concentraciones de monómero.

Monómero [Co]	Condición ^a	Disolvente (mL)	TFSA (mL)	t(h)	η_{in}^b	%R ^c
0.6 M	NST	CH ₂ Cl ₂ (2)	2	1.5	1.29	97
0.5 M	NST	CH ₂ Cl ₂ (2)	2	2	0.6	94
0.4 M	NST	CH ₂ Cl ₂ (2)	2	6	0.5	95
0.3 M	NST	CH ₂ Cl ₂ (2)	2	8	0.5	96
0.2 M	NST	CH ₂ Cl ₂ (2)	2	10	1.23	97
0.1 M	NST	CH ₂ Cl ₂ (2)	2	6	0.45	96
0.08 M	NST	CH ₂ Cl ₂ (2)	2	4.5	0.5	95
0.05 M	NST	CH ₂ Cl ₂ (2)	2	3.5	0.54	98

[a] NST: Policondensación no estequiométrica. [b] 0.2% en NMP a 25°C. [c] Rendimiento aislado.

En este caso, a pesar de ser bajas las concentraciones de monómero se obtuvieron polímeros con excelente peso molecular. Con el fin de encontrar los efectos que genera el sintetizar polímeros a bajas concentraciones en su porosidad se realizaron isotermas de adsorción y desorción de N₂ para calcular el área superficial de cada uno de los polímeros sintetizados (Tabla 3.15).

Tabla 3.15. Área de BET del polímero **4A** sintetizado a diferente concentración de monómero.

Monómero [Co]	Área de BET (m ² /g)	Error (+/-)	Monómero [Co]	Área de BET (m ² /g)	Error (+/-)
0.05 M	364	16	0.30 M	431	6
0.08 M	368	0.2	0.40 M	390	24
0.10 M	350	0.2	0.50 M	552	18
0.20 M	397	5	0.60 M	363	6

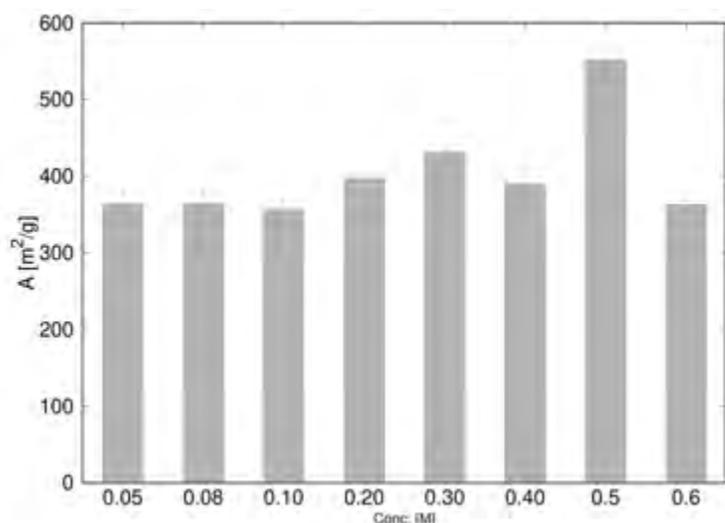


Figura 3.51. Representación gráfica del área de BET del polímero **4A** sintetizado a diferentes concentraciones de monómero.

El área de BET media obtenida para las diferentes concentraciones se mantiene por encima de los 350 m²/g, registrándose la mayor para una concentración de monómero de **0.5 M** (552 m²/g). Esto indica que la rigidez de los polímeros escalera se favorece con ayuda de volumen libre dentro de la reacción, permitiendo un mejor arreglo estructural, ya que cuando la concentración de monómero es **0.6 M** el área de BET decae a 363 m²/g, lo que permite inferir que a mayor concentración, los poros del material se cubren unos con otros por la cantidad de polímero.

De nueva cuenta se realizó un estudio topográfico por SEM (Figura 3.52) para observar el cambio del poro. Todos los materiales sintetizados presentaron una morfología muy similar, caracterizada por la presencia de poros y en el caso del material sintetizado con una concentración de monómero **0.6 M**, se aprecian partículas aglomeradas que, en lugar de formar poros, genera cráteres que no favorecen la adsorción de gases, correlacionando con el área de BET obtenida.

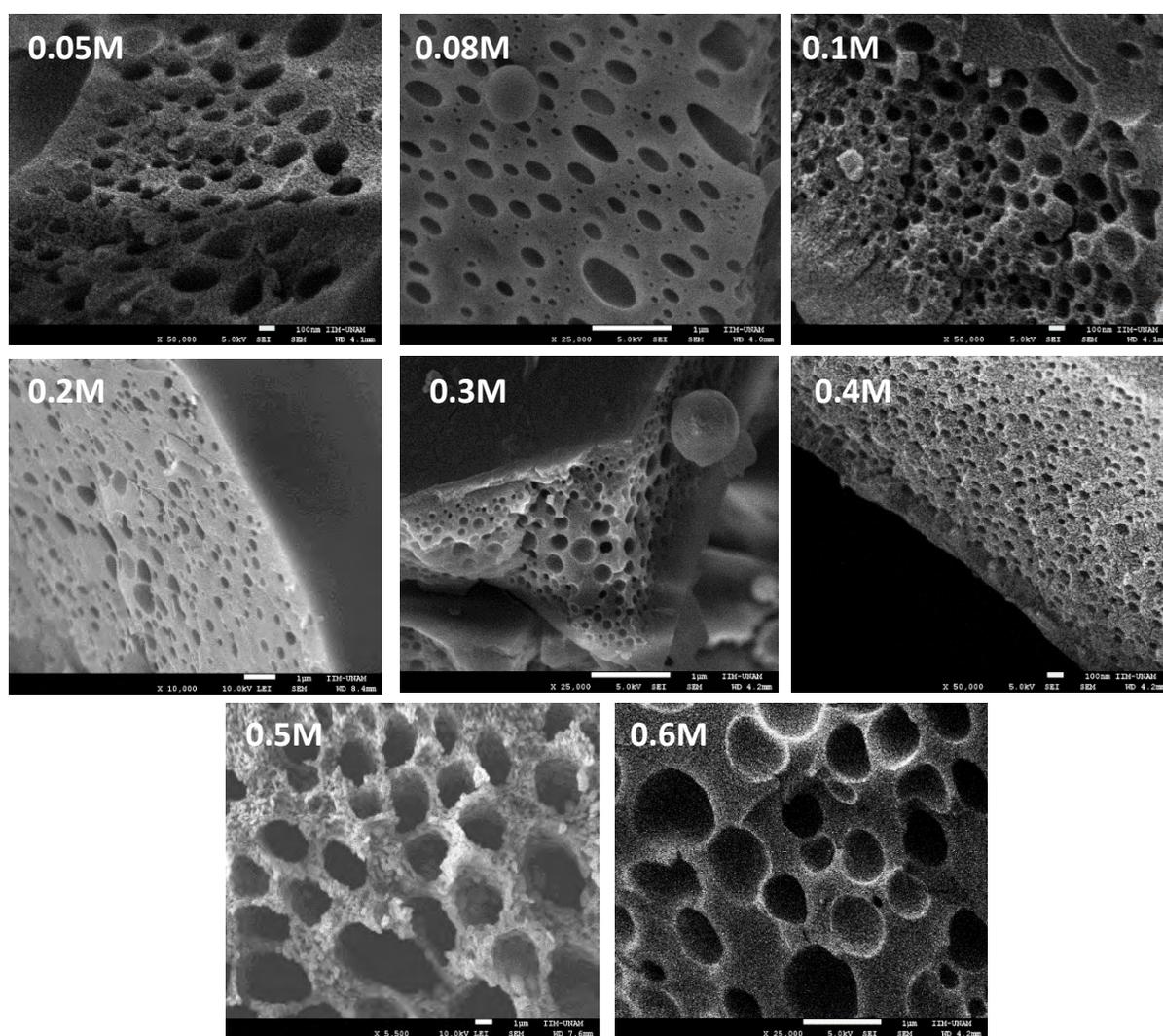


Figura 3.52. Micrografías de SEM para las diferentes concentraciones de monómero para la síntesis del polímero 4A.

Los difractogramas de estos materiales (Figura 3.53) mostraron naturaleza amorfa, al igual que de su precursor, aunque aparecen halos que aumentan de intensidad, que indican que en el derivado sintetizado con concentración de monómero de **0.1 M** y **0.2 M** se ha producido un cierto ordenamiento, probablemente inducido por las condiciones de la reacción.

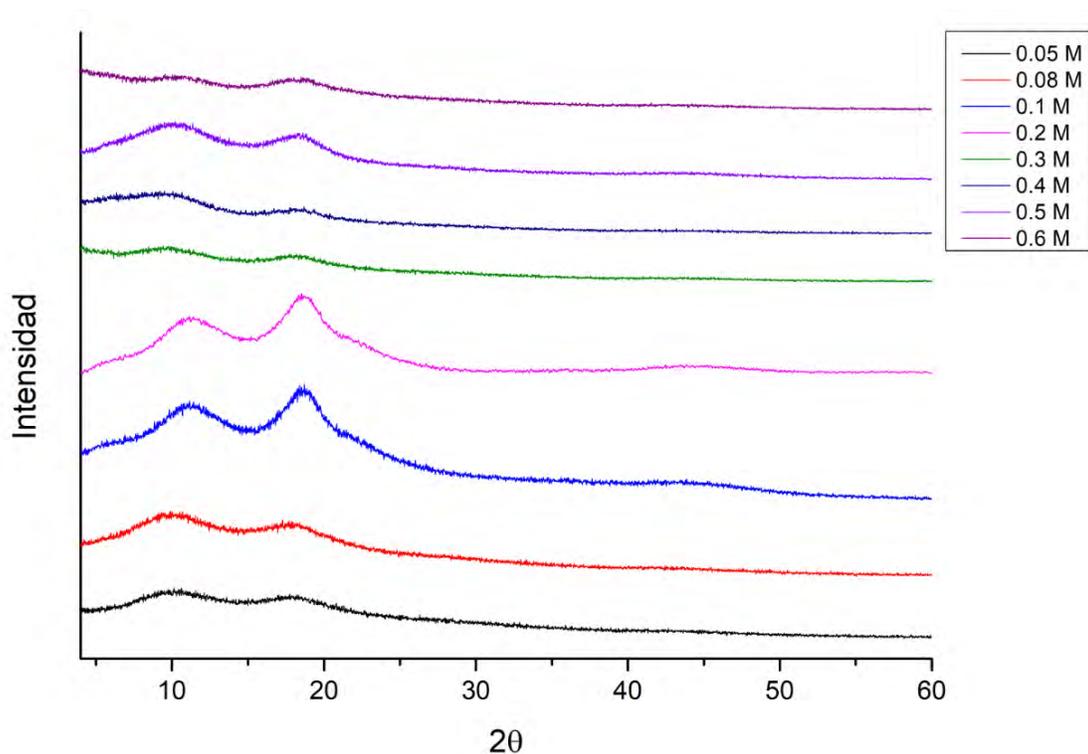


Figura 3.53. Difractograma de las diferentes concentraciones de monómero para la síntesis del polímero **4A**.

A la vista de estos resultados, todos los polímeros escalera sintetizados presentan buenas propiedades para su empleo como soportes de catalizadores, como son: la alta estabilidad térmica, la insolubilidad en disolventes ácidos, área superficial suficiente y tamaños de poro adecuados para que los reactivos logren llegar al centro catalítico. Además, presentan una ventaja, la facilidad de incorporar grupos funcionales a su red polimérica, por postfuncionalización del material poroso mediante sustitución electrofílica aromática (SEA) o bien por incorporación de un grupo funcional adecuado en uno de los monómeros.

CAPÍTULO 4.

CONCLUSIONES.

- Se utilizó por primera vez la polihidroalquilación superácida en la síntesis de polímeros escalera y se encontró que al implementar dihidroxibencenos como monómeros en la síntesis, es posible obtener una mezcla de polímeros con estructura completa e incompleta y de bajo peso molecular.
- Se lograron sintetizar 7 nuevos xantenodios con buenos rendimientos y fueron utilizados como monómeros en la formación de polímeros escalera. Así mismo, se logró confirmar su estructura mediante rayos X de monocristal, denominando a su conformación tipo bote como “tipo mariposa”.
- Se preparó una serie de 15 nuevos polímeros escalera con diferentes sustituyentes sobre la estructura base del polímero, mediante polihidroalquilación superácida de los xantenodios con trifluoroacetonas (alifáticas y aromáticas) e isatinas, obteniéndose excelentes rendimientos y alto peso molecular. Mejorando los resultados obtenidos con el uso de dihidroxibencenos como monómeros.
- Se reportó por vez primera el crecimiento en 3D de un polímero escalera, empleando cálculos teóricos y análisis por RMN en segunda dimensión para establecer el crecimiento del polímero y fue posible controlar el crecimiento del polímero escalera para obtener un crecimiento en 2D en lugar de 3D, a través del impedimento estérico de los sustratos empleados en la reacción; modificando la posición de los OH en el xanodiol (polímero escalera **4B**) y, utilizando grupos voluminosos que contengan carbonilos (polímero escalera **4C**).
- Se encontró que los polímeros escalera presenta microporosidad gracias a la rigidez de su estructura, consecuencia de su compleja arquitectura, donde el tipo de crecimiento en los polímeros tienen un efecto directo en el área superficial; ésta se encuentra favorecida cuando el crecimiento es en 3D ($563 \text{ m}^2/\text{g}$), en comparación con su análogo lineal en 2D ($498 \text{ m}^2/\text{g}$) y con sustituyentes voluminosos ($2.83 \text{ m}^2/\text{g}$). Estableciendo las bases para elegir los sustituyentes y condiciones óptimas para obtener una mayor área superficial.
- Se propuso una metodología para manipular la porosidad del polímero escalera, encontrando fenómenos de superficie que experimentan los polímeros en contacto con diferentes disolventes, resultando en la formación de un nuevo método para obtener polímeros con superficies lisas o porosas.

4.1. Perspectivas de futuro.

1. A raíz de los buenos resultados obtenidos con la adsorción de gases y con base en la alta área de BET que presentaron los polímeros escalera, se propone a futuro fabricar membranas para utilizarlas en permeabilidad de gases, debido a la gran importancia y vanguardia que representa esta ciencia en la química de materiales. Se asume que los resultados que pueden obtenerse se encontraran por encima del segundo límite de Robenson^[81], con base en los resultados obtenidos para la membrana del polímero 4A^[65].
2. Diseñar una serie de nuevas estructuras de polímeros escalera al modificar el *N*-H de la isatina en el polímero 4C y utilizando diferentes sustratos carbonílicos a los empleados en este trabajo, con el fin de favorecer la selectividad de estos con los gases estudiados.
3. En vista de la eficacia que presenta la polihidroalquilación superácida como nuevo método en la síntesis de polímeros escalera, se espera que aumente la cantidad de artículos y líneas de investigación alrededor de esta técnica, así como su alcance en otras áreas dentro de la *química de polímeros* y síntesis orgánica.

CAPÍTULO 5.

PARTE EXPERIMENTAL.

5.1. Reactivos y disolventes.

Los reactivos utilizados para efecto de este trabajo se encuentran disponibles comercialmente (Aldrich y Sigma Aldrich Co.), todos fueron utilizados con purificaciones previas. Reactivos líquidos: mediante destilación simple en atmósfera de nitrógeno; reactivos sólidos: por recristalización (Tabla 5.1 y 5.2).

Por otro lado, todos los disolventes empleados durante el desarrollo de la investigación son de grado reactivo y fueron purificados por destilación simple en atmósfera de nitrógeno (Tabla 5.3).

Tabla 5.1. Compuestos aromáticos.

Nombre	Formula	Método de purificación	Pureza	Propiedades físicas.			
				PM (g/mol)	ρ (g/mL)	T _f (°C)	T _{ebu} (°C)
Catecol	C ₆ H ₆ O ₂	Recristalización	99	110.1	---	105	245.5
Hidroquinona	C ₆ H ₆ O ₂	Recristalización	99	110.1	---	172	287
Resorcinol	C ₆ H ₆ O ₂	Recristalización	99	110.1	---	110	281
2-Metilresorcinol	C ₉ H ₈ O ₂	Recristalización	99	124.14	---	120	135
Isatina	C ₈ H ₅ NO ₂	Recristalización	99	147.13	---	200	---
N-Metilisatina	C ₉ H ₇ NO ₂	Recristalización	99	116.16	---	130	---
N-Fenilisatina	C ₁₄ H ₉ NO ₂	Recristalización	99	223.23	---	138	---
4-Acetilpiridina	C ₇ H ₇ NO	Destilación	94	121.14	1.095	13	212

Tabla 5.2. Fluorocetonas comerciales.

Nombre	Formula	Método de purificación	Pureza	Propiedades físicas.		
				PM (g/mol)	ρ (g/mL)	T _{ebu} (°C)
1,1,1-Trifluoroacetona	CH ₃ COF ₃	Destilación	97	112.05	1.252	22
3-Bromo-1,1,1-trifluoroacetona.	CF ₃ COCH ₂ Br	Destilación	95	190.95	1.839	87
2,2,2-Trifluoroacetofenona	CF ₃ COC ₆ H ₅	Destilación	99	174.12	1.24	165
2,2,2,4-Tetrafluoroacetona	C ₆ H ₄ COCF ₄	Recristalización	99	192.11	1.37	66

Tabla 5.3. Catalizadores y disolventes.

Nombre	Formula	Método de purificación	Pureza	Propiedades físicas		
				PM (g/mol)	ρ (g/mL)	T _{ebu} (°C)
Ácido trifluorometansulfónico	CF ₃ SO ₃ H	Destilación	99	150.8	1.7	167
Ácido Trifluoroacético	CF ₃ COOH	Destilación	99	114.02	1.49	72.4
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Destilación	96	174.12	0.789	78.37
Metanol	CH ₃ OH	Destilación	96	32.04	0.792	67.4
Acetona	C ₃ H ₆ O	Destilación	96	58.08	0.784	56
Cloroformo	CHCl ₃	Destilación	99	119.38	1.39	61.2
N-Metil-2-pirrolidona	C ₅ H ₉ NO	Destilación	99	99.1	1.03	202
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Destilación	99	84.93	1.33	39.6
Dicloroetano	CH ₂ ClCH ₂ Cl	Destilación	99	98.96	1.25	83.47

5.2. Caracterización estructural de monómeros y polímeros.

Para determinar la estructura en los monómeros y polímeros sintetizados se utilizaron las técnicas: IR-TF, RMN, Difracción de Rayos X de Monocristal (específicamente para monómeros), Difracción de Rayos X en polvos (para polímeros) y la determinación del punto de fusión en el caso de los monómeros. Adicionalmente se realizaron cálculos teóricos para dilucidar de mejor manera el crecimiento de los polímeros escalera. Cada una de las técnicas será descrita en los siguientes párrafos.

5.2.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

Las vibraciones presentes en las moléculas fueron medidas mediante Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), utilizando un equipo FT-IR Nicolet IS10 Thermo Scientific. La recolección de datos fue de 600 a 3700 cm^{-1} y las muestras se procesaron mediante la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR) en pastilla.

5.2.1. Resonancia magnética nuclear.

Los análisis espectroscópicos de RMN de 1D: ^1H , ^{13}C y ^{19}F , así como los de 2D: COSY, DEPT-135, HMBC y HSQC, fueron obtenidos en un espectrómetro Mercury (300 y 400 MHz tanto para protón como Flúor y 75 o 100 MHz para carbono). Utilizando Acetona- d_6 , DCCl_3 , DMSO- d_6 y THF- d_8 con TMS como referencia interna ($\delta = 0.00$). El desplazamiento químico (δ) se reporta en partes por millón (ppm), mientras que para las constantes de acoplamiento (J) se encuentran dadas en Hertz (Hz). Para indicar la multiplicidad de las señales obtenidas del análisis de RMN ^1H , se emplean las abreviaturas: (s), (d), (t), (q) y (m). Para el caso de las señales complejas en las cuales no se pudo determinar su multiplicidad se reporta el intervalo del desplazamiento.

5.2.1. Difracción de rayos X de monocristal.

La selección de los cristales para determinación estructural por Difracción de Rayos X de Monocristal fue realizado bajo un microscopio polarizado y pegados a un hilo de Nylon-fibra de vidrio con aceite crioprotector (Paratone). La determinación de la estructura cristalina por Difracción de Rayos X fue realizada con un equipo difractómetro Siemen's SMART-CCD equipado con un foco normal, una fuente de Rayos-X de 2.4 kW en tubo sellado (Radiación de Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) operando a 50 kV y 30 mA. Un hemisferio de la cantidad de datos fueron colectados a temperatura ambiente con ω scans en un rango de 2θ ($2.9\text{-}57.4^\circ$). Se aplicó una corrección de absorción basada en reflexiones equivalentes de simetría usando el programa SADABS^[76]. La estructura fue resuelta por métodos directos, usando SHELXS^[77]. Todas las posiciones de los hidrógenos fueron inicialmente localizadas en los diferentes mapas y para el refinamiento final los átomos de hidrogeno

unidos a átomos de Carbono fueron geoméricamente colocados e incluidos en la estructura final de refinamiento, utilizando un modelo de conducción. Todos los cálculos fueron corridos usando un programa SHELXL2016. Las coordenadas atómicas finales, y la selección en las distancias de enlace y ángulos para los correspondientes compuestos se muestran en tablas de resultados que acompañan a cada imagen cristalográfica (ver anexos, sección A).

5.2.1. Punto de fusión.

Los puntos de fusión de los fluorenos y macromonómeros obtenidos se predeterminaron usando un Fisher Johns, marca Fisher Scientific y los reportados, utilizando la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), mediante el calorímetro DSC 2910 (TA Instruments, USA). Los ensayos se realizaron sobre 5mg de fluoreno/monómero en capsula de Aluminio, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un intervalo de 25 °C a 270 °C.

5.3. Análisis químico de los polímeros.

5.3.1. Solubilidad.

La solubilidad de los polímeros se realizó colocando 5 mg y 0.4 mL de disolvente dentro de un tubo de ensaye y empleando agitación manual. Los disolventes utilizados fueron: acetona, acetonitrilo, CHCl₃, ciclohexano, DCE, DCM, Dioxano, DMAAc, DMSO, etanol, éter, metanol, NMP, TCE y THF, TFSA, TFA y H₂SO₄.

5.3.2. Viscosidad inherente.

La viscosidad inherente se determinó midiendo soluciones con 0.02g de polímero en 10 mL de NMP a temperatura constante (25 °C) con ayuda de un viscosímetro Ubbelohé. Los resultados finales fueron obtenidos con la siguiente expresión matemática:

$$n_{inh} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{C}$$

Donde: n_{inh} viscosidad inherente (dL/g), C es la concentración de la disolución (g/dL), t tiempo que toma en pasar la disolución de la marca superior a la inferior, t_0 tiempo que toma en pasar el disolvente puro de la marca superior a la inferior.

5.3.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC).

La distribución de pesos moleculares fueron medidos mediante el método de Cromatografía de

Permeación en Gel (GPC) con la técnica SEC-MALLS, realizados en un equipo Waters Alliance 2695 acoplado a un fotómetro multiangular de dispersión de luz de rayo LASER modelo DAWN EOS, empleando la técnica de inyectado Split de 2mg/mL sobre una columna analítica de 5 % fenilmetilsiloxano modelo Agilent 19091S-433E (30m de longitud, 250.00 um de diámetro) a flujo constante y temperatura máxima de 25 °C, usando gas helio como fase móvil, con disolventes grado HPLC. Se utilizó una curva de calibración de 7 puntos con un intervalo de 0.3-5 mg/mL.

5.3.4. Densidad.

La densidad de los polímeros escalera se realizaron en un picnómetro AccuPycII 1340 V1.05, serie 1129. Antes de las mediciones se desgasificaron las muestras con helio por 10 ciclos a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos son la media de 10 ciclos de medición.

5.4. Análisis físico de los polímeros.

5.4.1. Termogravimetría.

Los estudios de termogravimetría fueron realizados a través de un equipo termogravimétrico TGAQ500 (TA Instruments New Castle, DE). Los perfiles de la pérdida de masa en las muestras fueron analizados utilizando un software Universal Analysis 2000 v 4.4 A. Las mediciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno y aire, con un rango de temperatura de 25 °C a 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Los análisis termogravimétricos de alta resolución, fueron obtenidos usando un analizador termogravimétrico TA instrument High-Resolution (Hi-ResTM). Los perfiles de la pérdida de masa en las muestras fue analizada empleando un software Universal Analysis 2000 v 4.4 A. El rango de temperatura fue controlado dinámicamente desde 0.0001 °C/min a 5 °C/min (resolución instrumental = 5), con purga de aire = 62.5 mL/min. Las muestras se analizaron en atmósfera de nitrógeno y aire, con intervalo de temperatura de 25 °C a 800 °C.

5.4.1.1. Tratamiento de secado para los polímeros escalera.

Debido a la gran porosidad que presentaron los polímeros escalera, fue necesario diseñar un sistema para secar los polímeros sintetizados (Figura 5.1) y eliminar los disolventes contenidos dentro de ellos. El equipo fue operado en vacío a 120°C por 5 horas en todos los casos.

1. Muestra en vial.
2. Mantilla de calentamiento.
3. Cilindro de vidrio con junta esmerilada y termómetro.
4. “Dedo frío” con nitrógeno líquido.

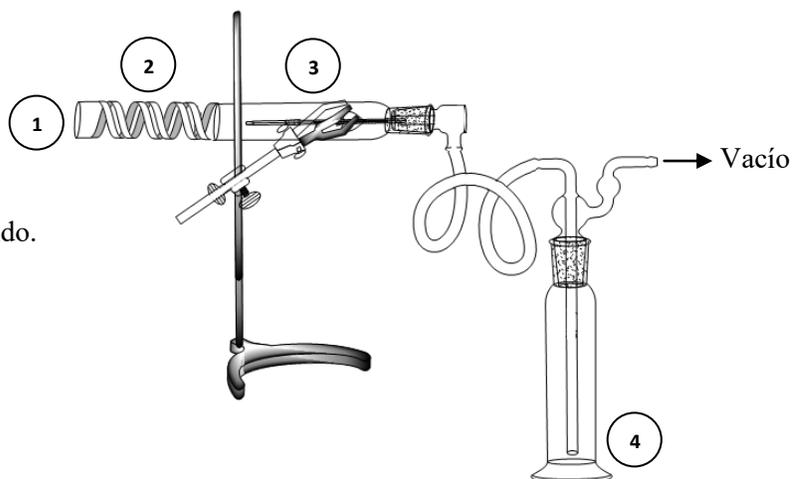


Figura 5.1. Equipo de secado utilizado para los polímeros escalera.

5.4.2. Microscopia de barrido electrónico (SEM).

Las micrográficas de microscopia de barrido electrónico se tomaron con el equipo JSM-7600F MARCA Jeol, con un detector de electrones retrodispersados (LAGE). Las imágenes fueron analizadas y procesadas con el software IMEGEJ 1.44p.

5.4.3. Difracción de rayos X en polvos (DRX-WAXS).

Los patrones de difracción de los polímeros sintetizados se obtuvieron con un difractómetro Rigaku Ultima-IV, operado a 1.6 Kw (40 kV, 40 mA) con una lámpara de cobre ($k\alpha_1$, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Las mediciones se realizaron bajo condiciones ambientales y en un intervalo de 2θ entre 4° y 60° con un paso angular de 0.002° a $1^\circ/\text{min}$. Los datos fueron procesados con el programa: Geometría Bragg-Brentano (método de polvos).

5.5. Evaluación de propiedades en los polímeros.

5.5.1. Determinación de área superficial.

Las áreas superficiales fueron calculadas desde la capacidad monolayer (n_m) estimada por los datos obtenidos por la ecuación de BET en la forma lineal:

$$\frac{p_r}{n_a(1 - p_r)} = \frac{p_r}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{n_m C_{BET}} P_R$$

Donde: p_r es la presión relativa, n_a es la cantidad adsorbida, n_m es la capacidad de la monocapa y C_{BET} es la constante de BET. Conociendo las recomendaciones de la IUPAC para reportar datos de fisisorción por área superficial^[78-80]. El rango de linealidad usado fue 0.05 a 0.30.

Las isothermas de adsorción de H₂, N₂, CO₂ y CH₄ fueron realizadas usando un analizador Micrometrics ASAP 2020. Los experimentos se efectuaron en un cilindro refrigerante NESLAB con nitrógeno líquido a presión local (77 981 Pa) para las isothermas de H₂ y N₂, y a 273.15 K para isothermas de CO₂. El equipo Micromeritics Chiller Dewar y el cilindro refrigerante NESLAB modelo RTE7 fueron combinados para generar las condiciones criogénicas para las isothermas a 273.15 K. Alrededor de 100 mg de muestra (secada previamente, por el método 6.4.1.1) fue desgasificada por 12 h a temperatura ambiente y una presión de 1.3 Pa. Después de desgasificar, el tubo con la muestra fue colocado nuevamente en el refrigerante con nitrógeno líquido para comenzar con el análisis durante 12 h. Posteriormente, las áreas libres de las muestras fueron llenadas y desgasificadas con Helio por 20h a temperatura ambiente, antes de medir isothermas de adsorción para N₂. Después de finalizar las isothermas de adsorción de N₂, el proceso de desgasificación de la muestra fue a temperatura ambiente y repitiendo el procedimiento anterior para todos los gases. Todas las isothermas fueron resueltas como una isoterma tipo Langmuir-Freundlich (1) teoría derivada de la solución de vacancias.

$$n_a = \frac{n_m p_{1/2}^{-1/g} p_{eq}^{-1/g}}{1 + p_{1/2}^{-1/g} p_{eq}^{-1/g}} \quad (1)$$

Donde: p_{eq} es la presión de equilibrio, $n_a = n_a(p_{eq})$ es la cantidad adsorbida, $n_m = \lim_{p_{eq} \rightarrow \infty} n_a(P_{\frac{1}{2}})$, $P_{\frac{1}{2}}$ es la presión, y g es el exponente relativo del coeficiente de actividad.

$$\Delta h = RT (1 - g) \ln \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) + RT \left[1 - \ln \left(\frac{v_M}{RT} P_{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (2)$$

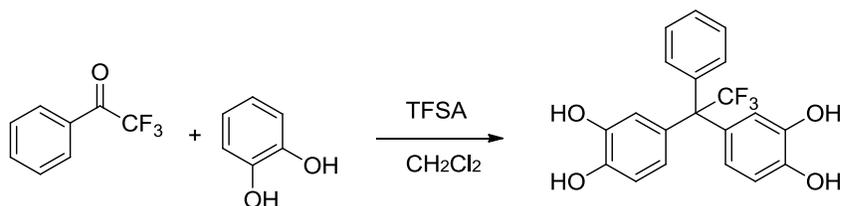
Donde: R es la constante de los gases, T es la temperatura, θ es el volumen libre, v_M es el volumen molar absorbido, y el resto de los parámetros tienen la misma función que en la ecuación (1). La derivación de la ecuación (2) desde el modelo de solución de vacancias y los valores de volúmenes molares absorbidos (v_M).

5.6. Parte experimental.

La síntesis de los polímeros y monómeros se llevó a cabo en material de vidrio (matraces Erlenmeyer y bola, respectivamente) lavado con una mezcla de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_{4\text{con}}$ y seco en estufa a 110°C por 24h, para evitar la presencia de humedad y la contaminación del catalizador. Especialmente para los monómeros, las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno y el seguimiento de la reacción, se efectuó por *ccf* utilizando aluminio como respaldo y recubierto éste con silica 60 F₂₅₄ (Merck). Los cromatogramas se revelaron con ayuda de una lámpara de luz UV, modelo: ENF-240c, 60 Hz, Spectroline; a 254 y 365 nm, y con vapores de yodo, respectivamente.

5.6.1. Obtención de polímeros escalera con dihidroxibencenos.

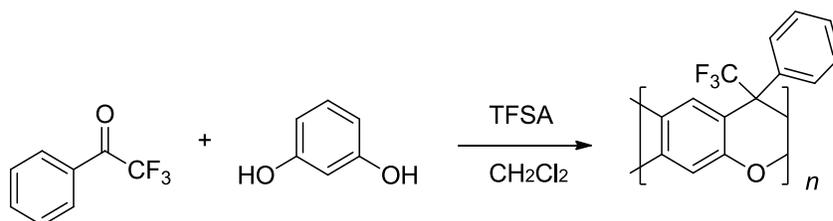
- **Polímero 2Aa (compuesto triaril).**



En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó catecol (0.2642 g, 2.3999 mmol) con diclorometano (1 mL) a 10°C , posteriormente se agregó 2,2,2-trifluoroacetofenona (0.5432g, 3.1196 mmol) y la mezcla se mantuvo en agitación por 5 min. El TFSA (3 mL) se agregó gota a gota, después de 10 min la reacción se mantuvo a temperatura de cuarto con agitación mecánica por 15 días. El crudo de reacción, una solución viscosa de color marrón, se purificó precipitando en agua destilada y posteriormente, con lavados de agua destilada. El producto deseado se obtuvo como fibras cortas de color café con un rendimiento de 98%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 3502, 3207, 3062, 1687, 1606, 1482, 1423, 1368, 1311, 1287, 1244, 1181, 1149, 1030, 891, 848, 751, 697, 670. **RMN ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm):** 7.68-5.5 (m, H_{Ar}), 5.0-4.5 (m, OH).

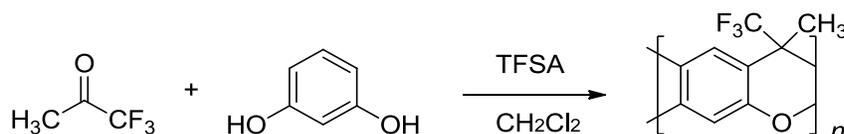
- **Polímero 2aB.**



En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó una mezcla de resorcinol (0.2642 g, 2.3999 mmol) con diclorometano (1 mL) a 10°C, posteriormente se agregó 2,2,2-trifluoroacetofenona (0.5432g, 3.1196 mmol) y se mantuvo en 10°C con agitación por 5 min. Después de este tiempo se agregó TFSA (3 mL) gota a gota; 10 min posteriores a la adición del superácido se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 12 días. El crudo de reacción, una solución viscosa de color marrón, se purificó precipitando en agua destilada y posteriormente, con lavados de agua destilada. El producto deseado se obtuvo como fibras cortas de color blanco con un rendimiento de 82%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 3523, 3216, 3071, 1687, 1612, 1486, 1341, 1324, 1256, 1244, 894. **RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm):** 10.18-9.64 (m, OH), 8.2-5.5 (m, H_{Ar}).

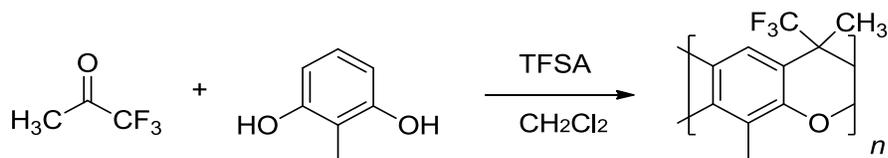
- **Polímero 2bB.**



Una suspensión de resorcinol (0.2204 g, 2.3999 mmol) y diclorometano (1 mL) a 5°C se colocaron dentro de un matraz Erlenmeyer de 5 mL, posteriormente se agregó 1,1,1-trifluoroacetona (0.3g, 2.6773 mmol) y la mezcla se mantuvo en 5°C con agitación mecánica por 5 min. Enseguida se agregó TFSA (3 mL) gota a gota y después de 10 min se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 11 días. El crudo de reacción, una solución viscosa de color marrón, se purificó precipitando en agua destilada y posteriormente, con lavados de agua destilada. El producto deseado se obtuvo como fibras cortas de color blanco con un rendimiento de 81%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 3513, 3204, 3060, 2993, 1687, 1609, 1485, 1423, 1328, 1311, 1237, 1244, 891. **RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm):** 10.32-9.44 (m, OH), 7.68-5.5 (m, H_{Ar}), 2.21-0.56 (m, CH_3).

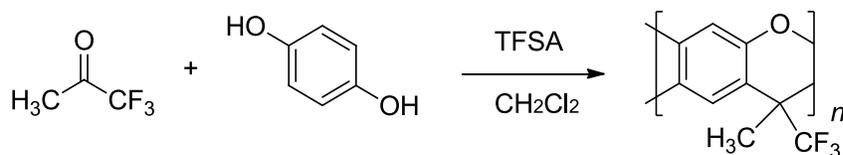
• **Polímero 2bC.**



Una solución de 2-metilresorcinol (0.2204 g, 2.3999 mmol) en nitrobeneno (0.5mL) a 5°C se colocó dentro de un matraz Erlenmeyer y se adiciono 1,1,1-trifluoroacetona (0.3 g, 2.6773 mmol), la mezcla se mantuvo en 5°C con agitación mecánica por 5 min. Se agregó TFSA (3.5 mL) gota a gota, después de 10 min se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 8 días. El crudo de reacción, una solución viscosa de color marrón, se purificó precipitando en agua destilada. El producto obtenido es un líquido viscoso de color rojo que después de 2 días solidificó, se redisolvió en acetona y precipitó en agua destilada, formando fibras cortas de color blanco, se filtró y lavó con agua destilada dejándolo secar al ambiente durante la noche, obteniéndose un rendimiento de 92%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 3531, 3234, 2994, 2988, 1670, 1609, 1486, 1341, 1322, 1262, 1246, 881. **RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm):** 10.43-9.97 (m, OH), 7.34-5.78 (m, H_{Ar}), 2.83-0.64 (m, $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$).

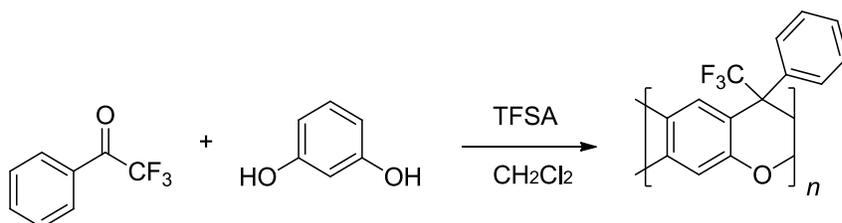
• **Polímero 2bD.**



En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó resorcinol (0.2204 g, 2.3999 mmol) con diclorometano (1 mL) a 5°C, posteriormente se agregó 1,1,1-trifluoroacetona (0.3 g, 2.6773 mmol) y la mezcla se mantuvo en 5°C con agitación mecánica por 10 min. En seguida el TFSA (3 mL) se agregó lentamente y gota a gota, 10 min después de la adición del superácido se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 11 días. El crudo de reacción, una solución viscosa de color marrón, se purificó precipitando en agua destilada y posteriormente, con lavados de agua destilada. El producto deseado se obtuvo como fibras cortas de color blanco con un rendimiento de 91%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 3524, 3205, 3040, 1689, 1611, 1483, 1423, 1346, 1228, 1194, 896. **RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm):** 9.6-9.52 (m, OH), 7.54-5.68 (m, H_{Ar}), 2.14-0.7 (m, CH_3).

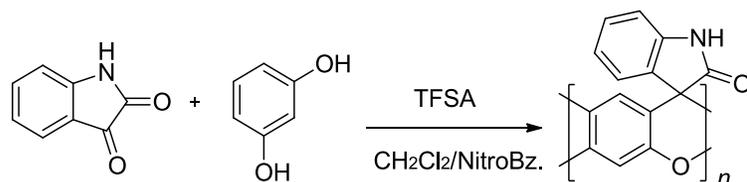
- **Polímero 2aD.**



En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó resorcinol (0.2642 g, 2.3999 mmol) con diclorometano (1 mL) a 5°C, posteriormente se agregó 2,2,2-trifluoroacetofenona (0.5432g, 3.1196 mmol) y la mezcla se mantuvo en 5°C con agitación mecánica por 8 min. Posteriormente, se agregó lentamente el TFSA (3 mL) gota a gota, después de 10 min la reacción se mantuvo a temperatura de cuarto por 7h. El crudo de reacción, una solución viscosa de color marrón, se purificó precipitando en agua destilada y con lavados de agua destilada. El producto deseado se obtuvo como fibras cortas de color blanco con un rendimiento de 86%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 3511, 3346, 1661, 1612, 1482, 1423, 1365, 1313, 1293, 1247, 1184, 11453, 1033, 893, 748, 695, 672. **RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm):** 10.2-9.45 (m, OH), 8.2-5.5 (m, H_{Ar}).

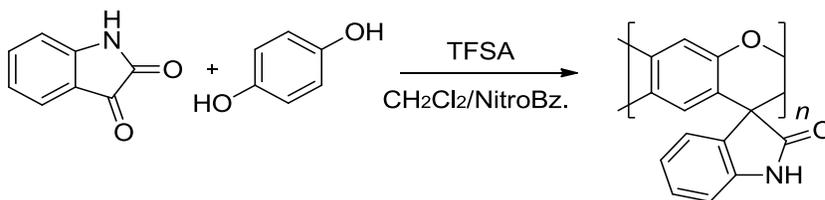
- **Polímero 2'cB.**



Una solución de isatina (0.3825 g, 2.3999 mmol) con diclorometano/nitrobenceno (1/0.5 mL) dentro de un matraz Erlenmeyer (5 mL) se mantuvo en agitación por 5 min hasta ser disuelta la isatina. Posteriormente, se colocó resocinol (0.2204 g, 2.3999 mmol) y la mezcla se mantuvo con temperatura de 5 °C en baño de hielo por 10 min. Se agregó TFSA (2.5 mL) gota a gota, después de 10 min se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 4 días. El crudo de reacción, una solución viscosa de color marrón, se purificó precipitando en agua destilada y posteriormente, con lavados de agua destilada. El producto deseado se obtuvo como fibras cortas de color café con un rendimiento de 90%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 3550, 3512, 2990, 1687, 1653, 1481, 1455, 1423, 1291, 1240, 1043, 998, 951, 898, 854, 754, 685. **RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm):** 8.12-6.0 (m, H_{Ar}), 9.8-9.54 (m, OH), 10.22-10.51 (m, N-H).

Polímero 2'cD.

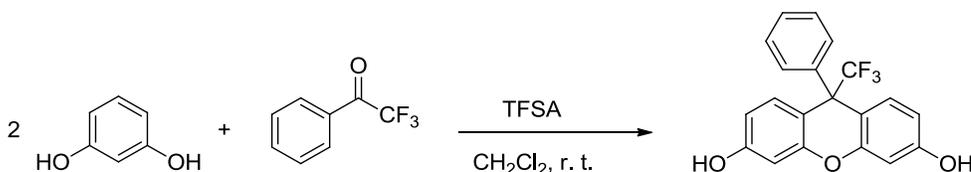


Una solución de isatina (0.3825 g, 2.3999 mmol) con diclorometano/nitrobenceno (1/0.5 mL) dentro un matraz Erlenmeyer de 5 mL se mantuvo en agitación por 5 min hasta ser disuelta la isatina. Posteriormente, se colocó hidroquinona (0.2204 g, 2.3999 mmol) y la mezcla se mantuvo con temperatura de 5 °C en baño de hielo por 10 min. Se agregó TFSA (2.5 mL) gota a gota con ayuda de una pipeta y después de 10 min se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 4 días. El crudo de reacción, una solución viscosa de color verdoso, se purificó precipitando en agua destilada y posteriormente, con lavados de agua destilada. El producto deseado se obtuvo como fibras cortas de color verde con un rendimiento de 98%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 3490, 3253, 2991, 1686, 1650, 1479, 1451, 1420, 1289, 1240, 1041, 995, 949, 898, 852, 756, 695. **RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm):** 7.68-5.7 (m, H_{Ar}), 9.8-9.2 (m, OH), 10.2-10.1 (m, N-H).

5.6.2. Obtención de monómeros (xantenedioles).

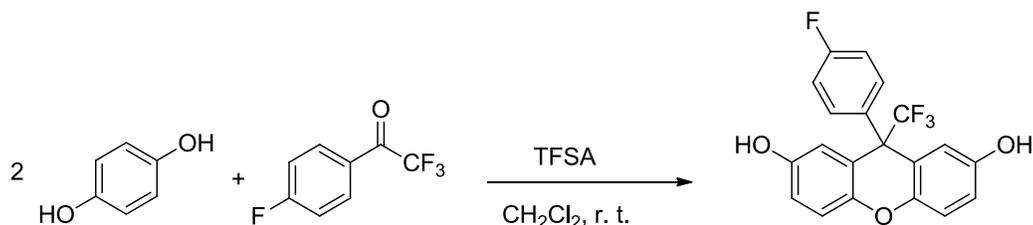
- **3,6-dihidroxi-9-trifluorometil-9-fenilxanteno (monómero 3a).**



Una mezcla de resorcinol (4.4044 g, 40 mmol) y 2,2,2-trifluoroacetofenona (3.4824g, 20mmol) en DCM (40 mL) a 10°C se colocó dentro de un matraz bola (100 mL) con agitación mecánica y bajo atmósfera de nitrógeno. El TFSA (1.1792 g, 7.85 mmol) se agregó gota a gota y posterior a 10 min la reacción se mantuvo a temperatura de cuarto. La mezcla continuo en agitación mecánica durante 8h. Sobre el crudo de reacción (líquido naranja) se realizó una extracción líquido-líquido con agua destilada (x3), recuperándose la fase orgánica y evaporando el disolvente a presión reducida. El sólido amarillo obtenido se recrystalizó con etanol y lavó con una solución 0.02 M de KHCO_3 , obteniéndose el producto deseado como un sólido blanco con rendimiento de 90%. El monómero se disolvió en una mezcla de acetona/dicloroetano y se dejó evaporar a temperatura de cuarto por 10 días, obteniéndose cristales de incoloros.

P_f: 190.4 °C (por DSC en N₂, 10 °C /min). **FT-IR (pellets, cm⁻¹)**: 3262, 3074, 1614, 1501, 1441, 1244, 1173, 1108, 996, 845, 803, 750, 697. **RMN¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm)**: 9.92 (2H, -OH); 7.40 (2H, H₆); 7.34~7.29 (3H, H₄, τ); 6.57 (2H, H₁₀); 6.54 (2H, H₅); 6.48 (2H, H₉). **RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm)**: 159.74, (C₁); 152.85, (C₂); 142.66, (C₃); 133.08, (C₄); 130.06, (C₅); 129.33, (C₆); 128.22, (C₇); 128.11, (q, J_{C-F} = 282 Hz, C₁₁); 112.58 (C₈); 111.95, (C₉); 103.20, (C₁₀); 53.45, (q, J_{C-F} = 27 Hz, C₁₂). **RMN ¹⁹F (373.6 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm)**: -69.1, (F₁₅). **HR-MS: Calculado: 358.0817; Obtenido: 358.0821; Error: 0.90; Formula: C₁₄H₁₀O₂F₃; Insaturaciones: 13.**

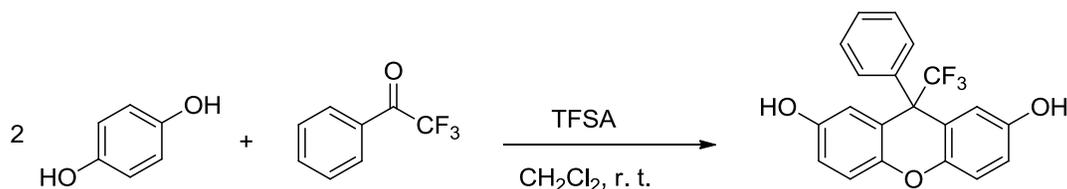
• **2,7-dihidroxi-9-trifluorometil-9-(7-fluorofenil)xanteno (monómero 3b).**



40 mmol de Hidroquinona (4.4044 g) y 20 mmol de 2,2,2,4'-tetrafluoroacetofenona (3.842 g) se colocaron dentro de un matraz bola (100 mL) con una mezcla de diclorometano/dicloroetano (20/20 v/v) a 10°C, bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 5 min de agitación se agregó 2.0 mL de TFSA (1.1792 g, 7.85 mmol) gota a gota. Posteriormente, la mezcla se mantuvo en agitación mecánica a temperatura de cuarto durante 10h. El precipitado formado (sólido morado) fue colectado por filtración y se purificó lavándose con una solución caliente de KHCO₃ (0.013 M, 85 °C) por 20 min. Se obtuvo el producto deseado como un sólido ligeramente morado con rendimiento de 85%. El monómero obtenido se disolvió en dicloroetano y dejó evaporar a temperatura de cuarto por 10 días, obteniéndose cristales de color rosado.

P_f: 192.66 °C (por DSC en N₂, 10 °C /min). **FT-IR (pellets, cm⁻¹)**: 3278, 3043, 1607, 1512, 1487, 1477, 1446, 1362, 1209, 1175, 1168, 1157, 1144, 861, 818, 793, 761, 738. **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm)**: 9.26 (s, 2H, -OH); 7.38 (dd, J = 6.9, 5.5 Hz, 2H, H₁₇); 7.30 (t, J = 8.7 Hz, 2H, H₁₈); 7.1 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H₄); 6.82 (dd, J = 8.8, 2.8 Hz, 2H, H₃); 6.17 (d, J = 2.8 Hz, 2H, H₁). **¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm)**: 161.2, (d, J_{C-F} = 245.5 Hz, C₁₉); 153, (C_{2,7}); 144.8, (C_{12,13}); 137.6, (C₁₆); 131.8, (C_{11,14}); 126.6, (q, J_{C-F} = 285.9 Hz, C₁₅); 118.2, (C_{17,21}); 117.8, (C_{4,5}); 117.2, (C_{1,8}); 116.4, (C_{3,6}); 116.8, (d, J_{C-F} = 21.5 Hz, C_{18,20}); 53.9, (q, J_{C-F} = 25.4 Hz, C₉). **¹⁹F NMR (373.6 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm)**: -68.4, (F₁₅); -114.6 (tt, J_{C-F} = 9, 5.3 Hz, F₁₉). **HR-MS: Calculado: 377.07966; Obtenido: 377.08008; Error: -0.42; Formula: C₂₀H₁₂O₃F₄; Insaturaciones: 13.**

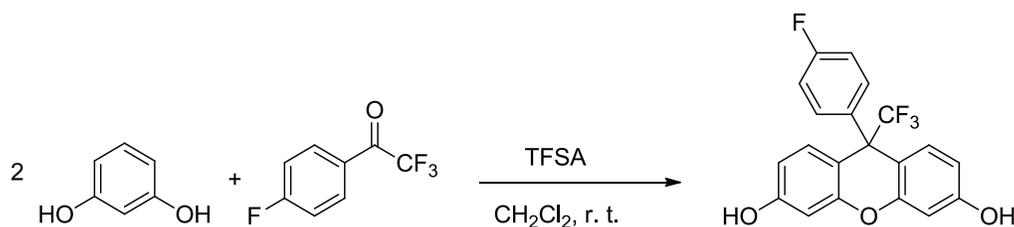
- **2,7-dihidroxi-9-trifluorometil-9-fenilxanteno (monómero 3c).**



40 mmol de Hidroquinona (4.4044 g) y 20 mmol de 2,2,2-trifluoroacetofenona (3.4824 g) se colocaron dentro de un matraz bola (100 mL) con una mezcla de diclorometano/dicloroetano (20/20 v/v) a 10 °C, bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 5 min de agitación se agregó 2.0 mL TFSA (1.1792 g, 7.85 mmol) gota a gota. Posteriormente, la mezcla se mantuvo en agitación mecánica a temperatura de cuarto durante 10h. El precipitado formado (sólido morado) fue colectado por filtración. Se purificó lavándose con una solución caliente de KHCO_3 (0.013 M, 85 °C) por 30 min. Se obtuvo el producto deseado como un sólido ligeramente rosado con rendimiento de 85%. El monómero se disolvió en dicloroetano y dejó evaporar a temperatura de cuarto por 10 días, obteniéndose cristales de color rosado.

P_f: 210.86 °C (por DSC en N_2 , 10 °C /min). **FT-IR (pellets, cm^{-1})**: 3245, 3043, 1616, 1511, 1477, 1444, 1349, 1207, 1173, 1143, 867, 819, 800, 749, 693. **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm)**: 9.25 (s, 2H, -OH); 7.47 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, H₁₈); 7.38 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, H₁₉); 7.33 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, H₁₇); 7.07 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H₄); 6.8 (dd, $J = 8.8, 2.9$ Hz, 2H, H₃); 6.15 (d, $J = 2.9$ Hz, 2H, H₁). **¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm)**: 152.9, (C_{2,7}); 144.8, (C_{12,13}); 141.4, (C₁₆); 129.6, (C_{11,14}); 129.0, (C_{17,21}); 128.0, (C_{18,20}); 126.7 (q, $J_{\text{C-F}} = 286.2$ Hz, C₁₅); 120.3, C₁₉; 118.1, (C_{4,5}); 117.5, (C_{1,8}); 116.9, (C_{3,6}); 54.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 24.4$ Hz, C₉). **¹⁹F NMR (376.3 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm)**: -68.0, F. **HR-MS: Calculado: 359.08965; Encontrado: 359.0890; Error: 0.90; Formula: C₂₀H₁₃O₃F₃; Insaturaciones: 13.**

- **3,6-dihidroxi-9-trifluorometil-9-(7-fluorofenil)xanteno (monómero 3d).**

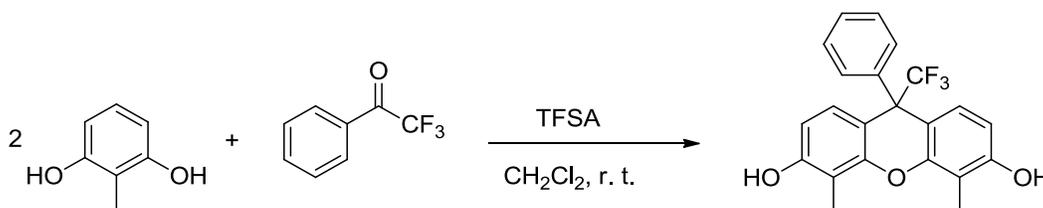


40 mmol de Hidroquinona (4.4044 g) y 20 mmol de 2,2,2,4'-trifluoroacetofenona (3.842 g) se colocaron dentro de un matraz bola (100 mL) con una mezcla de diclorometano/dicloroetano (20/20 v/v) a 5 °C, bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 5 min de agitación se agregó 2.0 mL TFSA (1.1792 g, 7.85 mmol) gota a gota con ayuda de una pipeta. Posteriormente, la mezcla se

mantuvo en agitación a temperatura de cuarto durante 10h. El precipitado formado (sólido morado) fue colectado por filtración. Se purificó lavándose con una solución caliente de KHCO_3 (0.013M, 85 °C) por 40 min. El producto deseado se obtuvo como sólido ligeramente morado con rendimiento del 85%.

P_f: 192.66 °C (por DSC en N_2 , 10 °C /min). **FT-IR (pellets, cm^{-1})**: 3262, 3074, 1614, 1501, 1441, 1244, 1173, 1108, 996, 845, 803, 750, 697. **RMN¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm)**: 10.01 (s, 2H, -OH); 7.35 (dd, $J = 8.6, 5.2$ Hz, 2H, H₁₁); 7.19 (t, $J = 8.8$ Hz, 2H, H₁₂); 6.63 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, H₄); 6.59 (d, $J = 8.7, 2.8$ Hz, 2H, H₁); 6.52 (dd, $J = 8.7, 2.4$ Hz, 2H, H₂). **¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm)**: 161.3, (d, $J_{\text{C-F}} = 245.8$ Hz, 1C, C₁₉); 159.2, (C_{3,6}); 152.1, (C_{13,12}); 138.1, (C₁₆); 132.3, (C_{17,21}); 131.8, (C_{11,14}); 126.8, (q, $J_{\text{C-F}} = 279.3$ Hz, C₁₅); 115.6, (d, $J_{\text{C-F}} = 21.3$ Hz, C_{18,20}); 111.8, (C_{11, 18}); 111.0, (C_{2,7}); 102.6, (C_{4,5}); 57.9, (q, $J_{\text{C-F}} = 25.3$ Hz, C₉). **¹⁹F NMR (373.6 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm)**: -69.4, (F₁₅) ; -114.9 á (tt, $J_{\text{C-F}} = 9, 6.2$ Hz, F₁₉).

- **3,6-dihidroxi-4,5-dimetil-9-trifluorometil-9- fenilxanteno (monómero 3e).**

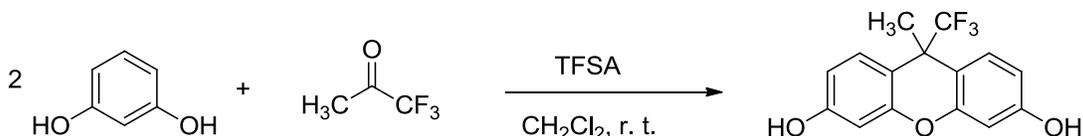


Una suspensión de 2-metilresorcinol (4.9656 g, 40 mmol), y 2,2,2-trifluoroacetofenona (3.4824 g, 20 mmol) se colocó dentro de un matraz bola (100 mL) con diclorometano (40 mL) a 10 °C en atmósfera de nitrógeno. Después de 5 min de agitación mecánica se agregó 1.5 mL de TFSA (0.8844 g, 5.89 mmol) gota a gota con ayuda de una pipeta y posteriormente la mezcla se mantuvo en agitación mecánica durante 8h a temperatura de cuarto. Para obtener el producto del crudo de reacción (solución roja) se realizó una extracción líquido-líquido (x3) con agua destilada, la fase orgánica se calentó a 85 °C, se adicione carbón activado y se mantuvo en agitación mecánica por 20 min y se filtró en celita. La solución de color naranja claro se concentró a presión reducida obteniéndose un sólido naranja, el cual por recristalización con etanol se obtuvo el producto deseado como un sólido blanco con rendimiento del 88%. El monómero se disolvió en una mezcla de diclorometano/acetona y se dejó evaporar a una temperatura constante de 5 °C por 8 días y se obtuvieron cristales blancos.

P_f: 181.72 °C (por DSC en N_2 , 10 °C /min). **FT-IR (pellets, cm^{-1})**: 3411, 3071, 2928, 2894, 1627, 1602, 1490, 1449, 1419, 1290, 1240, 1215, 1148, 1088, 950, 927, 800, 759, 714, 698.15. **¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm)**: 9.75(s, 2H, -OH); 7.38 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, H₂₀); 7.33 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, H₁₉); 7.30 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, H₂₁); 6.54 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H₁); 6.38 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H₂); 2.25(s, 6H, H₁₅). **¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm)**: 156.6, (C_{3,6}); 150.3, (C₁₂); 142.4,

(C₁₈); 129.5, (C_{19,23}); 128.8, (C_{1,8}); 128.6, (C_{20,22}); 128.5, (q, J_{C-F} = 284.8 Hz, C₁₇); 127.5, (C₂₁); 111.4, (C_{11,14}); 110.9, (C_{4,5}); 110.7, (C_{2,7}); 53.4, (q, J_{C-F} = 26 Hz, C₉), 8.9, (C_{15,16}). **¹⁹F NMR (373.6 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm):** -68.9, F. **HR-MS: Calculado:** 387.12141; **Encontrado:** 387.12080; **Error:** 0.90; **Formula:** C₂₂H₁₇O₃F₃; **Insaturaciones:** 13.

- **3,6-dihidroxi-9-trifluorometil-9-metilxanteno (monómero 3f).**



Una mezcla de resorcinol (4.4044 g, 40 mmol), DCM (40 mL) y 1,1,1-trifluoroacetona (4.4044 g, 20 mmol) se colocó dentro de matraz bola (100 mL) con agitación mecánica en atmósfera de nitrógeno. El TFSA (0.8844 g, 5.89 mmol) se agregó gota a gota a temperatura de cuarto. La mezcla se mantuvo en agitación durante 8h en nitrógeno. Se formó un precipitado (sólido rojo) con sobrenadante de color marrón.

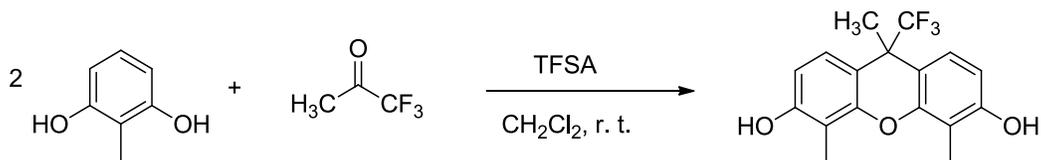
Parte A: El sólido fue colectado por filtración a vacío y lavado una solución caliente de KHCO₃ (0.013M, 85 °C) por 40 min, obteniéndose un sólido de color naranja.

Parte B: el sobrenadante se purificó mediante extracción líquido-líquido (x3) con agua destilada, la fase orgánica se calentó a 80 °C, se adicionó carbón activado y se mantuvo en agitación mecánica por 20 min y se filtró en celita. La solución de color naranja claro se concentró a presión reducida obteniéndose un sólido naranja.

Ambos sólidos obtenidos de la parte **A** y **B** se recrystalizaron con etanol y se obtuvo el producto deseado como un sólido naranja claro con rendimiento del 80%. El monómero se disolvió en una mezcla de diclorometano/acetona y se dejó evaporar a una temperatura constante de 5 °C por 8 días y se obtuvieron cristales ligeramente naranjas.

P_f: 221.8 °C (por DSC en N₂, 10 °C /min). **FT-IR (pellets, cm⁻¹):** 33450, 3262, 3032, 1614, 1486, 1441, 1335, 1271, 1211, 1173, 867, 803, 746, 697. **RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm):** 9.73, (s, 2H, -OH); 7.44 (d, J = 7.8 2H, H_{1,8}); 6.85 (dd, J = 8.7, 2.5, 2H, H_{2,7}); 6.54 (d, J = 2.5, 2H, H_{4,5}); 1.91 (s, 3H, H₁₁). **RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm):** 159.3, (C_{3,6}); 152.4, (C_{14,12}); 127.7, (C_{1,8}); 127.5, (q, J_{C-F} = 287.8 Hz, C₁₇); 111.4, (C_{11,13}); 111.7, (C_{2,7}); 103.4, (C_{4,5}); 41.3, (q, J_{C-F} = 25 Hz, C₉); 18.8, (C₁₅). **RMN ¹⁹F RMN (376.3 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm):** -75.97 (s, F₁₀).

- **3,6-dihidroxi-4,5-dimetil-9-trifluorometil-9-metilxanteno (monómero 3g).**

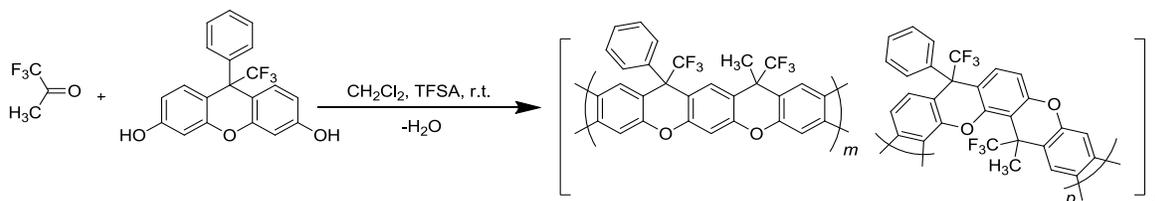


Un matraz bola de 100 mL con una suspensión de 2-metilresorcinol (4.4044 g, 40 mmol) y diclorometano (40 mL) a 5 °C con agitación mecánica, se acondicionó en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se agregó 1,1,1-trifluoroacetona (2.241 g, 20 mmol) a 5 °C y agito por 2 min. Pasado este tiempo se agregó 1.5 mL TFSA (0.8844 g, 5.89 mmol) gota a gota bajo temperatura de 10 °C. La mezcla se mantuvo en agitación durante 8 h. Al terminar la reacción se formó una pasta naranja-roja que se lavó con agua destilada caliente (90 °C) con agitación mecánica por 30 min. Se formó un sólido naranja y se recristalizó con etanol y se obtuvo el producto deseado como un sólido naranja con rendimiento del 80%. El monómero se disolvió en diclorometano y se dejó evaporar a temperatura de 5 °C por 8 días, obteniéndose cristales de color anaranjado.

P_f: 190.34 °C (por DSC en N₂, 10 °C /min). **FT-IR (pellets, cm⁻¹)**: 3388, 2999, 2929, 1630, 1593, 1490, 1419, 1325, 1259, 1220, 1157, 1098, 1081, 961, 795, 747, 695. **RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm)**: 9.71(s, 2H, -OH); 7.27 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H₁); 6.70 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H₂); 2.21(s, 6H, H₁₅); 1.88 (s, 3H, H₁₈). **RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm)**: 156.1, (C_{3,6}); 150.5, (C_{12,16}); 127.1, (q, *J*_{C-F} = 287.8 Hz, C₁₇); 125.2, (C_{1,8}); 111.0, (C_{11,14}); 110.2, (C_{2,7}); 110.0, (C_{4,5}); 42.1, (q, *J*_{C-F} = 25 Hz, C₉); 19.6, (C₁₈); 8.5, (C_{15,16}). **RMN ¹⁹ (376.3 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm)**: -76.0, F. **HR-MS: Calculado**: 325.10489; **Encontrado**: 325.10515; **Error**: 0.90; **Formula**: C₁₇H₁₅O₃F₃; **Insaturaciones**: 9.0.

5.6.3. Obtención de polímeros escalera con xantenodios (policondesación homogénea).

- **Polímero escalera 4A.**

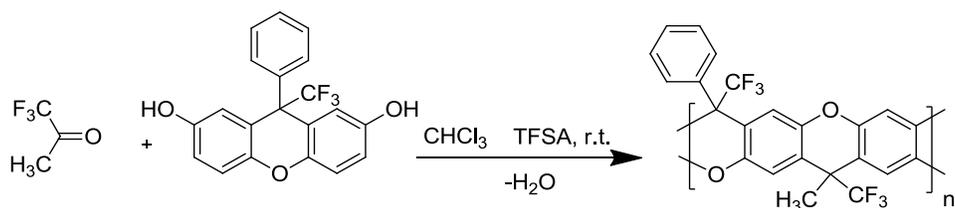


En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó monómero **3a** (0.7166 g, 2.0 mmol) en diclorometano (2 mL) a 5 °C; posteriormente, se agregó 1,1,1-trifluoroacetona (0.2930 g, 2.6 mmol) y la mezcla se mantuvo en 5 °C con agitación mecánica por 2 min. Se adicionó TFSA (2 mL, 22.6 mmol) gota a gota, después de 10 min se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 2 h. Se obtuvo una

solución viscosa de color marrón, que se purificó precipitando en agua destilada. El precipitado sólido de color blanco fue filtrado, lavado con agua destilada y secado en aire durante la noche. Se obtuvo un rendimiento del 93%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 2964, 1617, 1518, 1469, 1264, 1147, 1016, 955, 895, 552, 833, 742. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):** 7.6-6.00 (m, H_{Ar}); 1.89-0.9 (m, H_{CH_3}). **RMN ^{19}F (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):** (-66.57) - (-81.17) (m, F_{16}).

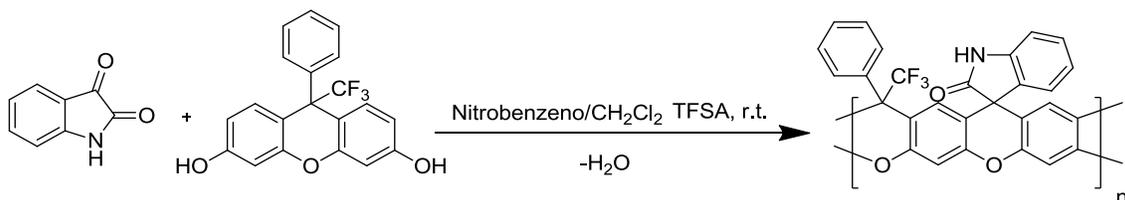
- **Polímero escalera 4B.**



En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó monómero **3c** (0.9095 g, 2.3999 mmol) en cloroformo (2 mL) a 5 °C, posteriormente se agregó 1,1,1-trifluoroacetona (0.3495 g, 3.1191 mmol) y la mezcla se mantuvo en 5 °C con agitación mecánica por 2 min. Se adicionó TFSA (2 mL, 22.6 mmol) gota a gota, después de 10 min se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 24 h. Se obtuvo una solución viscosa de color verde muy oscuro, que se purificó precipitando en agua destilada. El precipitado sólido de color beige se lavó con agua destilada y secado al aire durante la noche. Se obtuvo un rendimiento del 98.2.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 2955, 1480, 1452, 1402, 1250, 1154, 1090, 946, 885, 811, 753, 733, 697. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):** 7.78-6.90 (m, H_{Ar}); 6.77-5.70 (m, H_{Ar}); 2.56-1.21 (m, H_{CH_3}). **RMN ^{19}F (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):** -69.27 (s, F_{16}); -75.93 (s, F_{17}).

- **Polímero escalera 4C.**

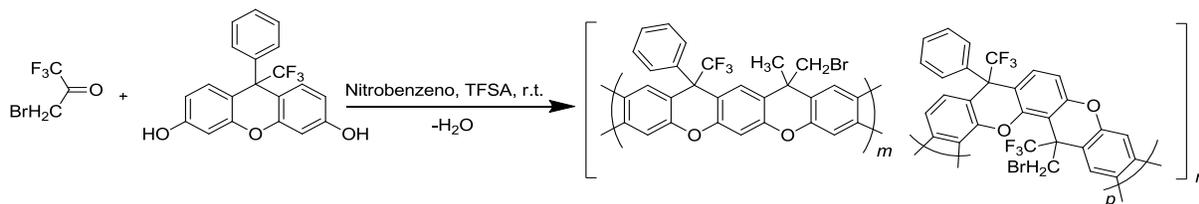


En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó monómero **3a** (0.772 g, 2 mmol) e isatina (0.1771 g, 1.2037 mmol) con una mezcla de diclorometano y nitrobenzono (1.5:2.0 mL) a 10 °C, posteriormente la mezcla se mantuvo a 10 °C con agitación mecánica por 5 min hasta observar una

coloración naranja de la solución. Se adicionó TFSA (0.5 mL) gota a gota, después de 5 min se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 30 min. Se obtiene una solución oscura (marrón) altamente viscosa y se disolvió en 2 mL de etanol y precipito en una solución de KOH (0.038 M). El precipitado de color amarillo se filtró y lavó con una solución de KOH (0.038 M) a 50 °C; la reprecipitación con KOH (0.038 M) se repitió por 10 veces. Se obtuvo como producto final fibras de color café claro, dejando secar durante la noche. El rendimiento alcanzado fue de 67.8%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 3600, 3210, 1696, 1610, 1479, 1449, 1424, 1288, 1245, 1148, 1036, 992, 948, 888, 850, 755, 697. **RMN ^1H (300 MHz, THF- d_8 , δ , ppm):** 10.75-8.74 (m, H-N); 7.5-5.00 (m, H_{Ar}). **RMN ^{19}F (300 MHz, THF- d_8 , δ , ppm):** 81.82 (s, F₁₆).

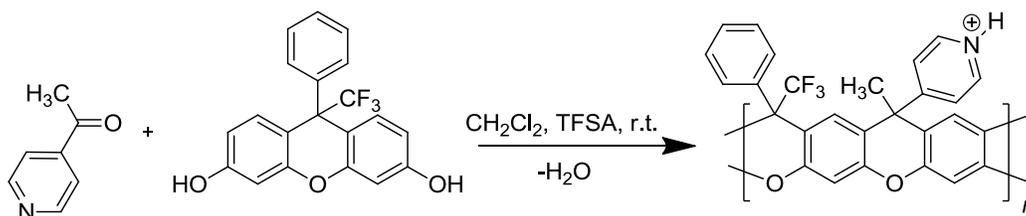
- **Polímero escalera 4D.**



En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó monómero **3a** (0.772 g, 2 mmol) con una mezcla de diclorometano y nitrobenzono (2/2 mL) a 5°C; posteriormente, se agregó 3-Bromo-1,1,1-trifluoroacetona (0.4965 g, 2.5996 mmol) en campana (**NOTA:** el 3-Bromo-1,1,1-trifluoroacetona es lacrimógeno) y la mezcla se mantuvo en 5°C con agitación por 2 min. Se adicionó TFSA (2 mL, 22.6 mmol) gota a gota, después de 10 min se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 30 min. Se obtuvo una solución viscosa de color marrón, la cual se disolvió en 2 mL de etanol y precipitó en una solución de KOH (0.034 M). El precipitado de color amarillo fue filtrado y lavado con una solución de KOH (0.034 M) a 50 °C; la reprecipitación con KOH (0.034 M) se repitió por 10 veces. Se obtuvieron fibras blancas como producto final, con rendimiento del 77%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 2973, 1612, 1474, 1432, 1307, 1231, 1157, 949, 881, 851, 758, 698. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):** 8.46-6.00 (m, H_{Ar}); 4.87 (m, H_{CH2}). **RMN ^{19}F (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm)** (-65.00) - (-81.58) (m, F₁₆).

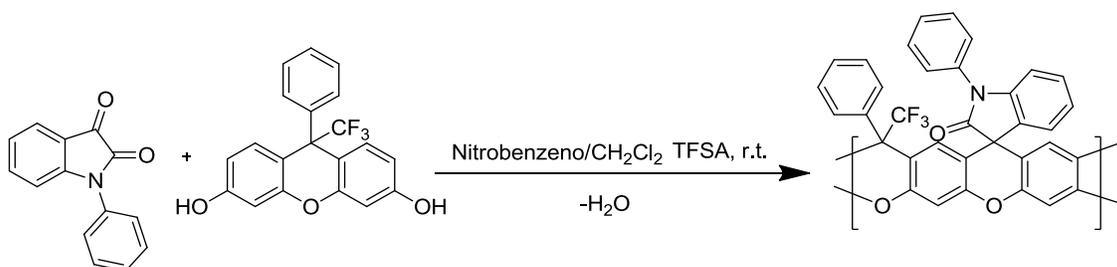
- **Polímero escalera 4E.**



En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó monómero **3a** (0.772 g, 2 mmol) en 1 mL de diclorometano a 15 °C; posteriormente, se agregó 4-acetilpiridina (0.3 g, 2.667 mmol) y la mezcla se mantuvo en 15 °C con agitación por 2 min. Se agregaron 2.5 mL de TFSA y posteriormente 0.5 mL de TFA gota a gota. La mezcla resultante se mantuvo a 15 °C por 10 min y posteriormente, la reacción continuó a temperatura de cuarto por 30 min. Se obtuvo una solución oscura viscosa y se disolvió en 2 mL de etanol y precipita en una solución de KOH (0.034 M). El precipitado obtenido de color amarillo fue filtrado y se continuó lavando con la solución de potasa, obteniéndose como producto final fibras de color amarillo con rendimiento del 96%.

FT-IR (Pellets, cm⁻¹): 3240, 3061, 2932, 2592, 1610, 1479, 1429, 1281, 1238, 1148, 1027, 951, 892, 822, 759, 698. **RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm):** 11.09-10.00, (m, H_{N-H}), 9.25-5.25 (m, H_{Ar}); 6.77-5.70 (m, H_{Ar}); 2.00-0.48 (m, H_{CH₃}). **RMN ¹⁹F (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm):** -77.92 (s, F₁₆).

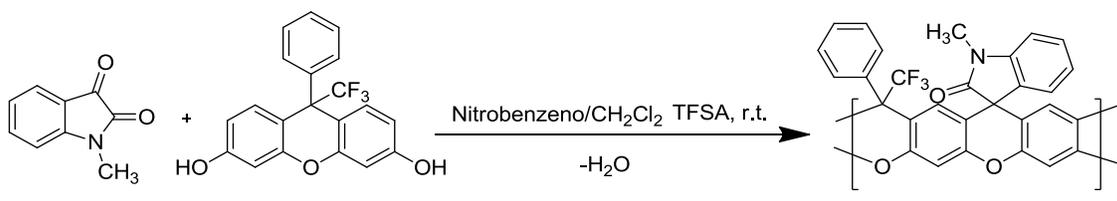
- **Polímero escalera 4F.**



En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó monómero **3a** (0.4631 g, 1.1997 mmol) y *N*-fenilisatina (0.2780 g, 1.2459 mmol) con una mezcla de diclorometano y nitrobencono (1.5:2.0 mL) a 10 °C; posteriormente, la mezcla se mantuvo a 10 °C con agitación por 5 min. Se agregó TFSA (0.5 mL, 5.65 mmol) gota a gota, después de 5 min se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 30 min. Se obtuvo una solución oscura (marrón) viscosa y se disolvió en 1 mL de etanol y precipitó en una solución de KOH (0.038 M); la reprecipitación con KOH (0.038 M) se repitió por 7 veces. El precipitado de color amarillo se filtró y lavó con una solución de KOH (0.038 M) a 50 °C. Se obtuvo como producto final fibras de color anaranjado, dejando secar durante la noche. Se alcanzó un rendimiento del 87%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 3502, 3207, 3062, 1687, 1606, 1482, 1423, 1368, 1311, 1287, 1244, 1181, 1149, 1030, 891, 848, 751, 697, 670. **RMN ^1H (300 MHz, THF- d_8 , δ , ppm):** 7.68-5.5 (m, H_{Ar}). **RMN ^{19}F (300 MHz, THF- d_8 , δ , ppm):** -70.83 (s, F_{16}).

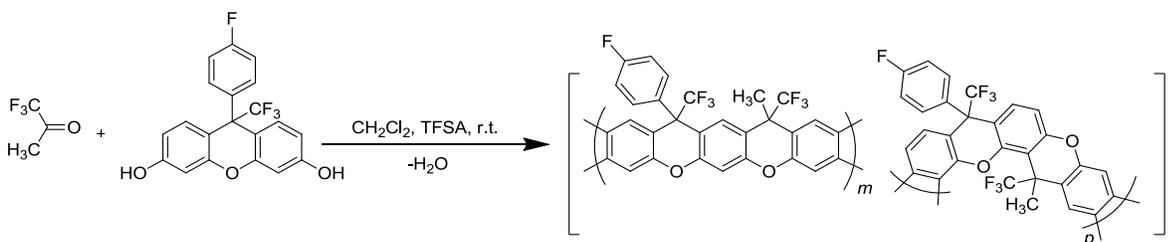
- **Polímero escalera 4G.**



En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó monómero **3a** (0.4632 g, 1.2 mmol) y *N*-metilisatina (0.1823 g, 1.2063 mmol) con una mezcla de diclorometano y nitrobenceno (1.5:2.0 mL) a 10 °C, posteriormente la mezcla se mantuvo a 10 °C con agitación por 5 min. Después de este tiempo se agregó TFSA (0.5 mL, 5.65 mmol) gota a gota. La mezcla resultante se mantuvo a 10 °C por 10 min y posteriormente, la reacción continuó a temperatura de cuarto por 30 min. Se obtuvo una solución oscura (marrón) viscosa y se disolvió en 2 mL de etanol y precipitó en una solución de KOH (0.038 M); la reprecipitación con KOH (0.038 M) se repitió por 10 veces. El precipitado de color amarillo se filtró y lavó con una solución de KOH (0.038 M) a 50 °C. Se obtuvo como producto final fibras de color anaranjado claro, dejando secar durante la noche.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 3496, 3247, 3058, 2936, 1684, 1606, 1482, 1422, 1371, 1354, 1295, 1245, 1148, 1036, 983, 944, 890, 845, 748, 696. **RMN ^1H (300 MHz, Acetona- d_6 , δ , ppm):** 8.00-5.5 (m, H_{Ar}); 2.91 (s, H_{CH_3}). **RMN ^{19}F (300 MHz, Acetona- d_6 , δ , ppm):** -70.89 (s, F_{16}).

- **Polímero escalera 4H.**

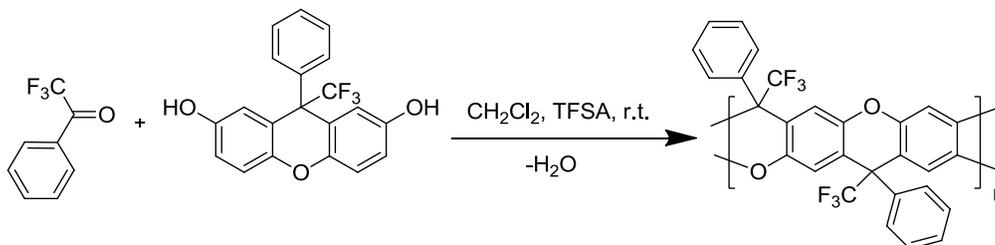


Una suspensión de monómero **3d** (0.9095 g, 2.3999 mmol) con diclorometano (2 mL) a 5 °C se colocó dentro de un matraz Erlenmeyer de 5 mL, al cual se agregó 1,1,1-trifluoroacetona (0.3495 g, 3.1191 mmol) y la mezcla se mantuvo en 5°C con agitación mecánica por 2 min. Se agregó TFSA (2 mL, 22.6 mmol) gota a gota, después de 10 min la reacción continuó a temperatura de cuarto por 24 h. Se obtuvo una solución oscura (marrón) viscosa, que se purificó precipitando en

agua destilada. El producto de deseado precipito como fibras de color blanco, las cuales se filtraron, lavaron con agua destilada y fueron secadas al aire, obteniéndose un rendimiento del 90%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 1610, 1513, 1473, 1244, 1141, 1016, 953, 893, 556, 831, 741. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):** 8.29-6.00 (m, H_{Ar}); 1.99-1.00 (m, H_{CH_3}). **RMN ^{19}F (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):** (-63.41) - (-83.39) (m, 3F, F); -113.89 (s, $\text{F}_{16,17}$).

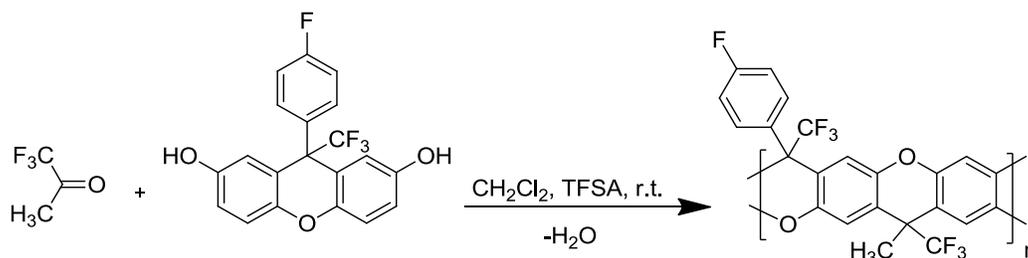
- **Polímero escalera 4I.**



En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó monómero **3b** (0.772 g, 2 mmol) y 2,2,2-trifluoroacetofenona (0.4526 g, 2.6 mmol) en diclorometano (2.0 mL) a 10 °C, se mantuvo a 10 °C con agitación por 5 min. Se agregó TFSA (2 mL, 22.6 mmol) lentamente y gota a gota con ayuda de una pipeta, después de 5 min se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 1 día. Se obtuvo una solución viscosa de color marrón y se disolvió en 2 mL de etanol y posteriormente, se vierte en agua destilada de manera lenta (**Nota:** es altamente exotérmica en contacto con agua y al agregar rápidamente puede entrecruzarse). El precipitado ligeramente de color café se disuelve en acetona y reprecipita en agua destilada nuevamente. Se obtiene como producto final fibras de color blanco con rendimiento de 99%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 2987, 1610, 1513, 1473, 1289, 1254, 1141, 1016, 954, 863, 758. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):** 8.87-5.49 (m, H_{Ar}). **RMN ^{19}F (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):** -66.87 (s, 3F, F); -69.89 (s, F_{16}).

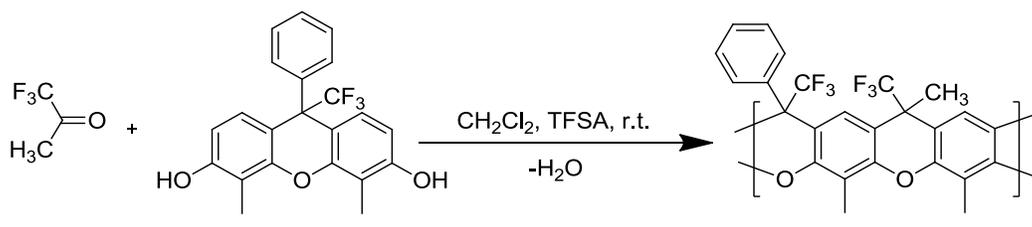
- **Polímero escalera 4J.**



En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó monómero **3b** (0.7579 g, 2 mmol) con diclorometano (2 mL) a 5 °C, posteriormente se agregó 1,1,1-trifluoroacetona (0.3 g, 2.677 mmol) y la mezcla se mantuvo en 5 °C con agitación por 2 min. Se agregó TFSA (2 mL, 22.6 mol) gota a gota, después de 10 min se mantuvo la reacción a temperatura de cuarto por 24 h. Se obtuvo una solución viscosa de color marrón, que se purificó precipitando en agua destilada. El producto deseado precipito como fibras de color café claro las cuales se lavaron con agua destilada fría (17°C) y se dejaron secar al ambiente. El rendimiento alcanzado fue del 99%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 1610, 1513, 1473, 1244, 1141, 1016, 953, 893, 556, 831, 741. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):** 8.29-6.00 (m, H_{Ar}); 1.99-1.00 (m, H_{CH_3}). **RMN ^{19}F (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):** -68.41 (s, F_{16}); -76.41 (s, F_{17}); -113.89 (s, F_{15}).

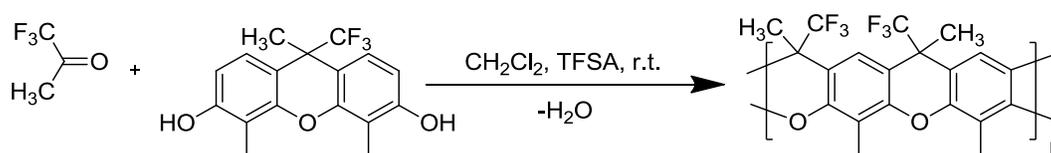
- **Polímero escalera 4K.**



Se preparó una mezcla de 1,1,1,-trifluoroacetona (0.3810 g, 3.4002 mmol), monómero **3e** (0.9267 g, 2.5847 mmol) y diclorometano (2 mL) fue agitada a 10 °C por 2 min; posteriormente se adicióno gota a gota TFSA (2 mL, 22.6 mmol) y se mantuvo la reacción en baño de hielo por 5 min y en adelante, a temperatura de cuarto por 8 h. La mezcla de color marrón oscuro, se purificó precipitando en agua destilada. Se obtuvo como producto final fibras de color blanco con un rendimiento del 99%.

FT-IR (Pellets, cm^{-1}): 2952, 1608.67, 1467, 1429, 1244, 1139, 1002, 946, 888, 754, 698. **RMN ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm):** 8.29-6.00, H_{Ar} , (m); 7.71-7.00 (m, H_{Ar}), 1.99-1.00, H_{CH_3} , (m). **RMN ^{19}F (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm):** (-63.41) - (-83.39) (m, $\text{F}_{16, 17}$).

- **Polímero escalera 4L.**

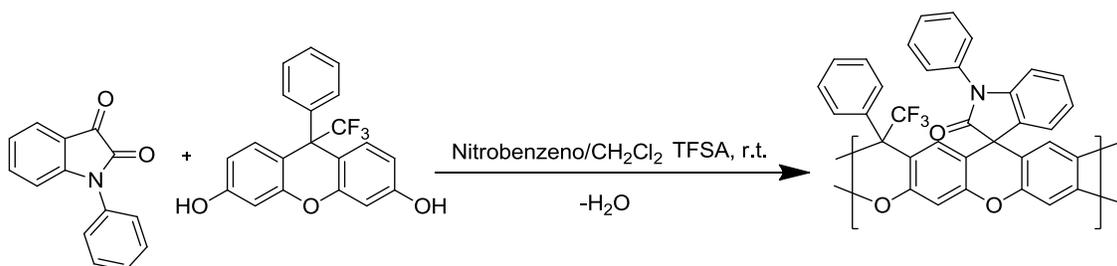


En un matraz Erlenmeyer de 5 mL se colocó monómero **3g** (0.772 g, 2 mmol) y 1,1,1-trifluoroacetona (0.1771 g, 1.2037 mmol) en diclorometano (2.0 mL) a 10 °C, se mantuvo a 10 °C con agitación por 5 min. Después de este tiempo se agregó TFSA (2 mL, 22.6 mmol) gota a gota, La mezcla resultante se mantuvo a 10 °C por 5 min y posteriormente, la reacción continuó a temperatura de cuarto por 24h. Se obtuvo una solución oscura viscosa y se disolvió en 2 mL de etanol y vertió en agua de manera lenta (**NOTA:** la mezcla es altamente exotérmica en contacto con agua y al agregar rápidamente puede entrecruzarse; por lo tanto, debe ser de manera lenta). El precipitado ligeramente de color café se disolvió en acetona y reprecipitó en agua destilada, nuevamente. Se obtiene como producto final fibras de color blanco, con rendimiento del 99%.

FT-IR (Pellets, cm⁻¹): 3210, 1696, 1610, 1479, 1449, 1424, 1288, 1245, 1148, 1036, 992, 948, 888, 850, 755, 697. **RMN ¹H (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm):** 7.71-7.00 (m, H_{Ar}), 3.03-0.76 (m, H_{CH₃}). **RMN ¹⁹F (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm):** (-70.87) - (-82.55) (m, F_{16,17}).

5.6.4. Obtención de polímeros escalera blancos con xantenodios (policondesación por precipitación).

- **Polímero escalera 4M.**



Una mezcla de *N*-fenilisatina (0.2679 g, 1.2006 mmol), monómero **3a** (0.4631 g, 1.1997 mmol), TFSA (0.5 mL, 5.65 mmol) y diclorometano/nitrobenzono (3:0.5 mL) fue agitado a temperatura de cuarto por 30 min. Se observó en esta reacción la presencia de dos fases; un sobrenadante de color rojo translucido y un precipitado de color café, los cuales se separaron por decantación y purificaron de manera individual.

Parte A: La solución de color rojo rojo fue vertida en agua destilada caliente (70°C) y se

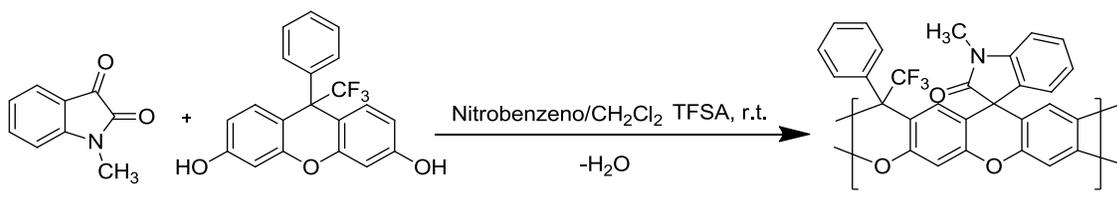
obtuvieron pequeñas fibras de color blanco.

Parte B: El precipitado fue disuelto en 2 mL de etanol y vertido en agua caliente (70 °C). El sólido blanco precipitado fue filtrado, lavado con una solución de NaOH (0.0375 M) a 50 °C, precipitando el producto deseado como largas fibras de color blanco.

Por sus propiedades organolépticas, el producto deseado fueron las fibras obtenidas en la parte **B**, obteniendo un rendimiento del 97%.

FT-IR (Pellets, cm⁻¹): 3502, 3207, 3062, 1687, 1606, 1482, 1423, 1368, 1311, 1287, 1244, 1181, 1149, 1030, 891, 848, 751, 697, 670. **RMN ¹H (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm):** 6.07 (m, H_{Ar}). **RMN ¹⁹F (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm):** -76.07 (s, F₁₆).

Polímero escalera 4N.



Una mezcla de *N*-metilisatina (0.1901 g, 1.179 mmol), monómero **3a** (0.4631 g, 1.1997 mmol), TFSA (0.5 mL, 5.65 mmol) y diclorometano/nitrobenceno (3/0.5 mL) fue agitado a temperatura de cuarto por 30 min. Se observó en esta reacción la presencia de dos fases; un sobrenadante de color rojo translucido y un precipitado de color café, los cuales se separaron por decantación y purificaron de manera individual.

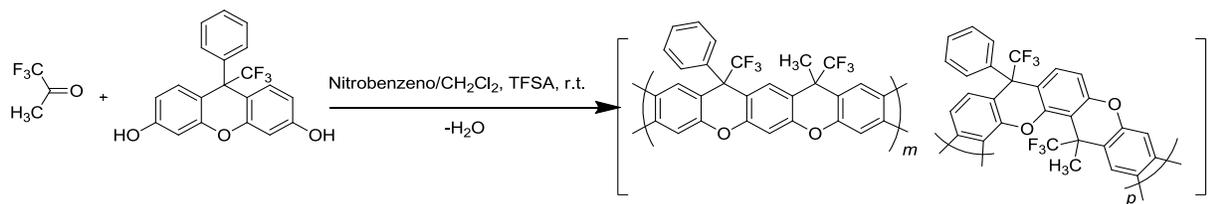
Parte A: La solución de color rojo rojo fue vertida en agua destilada caliente (70°C) y se obtuvieron pequeñas fibras de color blanco.

Parte B: El precipitado fue disuelto en 2 mL de etanol y vertido en agua destilada caliente (70 °C). El sólido blanco precipitado fue filtrado, lavado con una solución de NaOH (0.0375 M) a 50 °C, precipitando el producto deseado como largas fibras de color blanco.

Por sus propiedades organolépticas, el producto deseado fueron las fibras obtenidas en la parte **B**, obteniendo un rendimiento del 94%.

FT-IR (Pellets, cm⁻¹): 3496, 3247, 3058, 2936, 1684, 1606, 1482, 1422, 1371, 1354, 1295, 1245, 1148, 1036, 983, 944, 890, 845, 748, 696. **RMN ¹H (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm):** 7.71-7.00 (m, H_{Ar}), 3.23 (m, H_{CH₃}). **RMN ¹⁹F (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm):** -76.56 (m, F₁₆).

• **Polímero escalera 4O**



Una mezcla de 1,1,1-trifluoroacetona (0.3164 g, 2.8237 mmol), monómero **3a** (0.7741 g, 2.0054 mmol), TFSA (0.8 mL, 9.04 mmol) y diclorometano/nitrobenceno (2.4/0.8 mL) fue agitado a temperatura de cuarto por 69 h. Se observó en esta reacción la presencia de dos fases; un sobrenadante de color rojo translucido y un precipitado de color café, los cuales se separaron por decantación y purificaron de manera individual.

Parte A: La solución de color rojo fue vertida en agua destilada caliente (70°C) y se obtuvo polvo de color blanco.

Parte B: El precipitado fue disuelto en 2 mL de etanol y vertido en agua destilada caliente (70 °C). El sólido blanco precipitado fue filtrado, lavado con una solución de NaOH (0.0375 M) a 50 °C, precipitando el producto deseado como largas fibras de color blanco.

Por sus propiedades organolépticas, el producto deseado fueron las fibras obtenidas en la parte B, obteniendo un rendimiento del 97%.

FT-IR (Pellets, cm⁻¹): 2964, 1617, 1518, 1469, 1264, 1147, 1016, 955, 895, 552, 833, 742. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm):** 7.6-6.00 (m, H_{Ar}); 1.89-0.9 (m, H_{CH₃}). **RMN ¹⁹F (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm):** (-66.57) - (-81.17) (m, F₁₆).

CAPÍTULO 6.

Referencias.

- [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] Callister, W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering, An integrated approach*, 2th Ed., Wiley-Interscience, USA, **2005**.
- [4] Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, NY, **1953**.
- [5] Mc Creu, N.G.; Buckley, C.P.; Bucknall, C.B. *Principles of Polymer Engineering*, Oxford Science Publications, UK, **1997**.
- [6] Muller, T.J.J.; Uwe, H.F.; *Functional Organic Material, Wiley-VCH*, Germany, **2007**.
- [7] Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th Ed. Wiley-Interscience, USA, **2004**.
- [8] A. H. E. Meller, K. Matyjaszewski, *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [9] Kricheldorf, H. *Polycondensation, History and New Results*, *Springer*, Germany, **2014**.
- [10] G. J. Domski, J. M. Rose, G. W. Coates, A. D. Bolig, M. Brookhart, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 30.
- [11] García, S. F. *European Polymer Journal*, **2014**, 53, 118.
- [12] IUPAC. *Compendium of polymer terminology and nomenclature (Recommendations 2008) (The “Purple Book”)*. Cambridge, UK, **2009**, Cap. 1, Defs. 1.40, 1.41, 1.44 y 1.45.
- [13] Winslow, F. *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 101.
- [14] Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E. *Chem. Commun.* **2004**, 230.
- [15] Budd, P. M.; McKeown, N. B.; Ghanem, B. S.; Msayib, K. J.; Fritsch, D.; Starannikova, L.; Belov, N.; Sanfirova, O.; Yampolskii, Y.; Shantarovich, V. *J. Membr. Sci.* **2008**, 325, 851.
- [16] Scherf, U.; Müllen, K. *Synthesis* **1992**, 23.
- [17] Schlüter A.D. *Adv. Mat.* **1991**, 3, 282.
- [18] Scherf, U.; Müllen, K. *Adv. Polym. Sci.* **1995**, 123, 2.
- [19] Overberger, C.G.; Moore J.A. *Adv. Polym. Sci.* **1970**, 7, 113.
- [20] Stille J.K., Mainen E.L. *J. Polym. Sci.* **1966**, 39, 665.

-
- [21] Stille J.K., Freeburger M.E. *J. Polym. Sci.* **1968**, 6, 161.
- [22] Stille J.K., Mainen E.L. *Macromolecules.* **1968**, 1, 36.
- [23] J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 211.
- [24] J. Sauer, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 233.
- [25] Xia Y. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 14101.
- [26] Schlüter, A. D. *Adv. Mater.* **1991**, 3, 282.
- [27] Liu S., Jin Z.; Yew Chin T. Y.; Xia Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17434.
- [28] Overberger, C. G.; Moore, J. A. *Adv. Polym. Sci.* **1970**, 7, 113.
- [29] Mazzantl, G.G.; Natta G.; L. Porri, L.: *Makromol. Chem.* **1962**, 55, 224.
- [30] Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 61, 1518.
- [31] Marans, N.: Conformational effects induced in polymers by rigid matrices. In: The stereochemistry of macromolecules, Vol. II. Ed., A. D. KETLEY. New York: Marcel Dekker 1967.
- [32] Shelton J. R., Lee, L. H. *Rubber Chem. Technol.* **1968**, 31, 415.
- [33] Gaylord, N. C.; Kossler, J., M. Stolka, M., Vodehnal, J. *J. Polymer Sci.* **1964**, 42, 3969.
- [34] Kiji, J.; Iwamoto, M. *Polym. Lett.* **1968**, 6, 53.
- [35] Angelo, R.J.; Wallach, M.L., Ikeda, R.M. *Polym. Prep.* **1967**, 8, 221.
- [36] Kunststoffe, *Makromol. Chem.* **1957**, 47, 303.
- [37] W. K.E. *Makromol. Chem.* **1956**, 4, 18-19.
- [38] Macromolecular syntheses, 3, 16. Ed. GAYLOR, N. V. New York: John Wiley 1900, 251.
- [39] Scherf, U.; Mfillen, K. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1991**, 12, 489.
- [40] Miyaura, N.; Yanagi, T., Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513.
- [41] Rehahn, M.; Schlüter A.D. ; Wegner G.; Feast, W.J. *Polymer.* **1989**, 30, 1060.
- [42] Rehahn, M., Schlüter, A.D.; Wegner, G. *Makromol. Chem.* **1990**, 191.
- [43] Hsin-Hau, H.; Prabhakar, C.; Kuo-Chun, T.; Pi-Tai, C.; Guan-Jhih, H.; Jye-Shane, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8028.
- [44] Hofmann, J.E.; Schriesheim, A. (1964) In: Olah GA (ed) Friedel-Crafts and related reaction. Wiley, New York.
- [45] March. J. (1992) Advanced organic chemistry. Wiley, New York.

-
- [46] O'Connor, M.J.; Boblak, K.N.; Spitzer, A.D.; Gucciardo, P.A.; Baumann, A.M.; Peter, J.W.; Chen C.Y.; Peter, R.; Mitton A.A.; Klumpp, D.A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 4984.
- [47] a) Olah, G.A.; Klumpp, D.A. (2008) *Superelectrophiles and their chemistry*. Wiley, New York; b) Olah, G.A., Klumpp, D.A. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 211.
- [48] Klumpp, D.A. *Arkivoc.* **2009**, Part I, 63.
- [49] Olah, G.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 767.
- [50] Zielinski, M.E.; Tracy, A.F.; Klumpp, D.A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 1701.
- [51] 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, 3266.
- [52] 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.
- [53] Olvera, L.; Guzmán-Gutiérrez, M.T.; Zolotukhin, G.M.; Fomine, S.; Cárdenas, J.; Ruiz-Trevino, F.; Villers, D.; Ezquerra, T.; Prokhorov, E. *Macromolecules.* **2013**, 46, 7245.
- [54] Smet, M.; Schacht, E.; Dehaen, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 23, 4547.
- [55] Kihara, N.; Komatsu, S.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* **1999**, 32, 4776.
- [56] a) Lenz, R. W.; Handlovits, C. E.; Smith, H. A. *Polym. Sci.* **1962**, 58, 351. b) Miyatake, K.; Hil, A. R.; Hay, A. S. *Macromolecules* **2001**, 34, 4288.
- [57] Guzmán-Gutiérrez, M.T.; Nieto, R.D.; Fomine, S.; Morales, L.M.; Zolotukhin, G.M.; Hernandez, G.M.C.; Kricheldorf, H.; Wilks, E.S. *Macromolecules.* **2011**, 44, 194.
- [58] Olvera, L.; Zolotukhin, G.M.; Hernández-Cruz, O.; Fomine, S.; Cárdenas, J.; Ramírez, R.; Ruiz-Trevino, F. *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 492.
- [59] Drobny, J.G. **2001**. *Technology of Fluoropolymers*, CRC press, USA, 65.
- [60] Souzy, R.; Amaduri, B.; Boutevin, B. *Solid State Ionics.* **2015**, 176, 2839.
- [61] Lemal, D.M. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1.
- [62] B. Amaduri; B. Boutevin., **2004**. *Well architecture Fluoropolymers: synthesis, properties and applications*. Ed. Elsevier. UK. 203.
- [63] López, G.; Cruz, H. O.; Olvera, G. L.; Zolotukhin, G. M.; Fomine, S. *J. Mol. Model.* **2014**, 20, 2474.
- [64] Tao, L.; Yang, H.; Liu, J.; Fan, L.; Yang, S. *Synth. Commun.* **2013**, 43, 2319.

-
- [65] Olvera, L; Rodríguez-Molina, M.; Ruiz Treviño, A. F.; Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Cárdenas, J.; Gaviño, R.; Alexandrova, L.; Toscano, R. A.; Martínez-Mercado, E. *Macromolecules*, **2017**, 50, 8480.
- [66] Kistenmacher, A.; Baumgarten, M.A.; Pawlik, J.; Millen, K. *Chem. Ver.* **1992**, 125, 1495.
- [67] Mainthia, S. B.; Kronick, P. L.; Labes, M. M. *Journal of Chemical Physics*. **1962**, 37, 2509.
- [68] Weber, J.; Thomas, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6334.
- [69] Schmidt, J.; Werner, M.; Thomas, A. *Macromolecules*. **2009**, 42, 4426.
- [70] Ben, T.; Ren, H.; Shengqian, M.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S.; Zhu, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9457.
- [71] Yuan, D.; Lu, W.; Zhao, D.; Zhou, H. C. *Advanced Materials*. **2011**, 23, 3723.
- [72] Yuan, S.; Dorney, B.; White, D.; Kirklin, S.; Zapol, P.; Yu, L.; Liu, D. J. *Chem. Comm.* **2010**, 46, 4547.
- [73] Chen, L.; Yang, Y.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9138.
- [74] Olvera, L.; F. Ruiz-Trevino, A.; Balmaseda, J.; Ronova, I.; Zolotukhin, G.M.; Carreon-Castro, P.M.; Lima, E.; Cardenas, J.; Gavino, R. *Polymer*. **2016**, 102, 221.
- [75] Sayari A., Crusson E., Kaliaguine S., Brown, J.R. *Langmuir*, **1991**, 7, 314.
- [76] Bruker (2012). APEX2, SAINT y SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [77] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. C*. **2015**, 71, 3.
- [78] Camacho-Zuñiga, C.; Ruiz-Treviño, F. A.; Zolotukhin, M. G.; Del Castillo, L. F.; Guzmán, J. *J. Membr. Sci.* **2006**, 283,393.
- [79] Park, H. B.; Han, S. H.; Jung, C. H.; Lee, Y. M.; Hill, A. J. *J. Membr. Sci.* **2010**, 359, 11.
- [80] Jung, C. H.; Lee, J. E.; Han, S. H.; Park, H. B.; Lee, Y. M. *J. Membr. Sci.* **2010**, 350, 301.
- [81] Robenson, M. *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, 390.

ANEXO A

A continuación se presenta la información correspondiente de la caracterización por IR, RMN (^1H , ^{13}C , ^{19}F , COSY, HBMC, HSQC y DEPT-135), EMIE, EMIE-AR, datos de la refinación de los cristales de los xantenodios obtenidos.

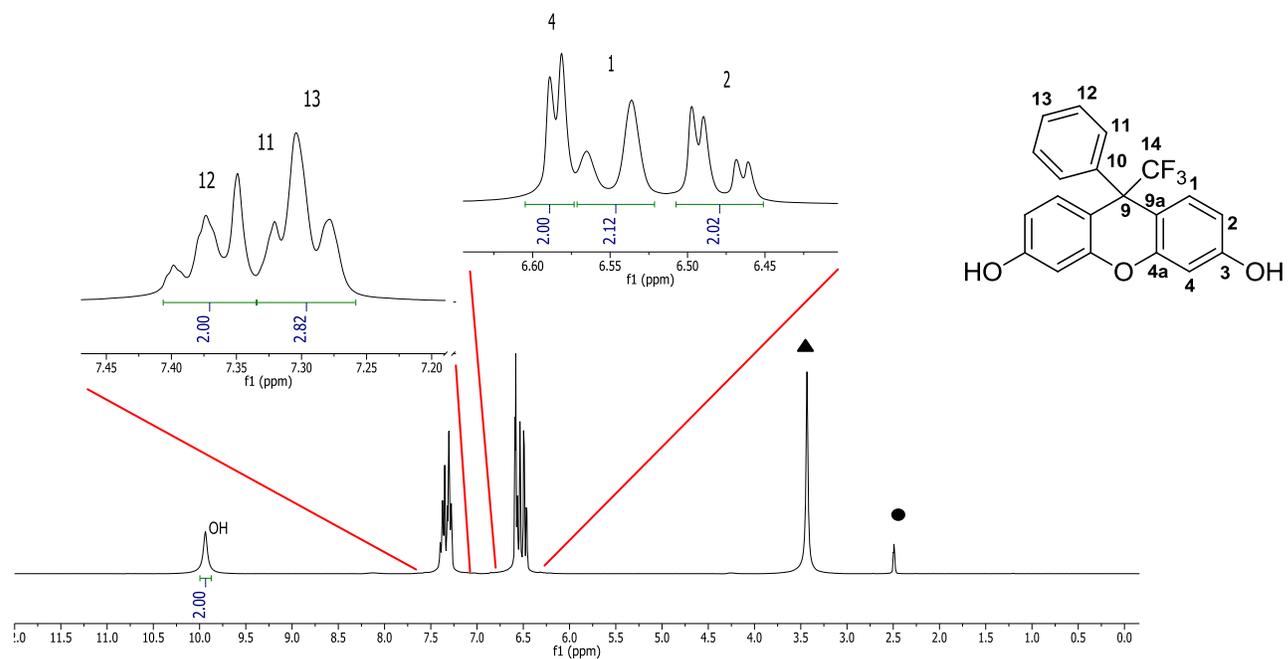


Figura A-1. Espectro de RMN ^1H del monómero **3a** (400 MHz, \bullet DMSO- d_6 , \blacktriangle H_2O).

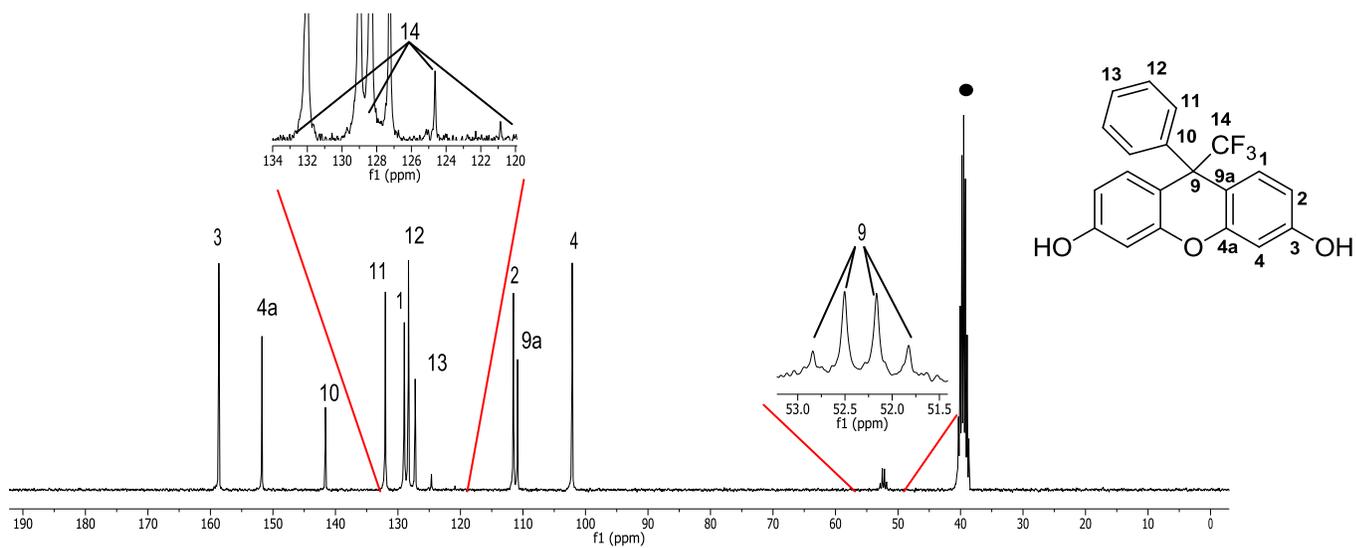


Figura A-2. Espectro de RMN ^{13}C del monómero **3a** (400 MHz, \bullet DMSO- d_6).

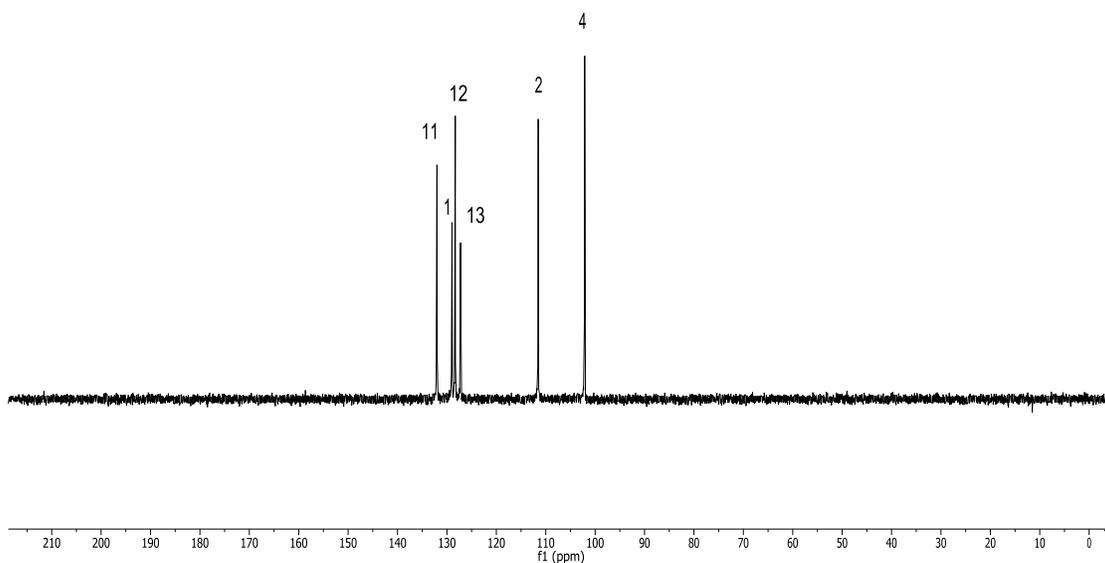


Figura A-3. Experimento DEPT-135 del monómero **3a** (100 MHz, DMSO-*d*₆).

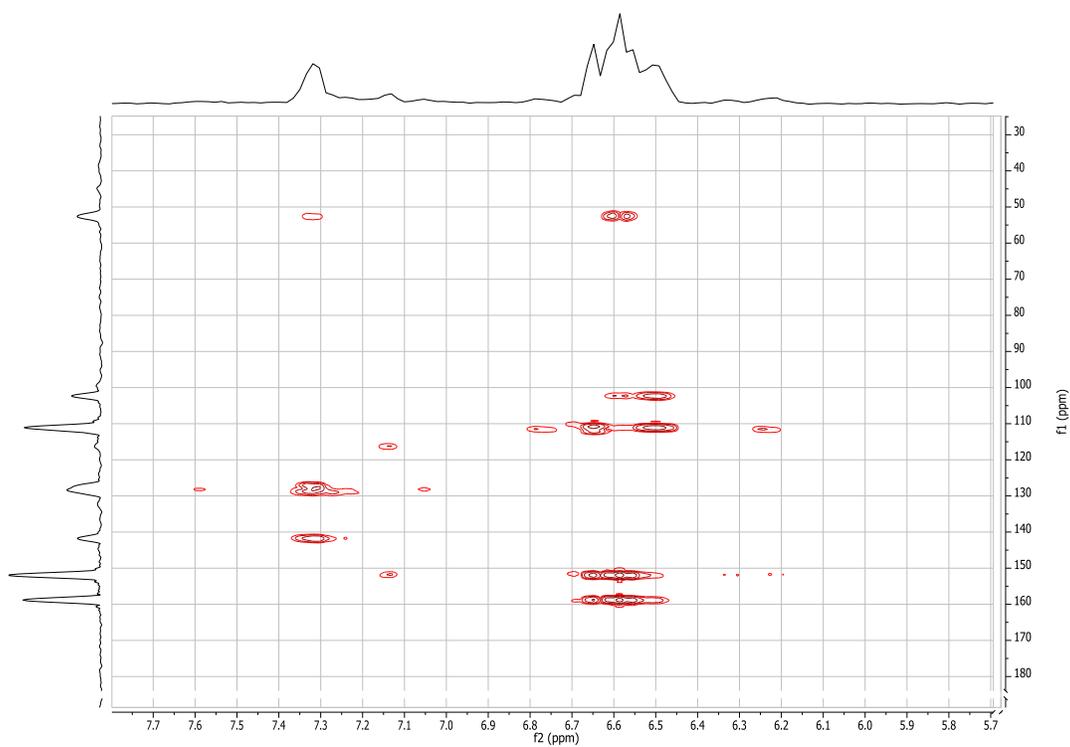


Figura A-4. Experimento de HMBC del monómero **3a** (400 MHz, DMSO-*d*₆).

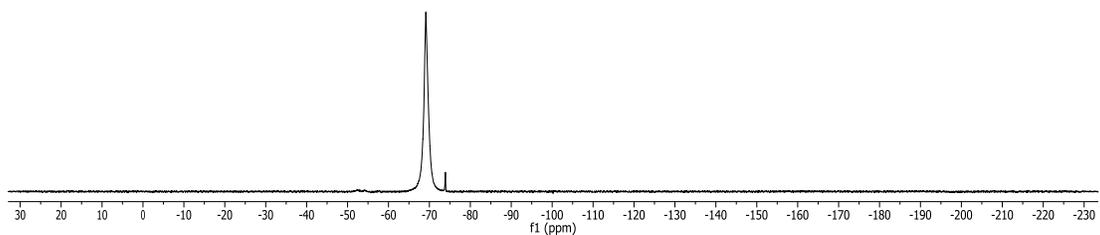


Figura A-5. Espectro de RMN ^{19}F del monómero **3a** (374.6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

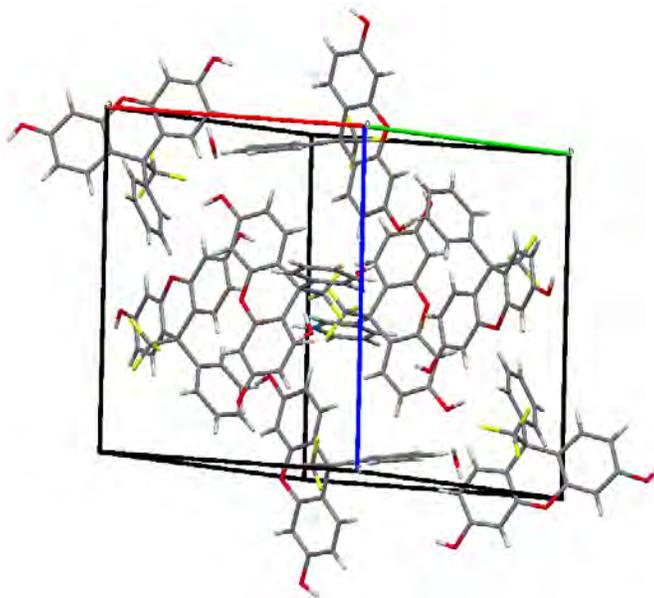


Tabla A-1. Datos cristalográficos del monómero **3a**.

Parámetros	Datos Obtenidos
Hábito del cristal	Cristales rosas
Formula empírica	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3$
Peso molecular	358.30
Radiación (Å)	$\text{CuK}\alpha_1 = 1,54178$
Temperatura (K)	298.15
Sistema Cristalino	Monocíclico

Grupo Espacial	P2 ₁
<i>a</i> (Å)	14.172
<i>b</i> (Å)	15.725
<i>c</i> (Å)	5.414
α (°), β (°), γ (°)	90, 95.187, 90
Z	4
Vol. Celda Unidad (Å ³)	3421
Densidad	1.426
F(000)	1512.0
Rango Index (<i>h, k, l</i>)	19,21,20
<i>R</i> ₁	R ₁ = 0.0482 (para 5562 Fo > 4sig(<i>F</i> _o))
<i>R</i> ₂	R ₂ = 0.1286 (para todas las 8833 reflexiones)
W_{r2}	0,1600
<i>S restringido</i>	1.014 (para todas las reflexiones)

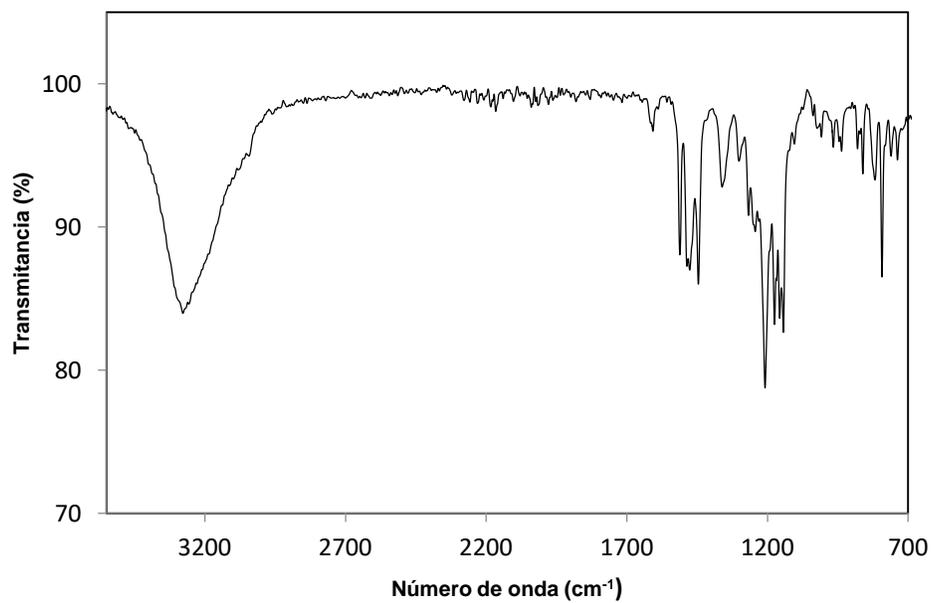


Figura A-6. IR-FT del monómero **3b**.

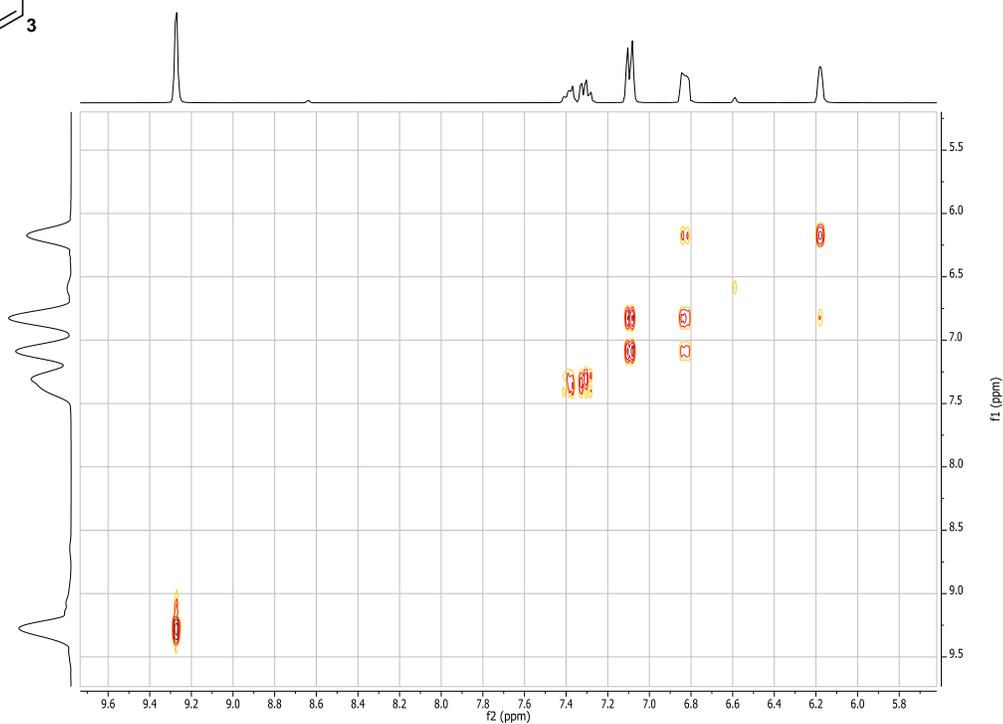
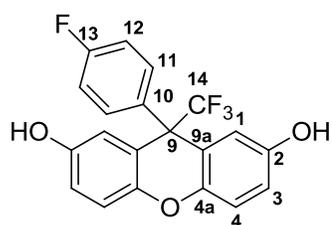


Figura A-7. Experimento COSY del monómero **3b** (400 MHz, DMSO- d_6).

[Mass Spectrum]
 Data : Dr-Cardenas-Jorge-067 Date : 14-Mar-2018 13:04
 Sample: 556 MMR-38 Jeol SX102A
 Note : Operadores Carmen Garcia Javier Perez
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.51 min Scan# : (15,18)
 BP : m/z 307.0000 Int. : 705.57
 Output m/z range : 0.0000 to 464.0950 Cut Level : 0.00 %

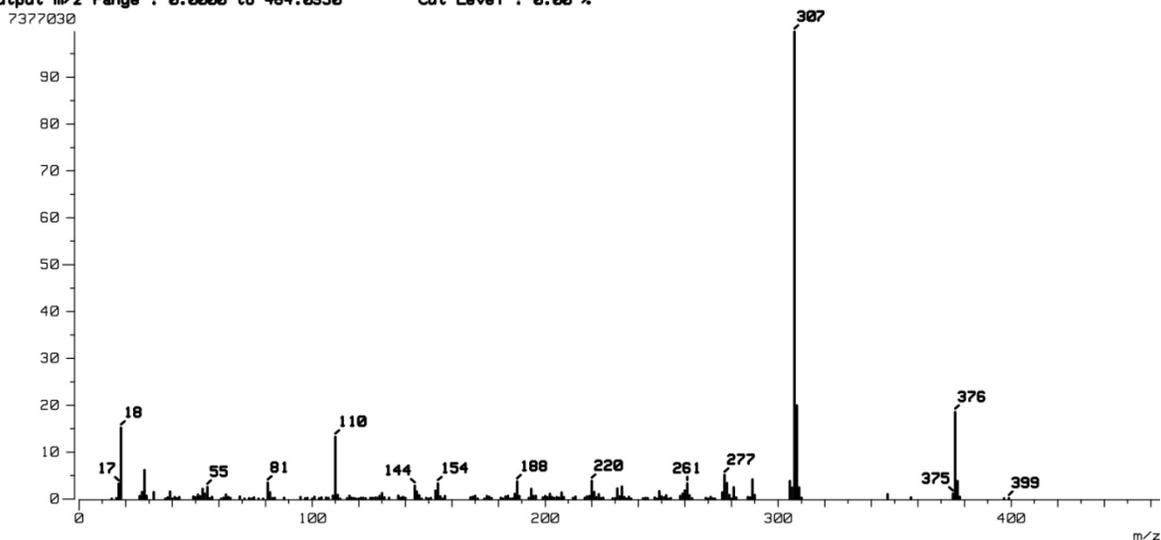


Figura A-8. Espectro EMIE del monómero 3b.

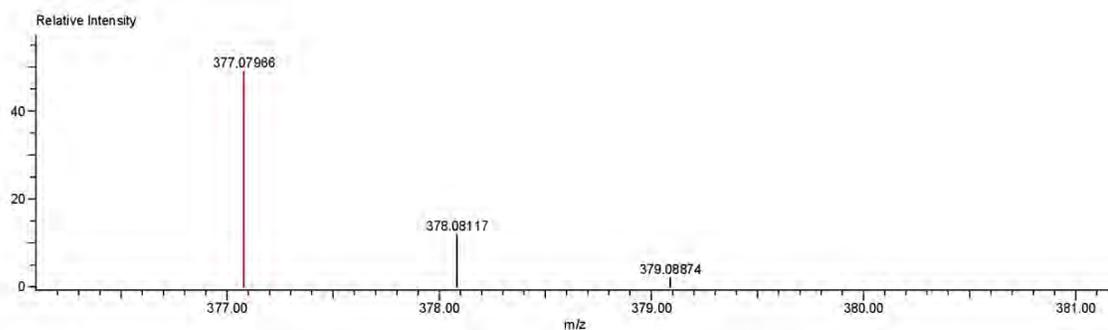
INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
 LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Data: 825 MMR-38
 Sample Name: Operator: Carmen Garcia-Javier Perez
 Description:
 Ionization Mode: ESI+
 History: Determine m/z [Peak Detect [Centroid, 30 Area]; Correct Base [1.0%]]; Correct Base [5.0%]; Average (MS [1] 0..1)

Acquired: 4/24/2018 3:09:28 PM
 Operator: AccuTOF
 Mass Calibration data: Cal Peg 600
 Created: 4/27/2018 9:47:15 AM
 Created by:

Charge number: 1 Tolerance: 20.00 (mmu)
 Element: ¹²C: 0..20, ¹H: 0..20, ¹⁹F: 0..4, ¹⁶O: 0..4

Unsaturation Number: 1.0..40.0 (Fraction: Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
377.07966	87005.25	377.08008	-0.42	-1.11	¹² C ₂₀ ¹ H ₁₃ ¹⁹ F ₄ ¹⁶ O ₃	12.5

Figura A-9. Espectro EMIE-AR del monómero 3b.

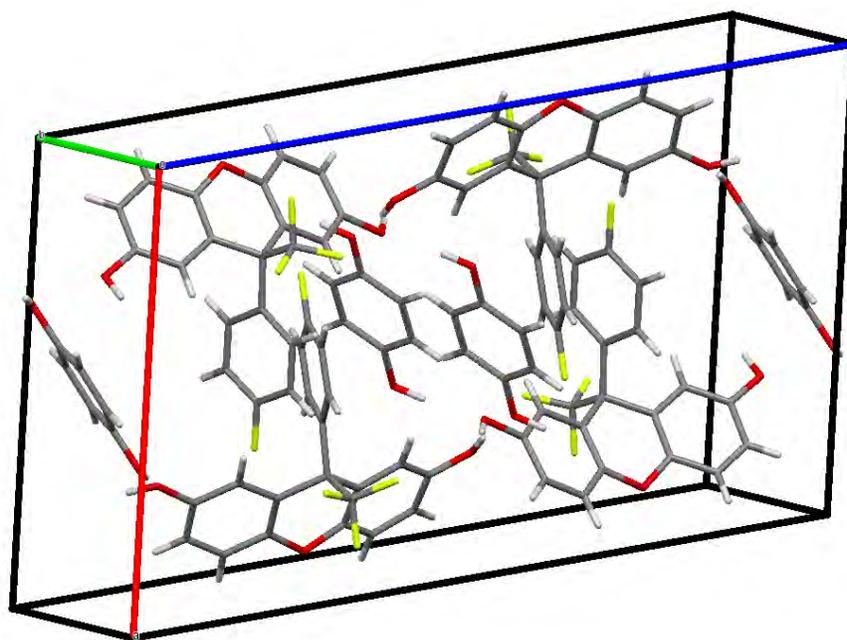


Tabla A-2. Datos cristalográficos del monómero **3b**.

Parámetros	Datos Obtenidos
Hábito del cristal	Cristales rosas
Formula empírica	C ₂₀ H ₁₃ F ₄ O ₃
Peso molecular	358.30
Radiación (Å)	CuKα ₁ = 1,54178
Temperatura (K)	298.15
Sistema Cristalino	Monocíclico
Grupo Espacial	P2 ₁
<i>a</i> (Å)	14.172
<i>b</i> (Å)	15.725
<i>c</i> (Å)	15.414
α (°), β (°), γ (°)	90, 95.187, 90
<i>Z</i>	4
Vol. Celda Unidad (Å ³)	1915.8

Densidad	1.495
F(000)	884.0
Rango Index (<i>h, k, l</i>)	19,21,20
<i>R</i>₁	R1 = 0.0482 (para 5562 Fo > 4sig(<i>F</i> _o))
<i>R</i>₂	R2 0.1286 (para todas las 8833reflexiones)
<i>W</i>_{r2}	0,1600
<i>S restringido</i>	1.014 (para todas las reflexiones)

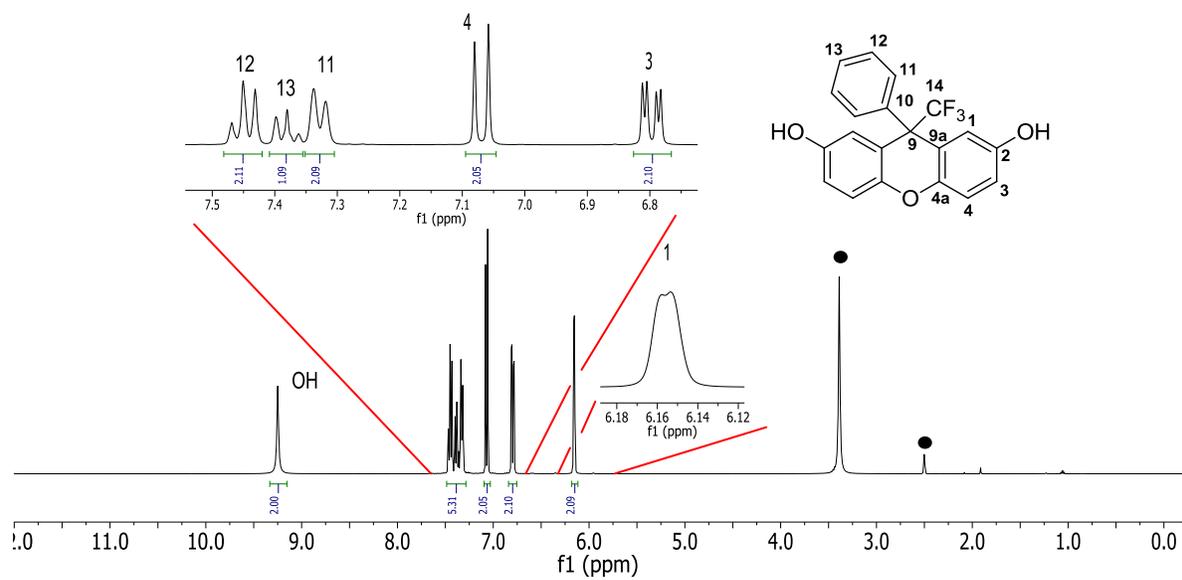


Figura A-10. Espectro de RMN ^1H del monómero **3c** (400 MHz, \bullet DMSO- d_6).

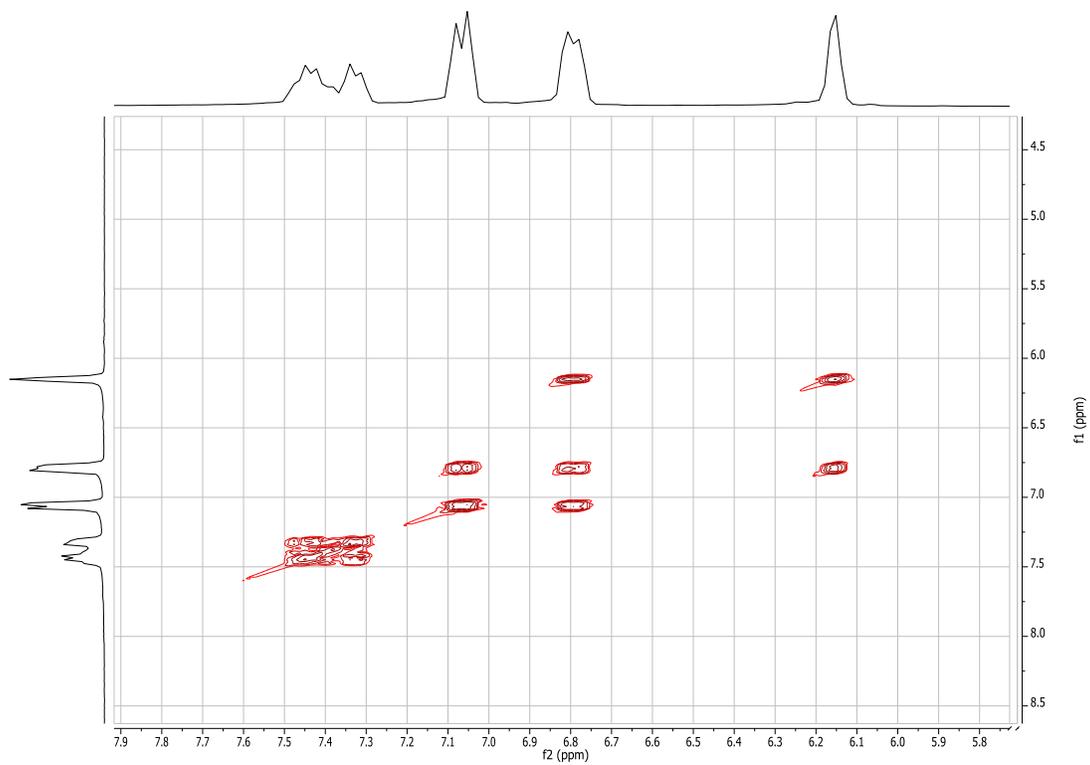


Figura A-11. Espectro COSY del monómero **3c** (400 MHz, DMSO- d_6).

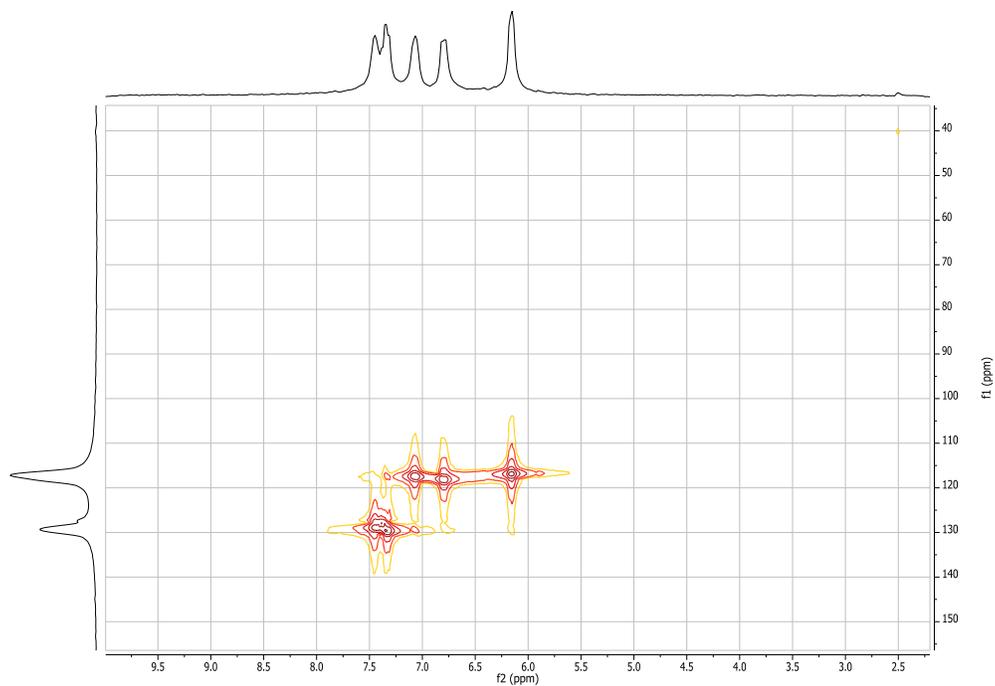


Figura A-12. Experimento de HMQC del monómero **3c** (400 MHz, DMSO- d_6).

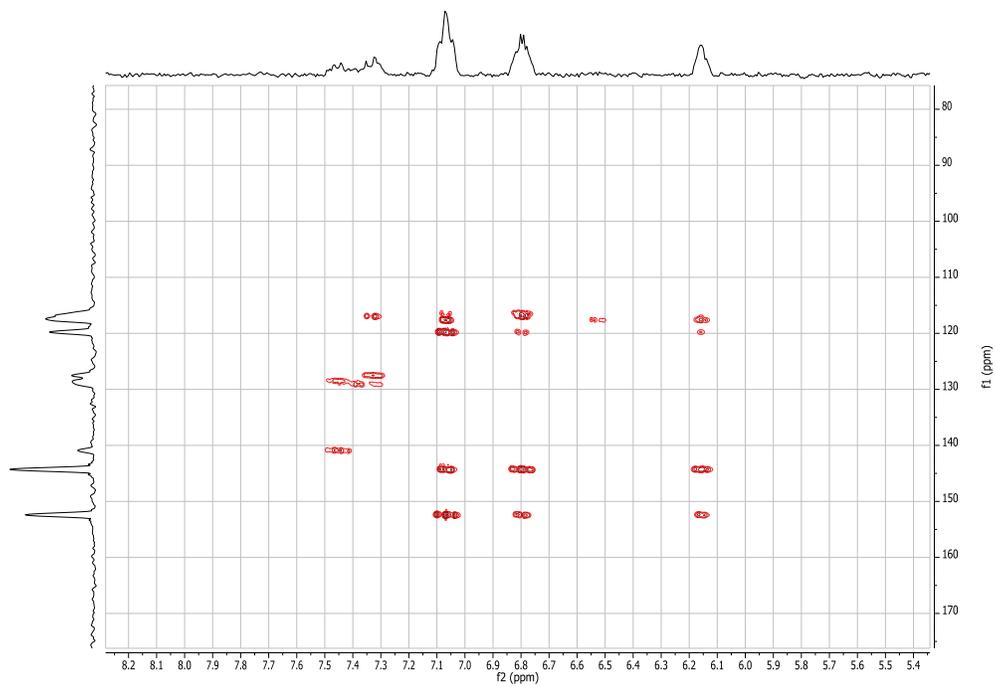


Figura A-13. Experimento de HMBC del monómero **3c** (400 MHz, DMSO- d_6).

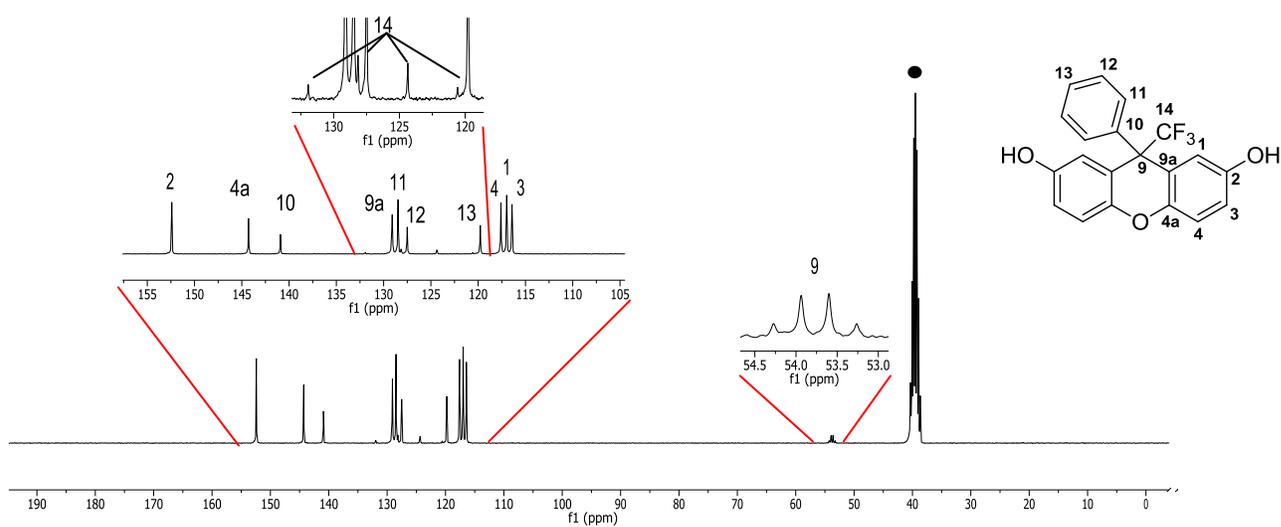


Figura A-14. Espectro RMN ^{13}C (400 MHz, $\bullet\text{DMSO-}d_6$).

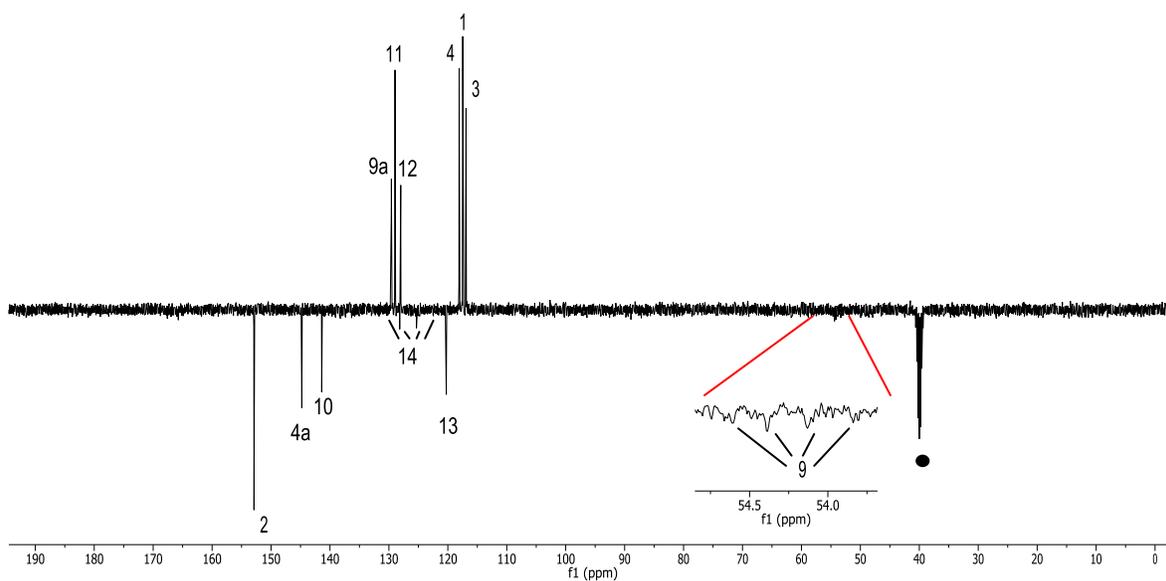


Figura A-15. Experimento DEPT-135-Q del monómero **3c** (400 MHz, $\bullet\text{DMSO-}d_6$).

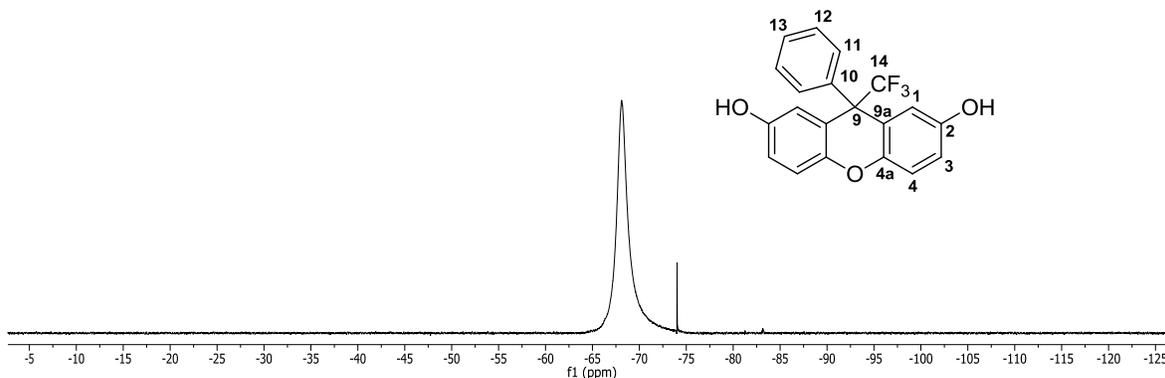


Figura A-16. Espectro de RMN ^{19}F del monómero **3c** (376.3 MHz, $\text{DMSO}-d_6$).

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Data: 828 MMR-29

Sample Name:

Operator: Carmen Garcia-Javier Perez

Description:

Ionization Mode: ESI+

History: Determine m/z [Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[1.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 0..1)

Acquired: 4/24/2018 3:14:16 PM

Operator: AccuTOF

Mass Calibration data: Cal_Peg_600

Created: 5/2/2018 4:16:06 PM

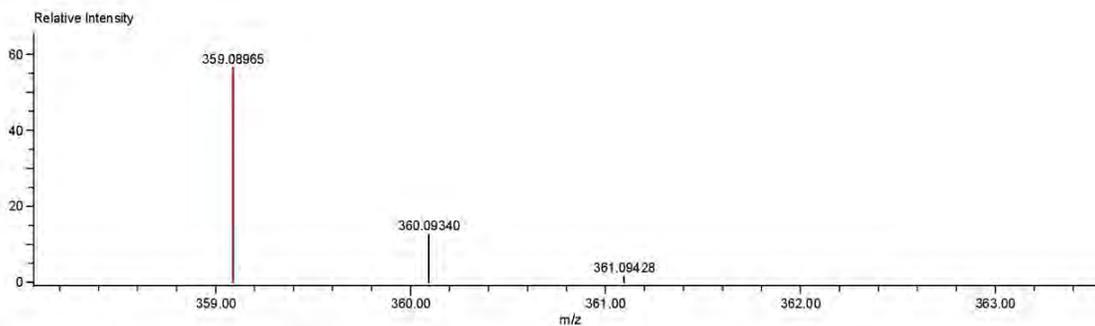
Created by: AccuTOF

Charge number: 1

Tolerance: 10.00 (mmu)

Unsaturation Number: 1.0 .. 40.0 (Fraction: Both)

Element: ^{12}C : 0 .. 25, ^1H : 0 .. 34, ^{19}F : 3 .. 3, ^{16}O : 0 .. 3



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
359.08965	63544.67	359.08950	0.14	0.40	$^{12}\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{O}_3$	12.5

Figura A-17. Espectro EMIE-AR del monómero **3c**.

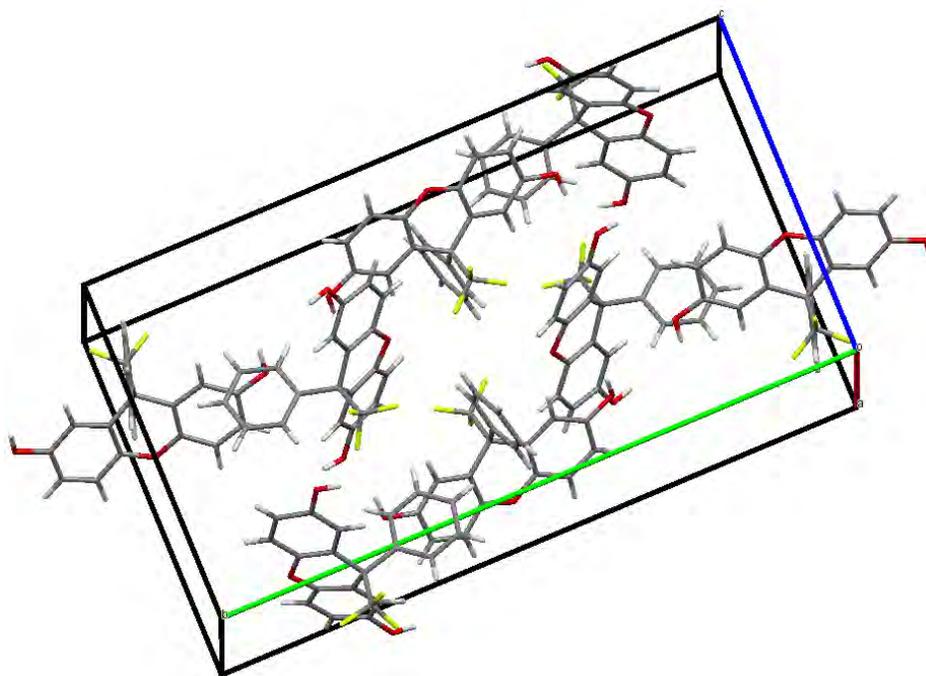


Tabla A-3. Datos cristalográficos del monómero **3c**.

Parámetros	Datos Obtenidos
Hábito del cristal	Cristales rosas
Formula empírica	C ₁₇ H ₁₅ F ₃ O ₃
Peso molecular	358.30
Radiación (Å)	CuK α_1 = 1,54178
Temperatura (K)	150
Sistema Cristalino	Monocíclico
Grupo Espacial	P2 ₁
<i>a</i> (Å)	9.3314
<i>b</i> (Å)	25.917
<i>c</i> (Å)	13.5289
α (°), β (°), γ (°)	90, 106.616 , 90

Z	4
Vol. Celda Unidad (Å³)	3135.2
Densidad	1.518
F(000)	2184.0
Rango Index (h, k, l)	25,35,11
R₁	R1 = 0.0661 (para 3201 Fo > 4sig(F _o))
	R2 0.1978
R₂	(para todas las 5513 reflexiones)
W_{r2}	0,1600
S restringido	1.036 (para todas las reflexiones)

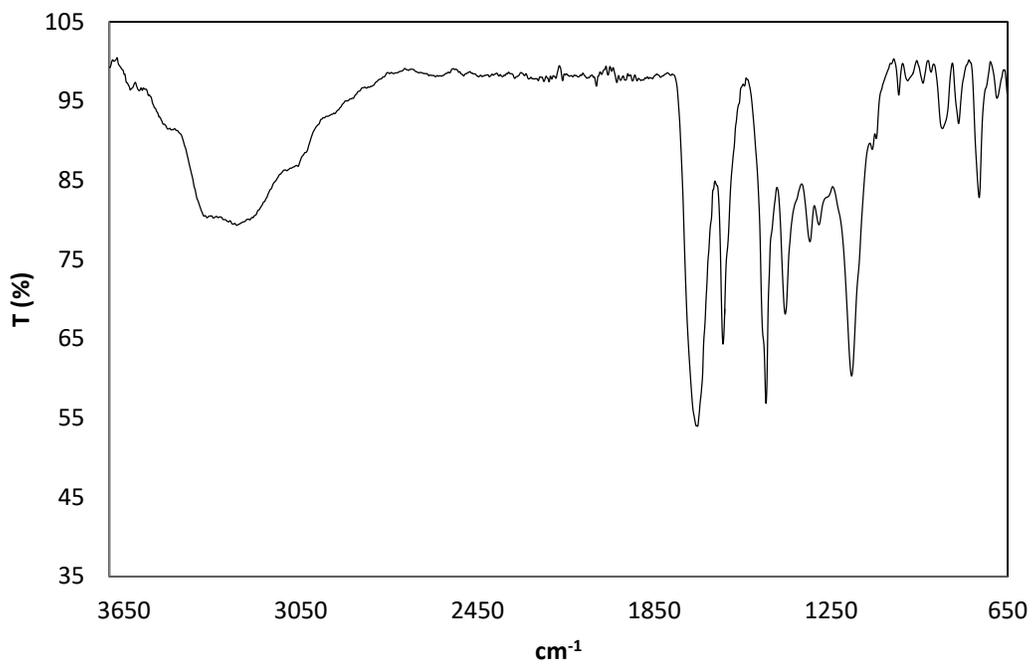


Figura A-18. Espectro IR-FT del monómero **3d**.

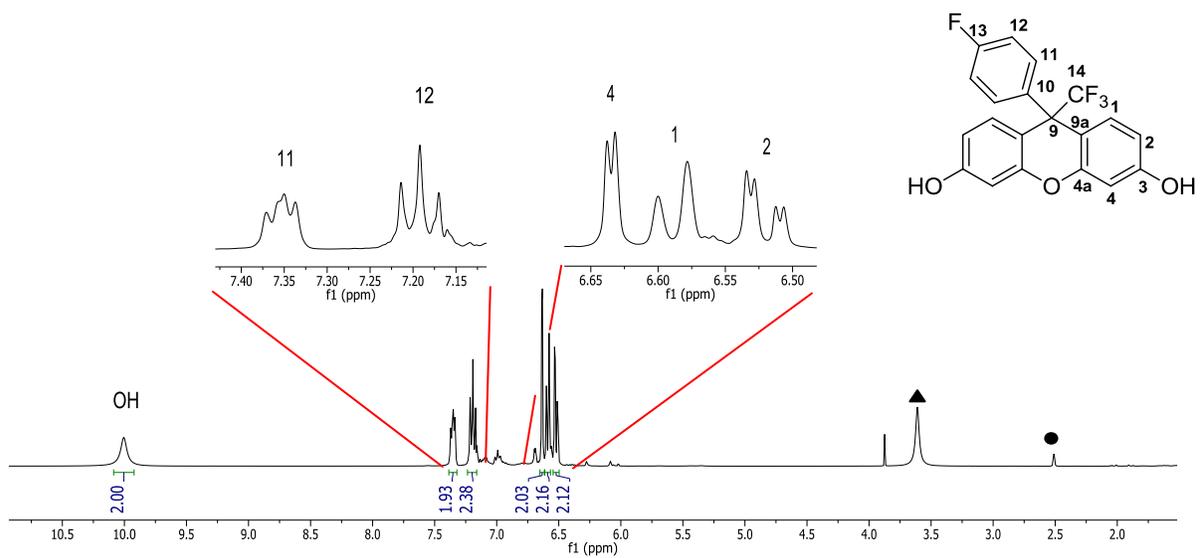


Figura A-19. Espectro de RMN ^1H del monómero **3d** (400 MHz, \bullet DMSO- d_6 , \blacktriangle H_2O).

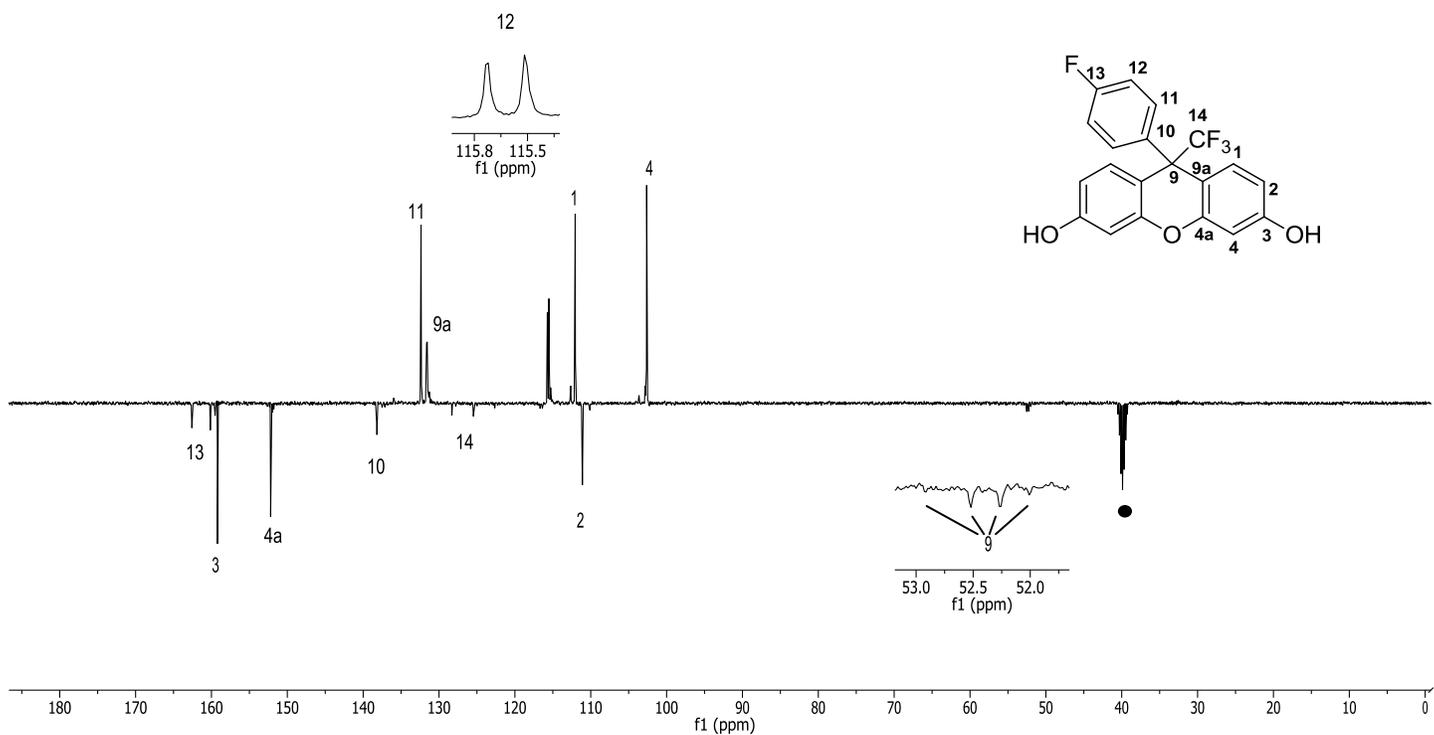


Figura A-20. Espectro de RMN ^{13}C del monómero **3d** (400 MHz, \bullet DMSO- d_6).

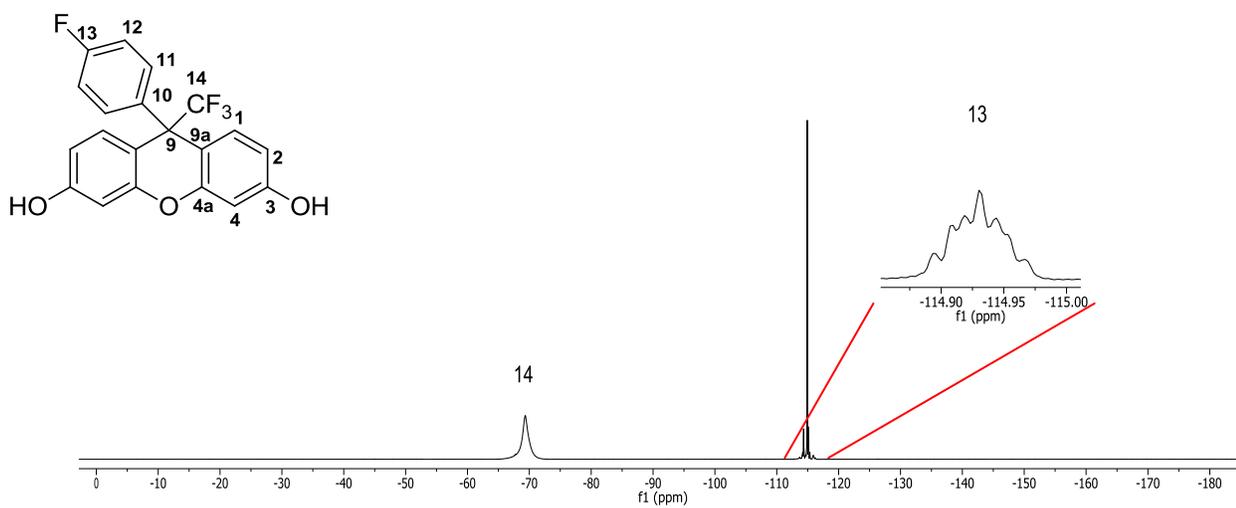


Figura A-21. Espectro de RMN ^{19}F del monómero **3d** (376.3 MHz, DMSO- d_6).

[Mass Spectrum]
Data : Dr-Cardenas-Jorge-098 Date : 17-Apr-2018 11:54
Sample: 720 NMR-48 Jeol SX102R
Note : Operadores Carmen Garcia Javier Perez
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.64 min Scan# : (18,22)
BP : m/z 307.0000 Int. : 75.04
Output m/z range : 0.0000 to 725.2226 Cut Level : 0.00 %

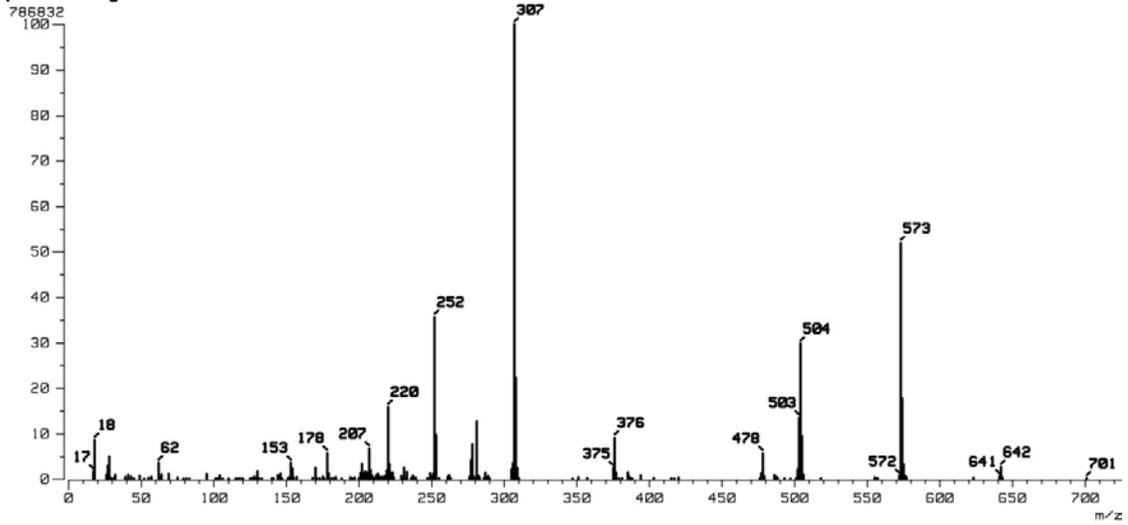


Figura A-22. Espectro EMIE del monómero 3d.

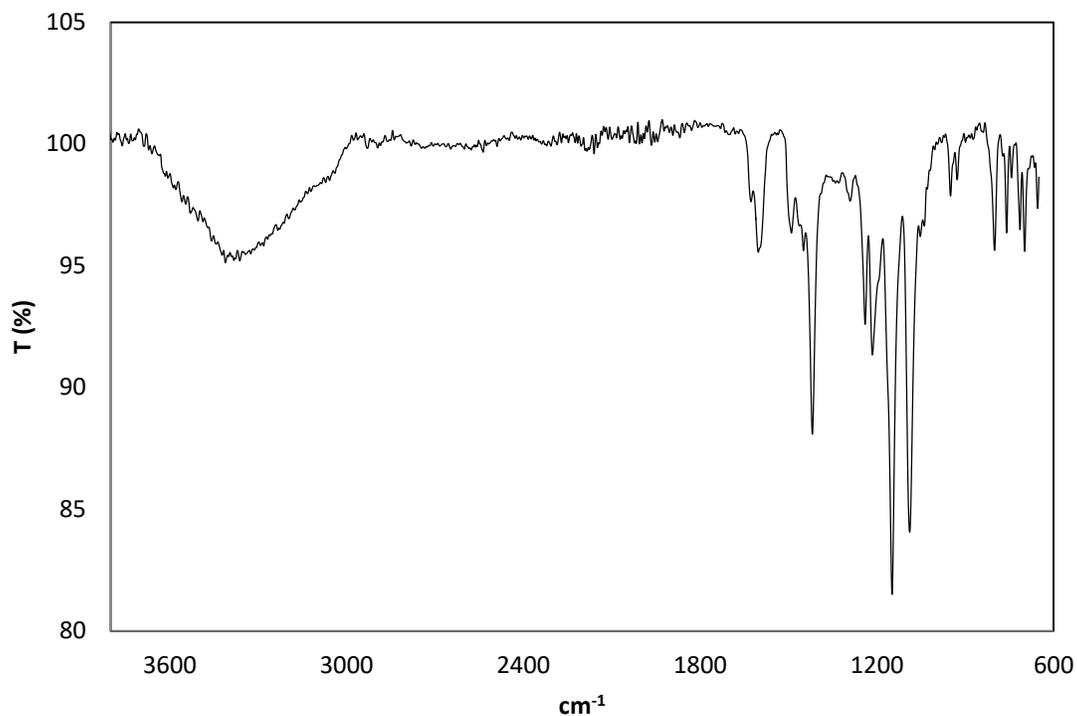


Figura A-23. Espectro del IR-FT del monómero **3e**.

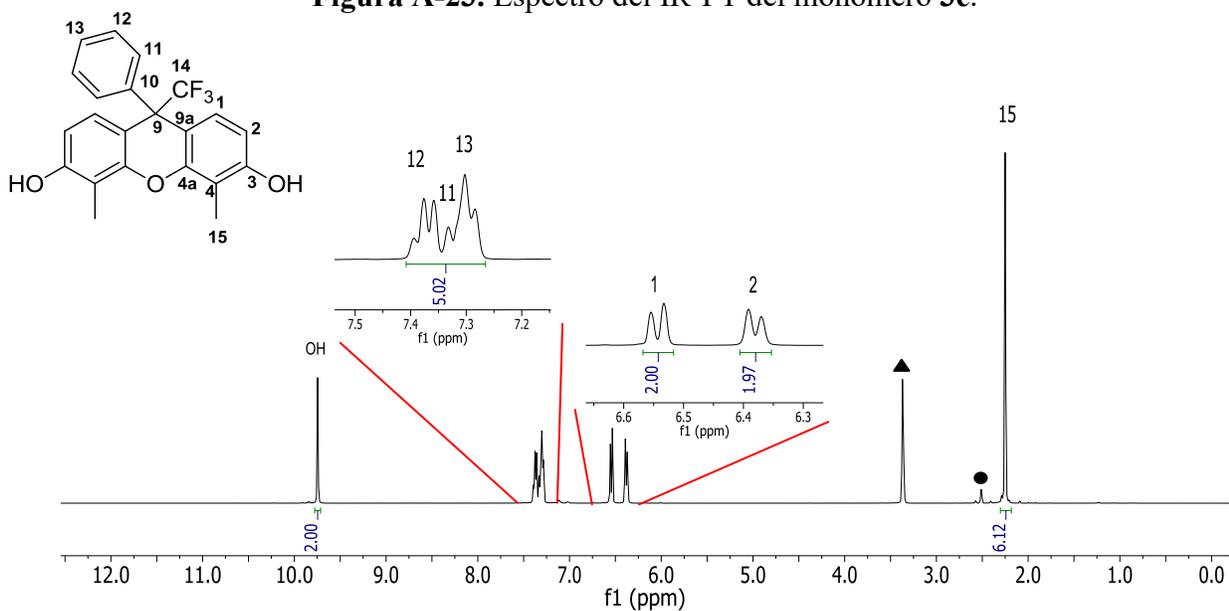


Figura A-24. Espectro de RMN ^1H del monómero **3e** (400 MHz, \bullet DMSO- d_6 , \blacktriangle H_2O).

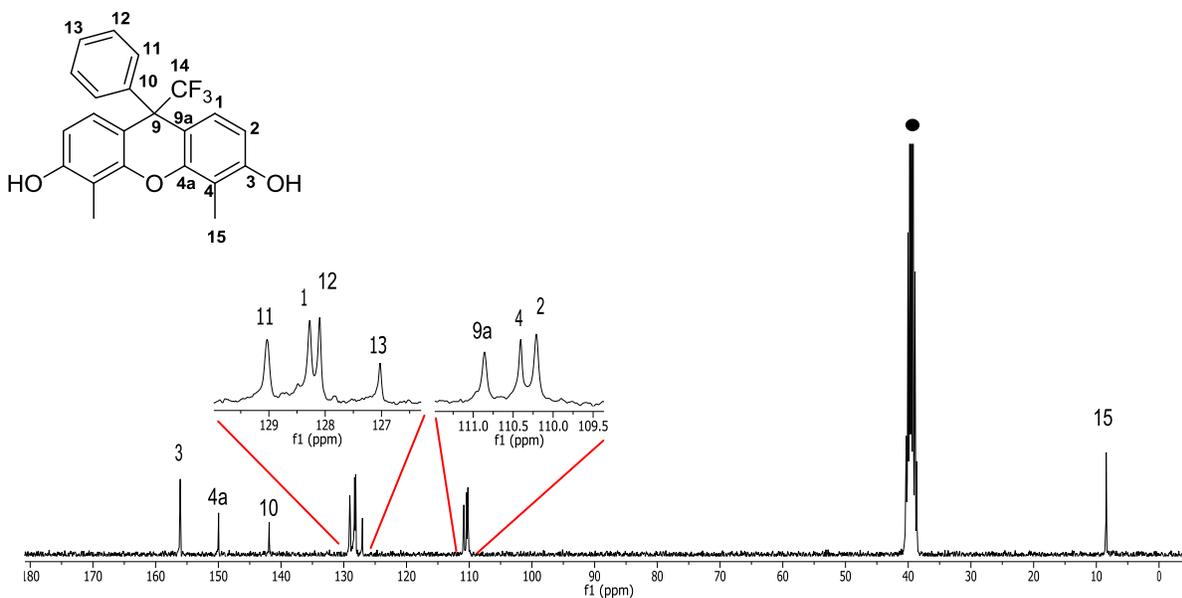


Figura A-25. Espectro RMN ^{13}C del monómero **3e** (100 MHz, \bullet DMSO- d_6).

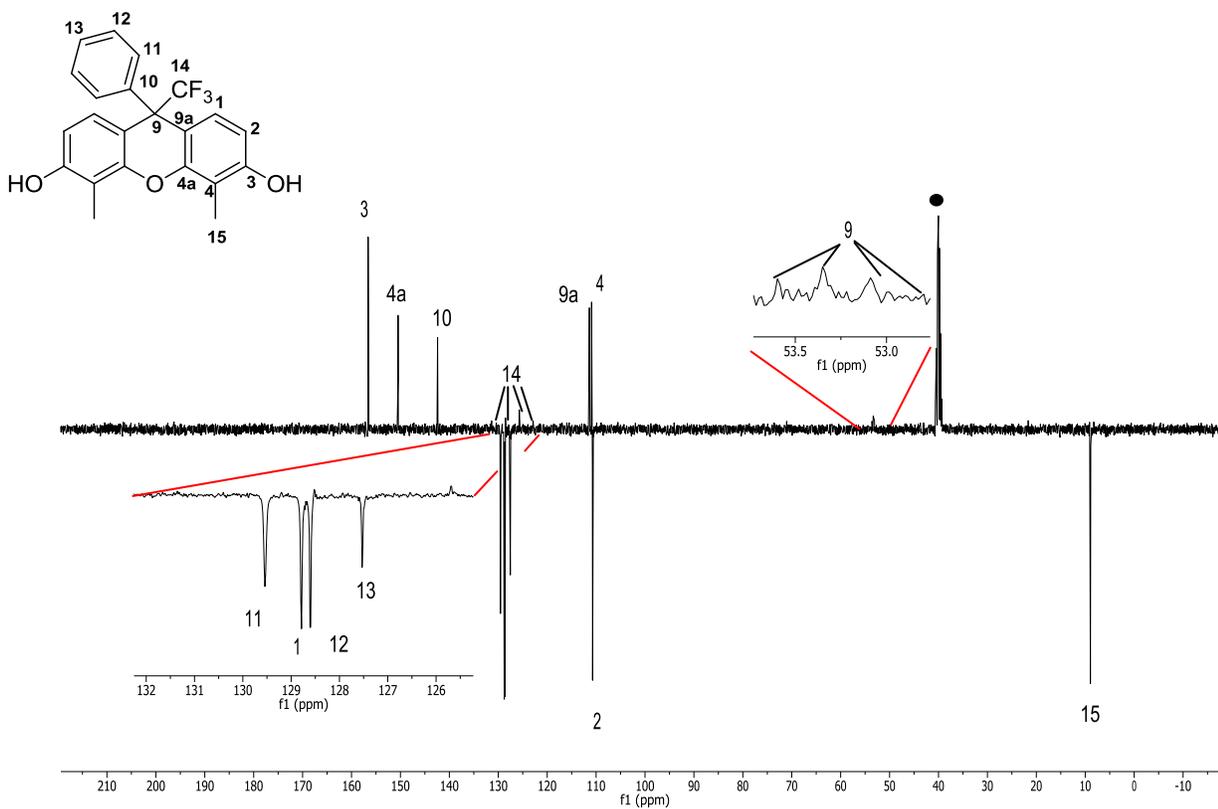


Figura A-26. Experimento DEPT-135 del monómero **3e** (100 MHz, \bullet DMSO- d_6).

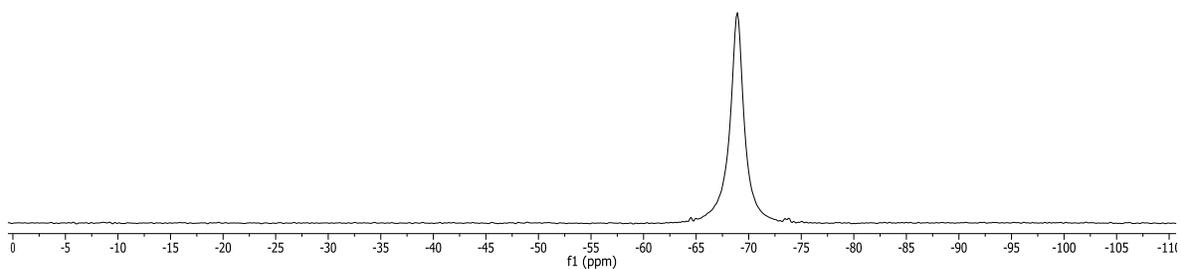


Figura A-27. Espectro de RMN ^{19}F del monómero **3e** (374.6 MHz, DMSO- d_6).

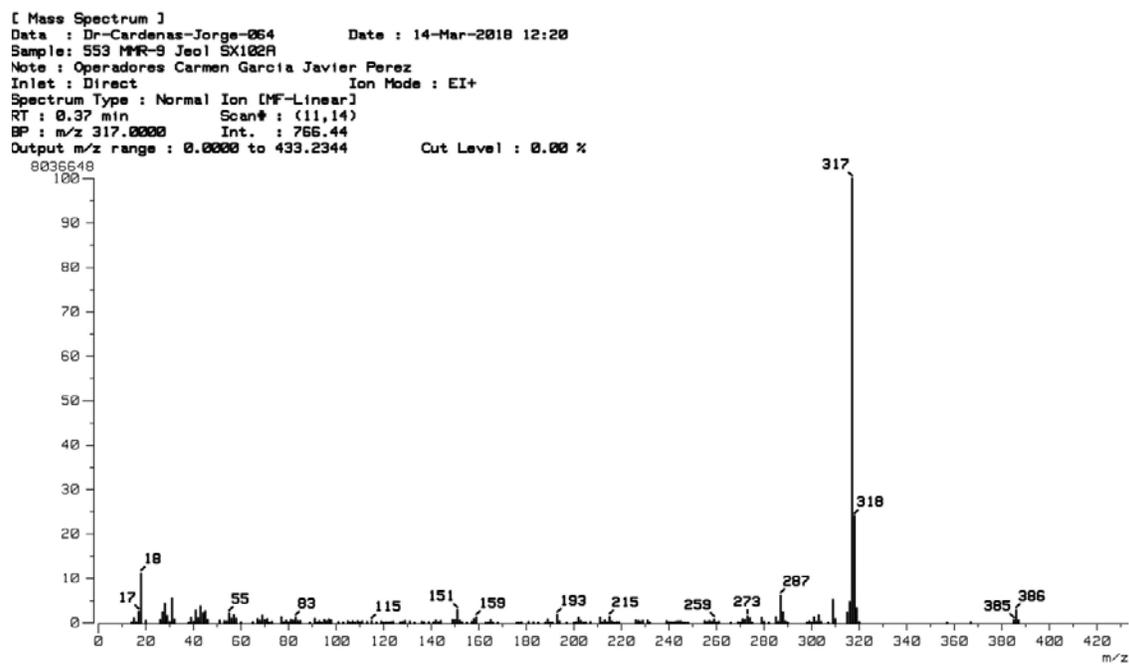


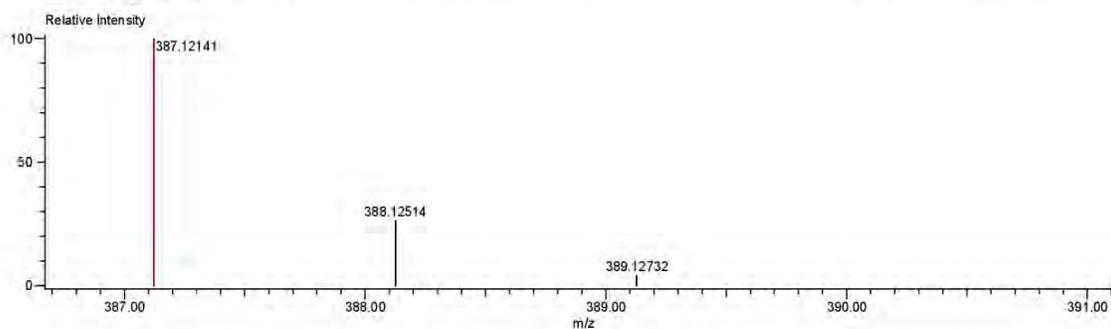
Figura A-28. Espectro EMIE del monómero **3e**.

Data: 826 MMR-9
Sample Name: Operador: Carmen Garcia-Javier Perez
Description:
Ionization Mode: ESI+
History: Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[1.0%]];Correct Base[5.0%];Average(MS[1])0.0)

Acquired: 4/24/2018 3:12:11 PM
Operator: AccuTOF
Mass Calibration data: Cal Peg 600
Created: 5/2/2018 4:08:08 PM
Created by: AccuTOF

Charge number: 1
Element: ^{12}C : 0 .. 25, ^1H : 0 .. 34, ^{19}F : 3 .. 3, ^{16}O : 0 .. 3
Tolerance: 10.00 (mmu)

Unsaturation Number: 1.0 .. 40.0 (Fraction: Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
387.12141	429409.00	387.12080	0.61	1.57	$^{12}\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{O}_3$	12.5

Figura A-29. Espectro EMIE-AR del monómero **3e**.

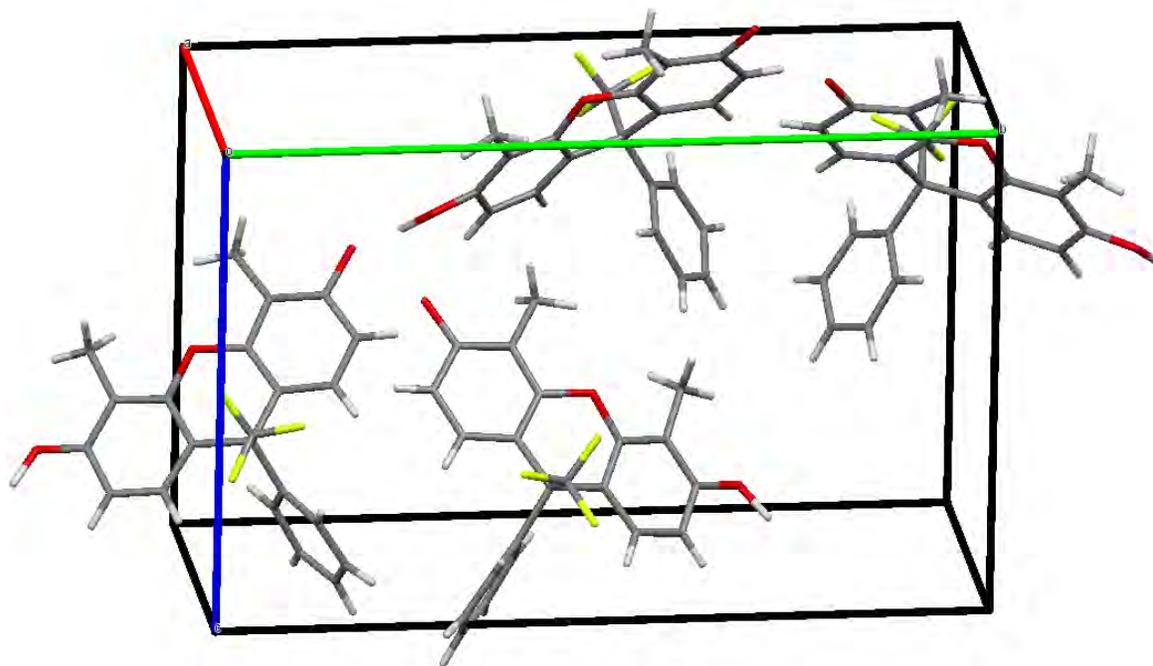


Tabla A-4. Datos cristalográficos del monómero **3e**.

Parámetros	Datos Obtenidos
Hábito del cristal	Cristales naranjas
Formula empírica	C ₂₀ H ₁₄ F ₃ O ₃
Peso molecular	358.30
Radiación (Å)	CuK α_1 = 1,54178
Temperatura (K)	150
Sistema Cristalino	Monocíclico
Grupo Espacial	P2 ₁
<i>a</i> (Å)	7.7794
<i>b</i> (Å)	19.3621
<i>c</i> (Å)	12.6018
α (°), β (°), γ (°)	90, 90 , 90
<i>Z</i>	4
Vol. Celda Unidad (Å³)	1898.15
Densidad	1.518
F(000)	2184.0
Rango Index (<i>h, k, l</i>)	25,35,11
<i>R</i>₁	R1 = 0.0661 (para 3201 Fo > 4sig(<i>F</i> _o))
<i>R</i>₂	R2 0.1978 (para todas las 5513 reflexiones)
<i>W</i>_{r2}	0,1600
<i>S restringido</i>	5.24 (para todas las reflexiones)

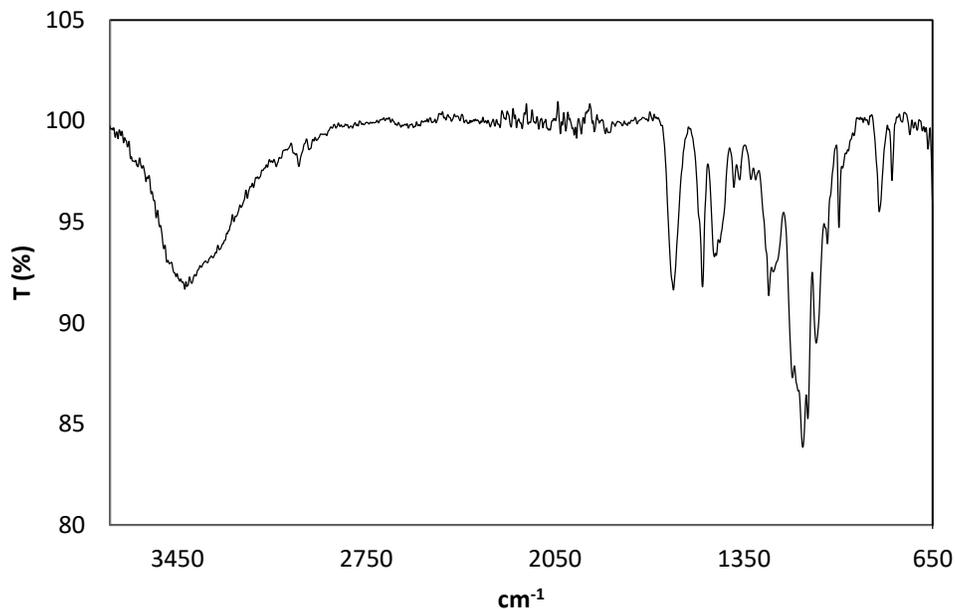


Figura A-30. Espectro de IR-FT del monómero **3f**.

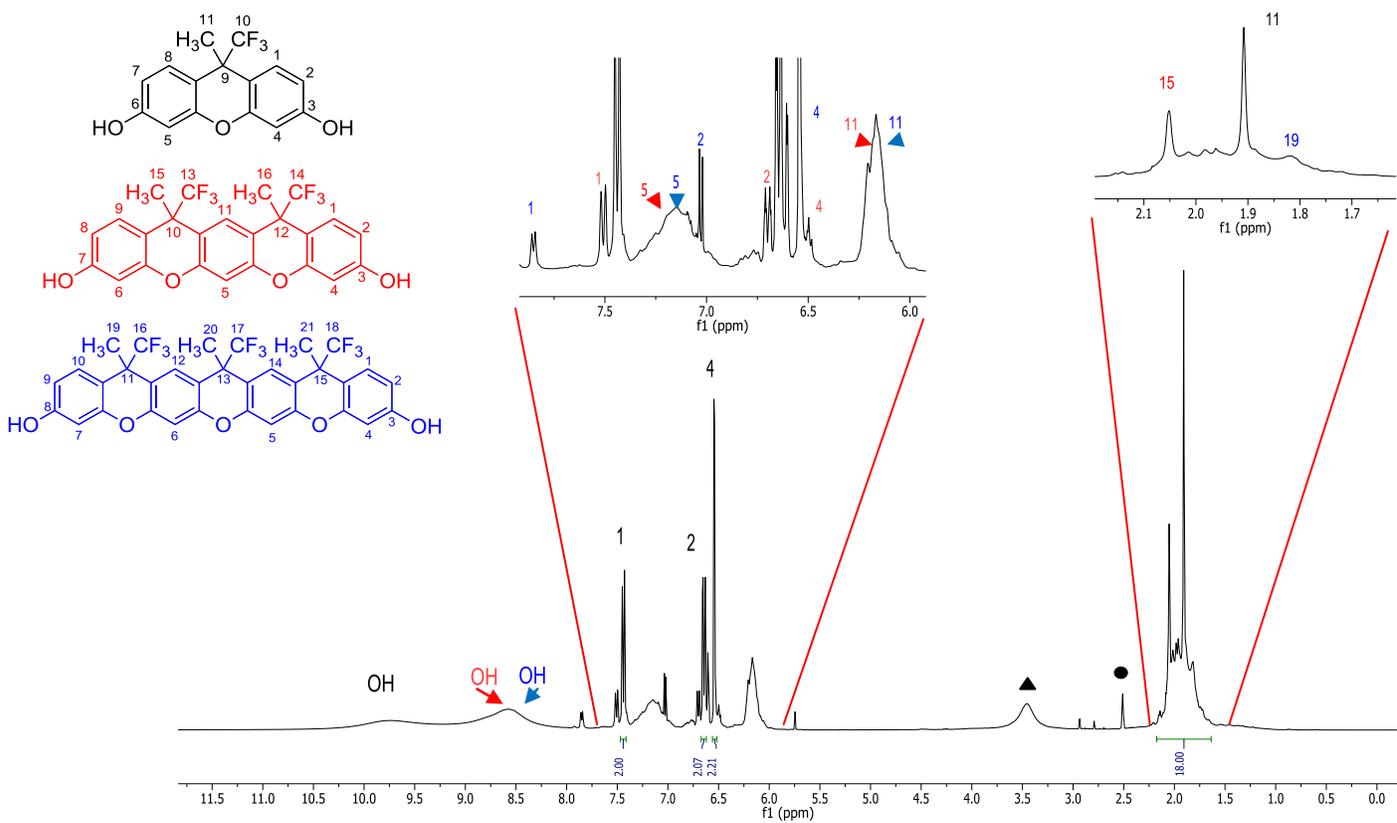


Figura A-31. Espectro de RMN ^1H de la mezcla de dímeros (derivados del monómero **3f**) (400 MHz, \bullet DMSO- d_6 , \blacktriangle H_2O).

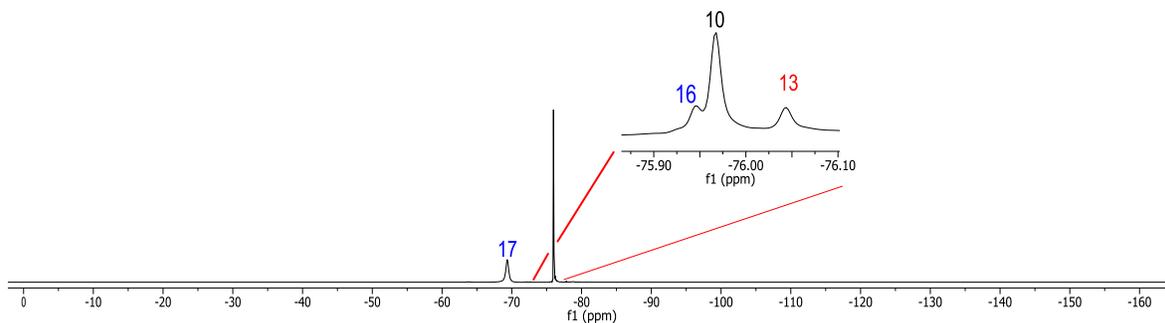


Figura A-32. Espectro de RMN ^{19}F del monómero **3f** (376.3 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

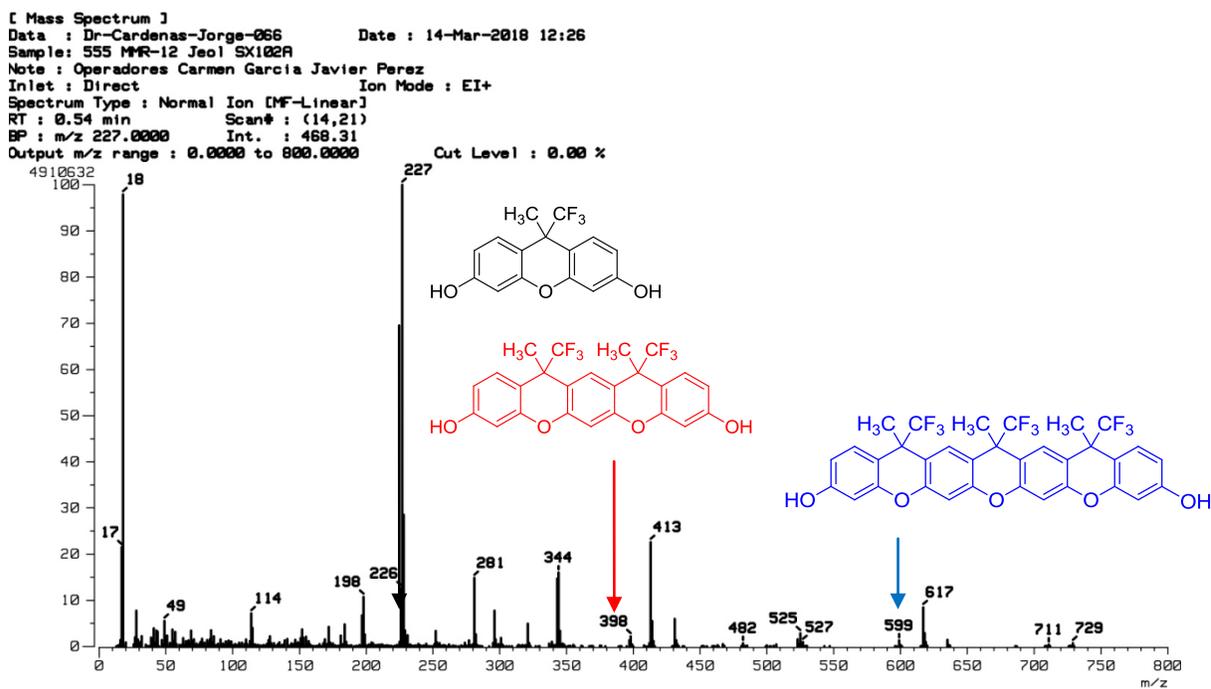


Figura A-33. Espectro EMIE del monómero **3f**.

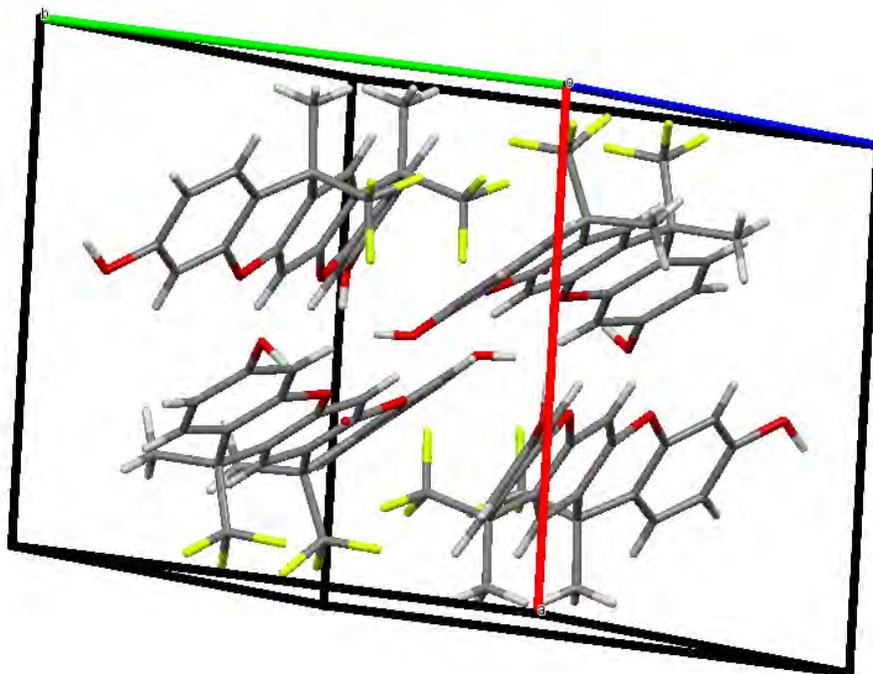


Tabla A-5. Datos cristalográficos del monómero **3f**.

Parámetros	Datos Obtenidos
Hábito del cristal	Cristales blancos
Formula empírica	C ₂₄ H ₁₆ F ₆ O ₄
Peso molecular	482.30
Radiación (Å)	CuK α_1 = 1,54178
Temperatura (K)	150
Sistema Cristalino	Monocíclico
Grupo Espacial	P2 ₁
<i>a</i> (Å)	9.3314
<i>b</i> (Å)	25.917
<i>c</i> (Å)	13.5289
α (°), β (°), γ (°)	90, 106.616 , 90
Z	4

Vol. Celda Unidad (\AA^3)	3135.2
Densidad	1.518
F(000)	2184.0
Rango Index (h, k, l)	25,35,11
R_1	R1 = 0.0661 (para 3201 Fo > 4sig(F_o))
	R2 0.1978
R_2	(para todas las 5513 reflexiones)
W_{r2}	0,1600
<i>S restringido</i>	1.036 (para todas las reflexiones)

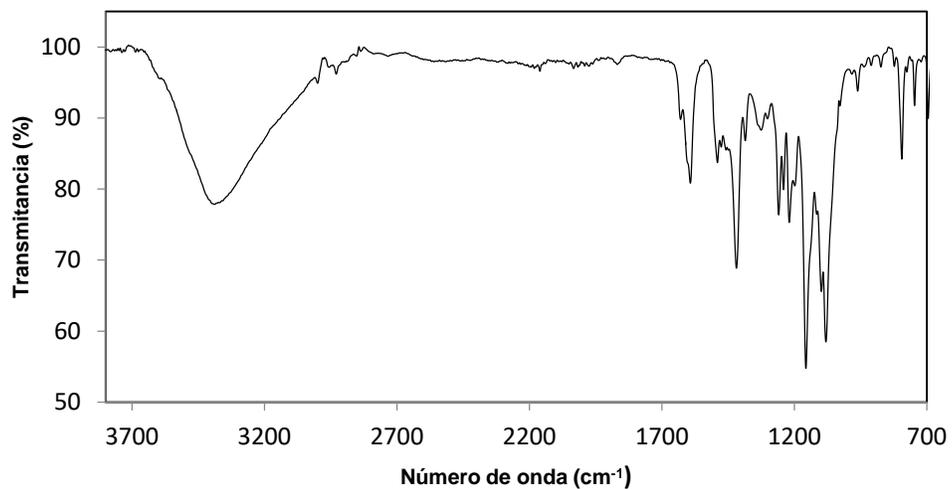


Figura A-34. Espectro de IR-FT del monómero **3g**.

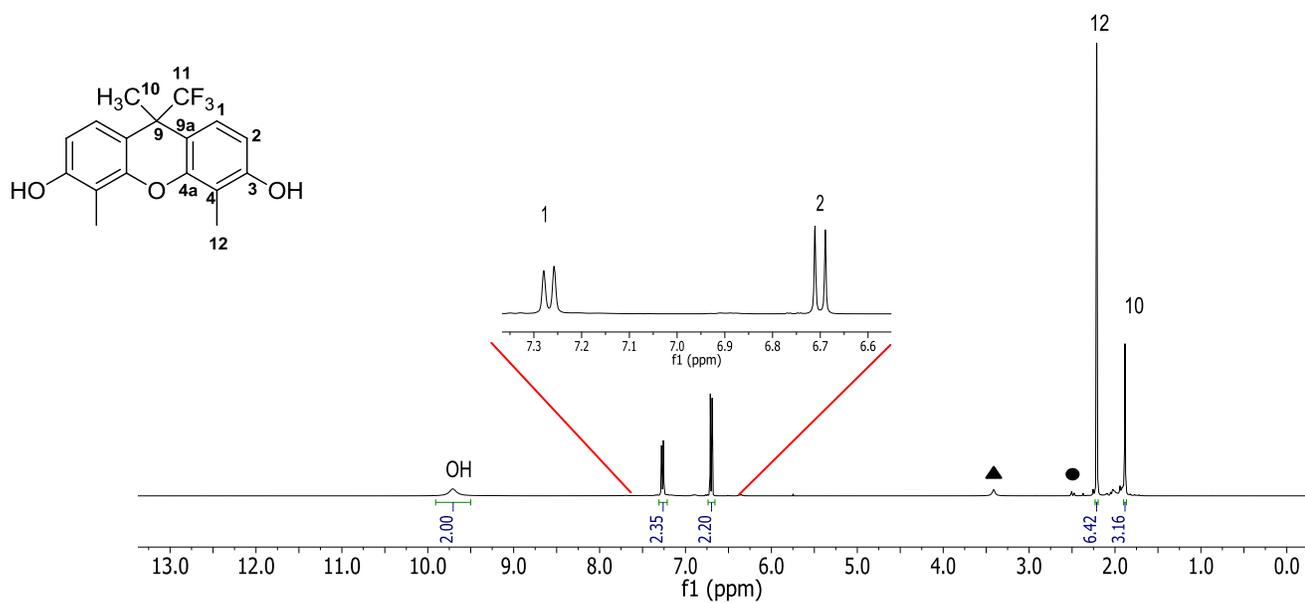


Figura A-35. Espectro de RMN ^1H del monómero **3g** (400 MHz, \bullet DMSO- d_6 , \blacktriangle H_2O).

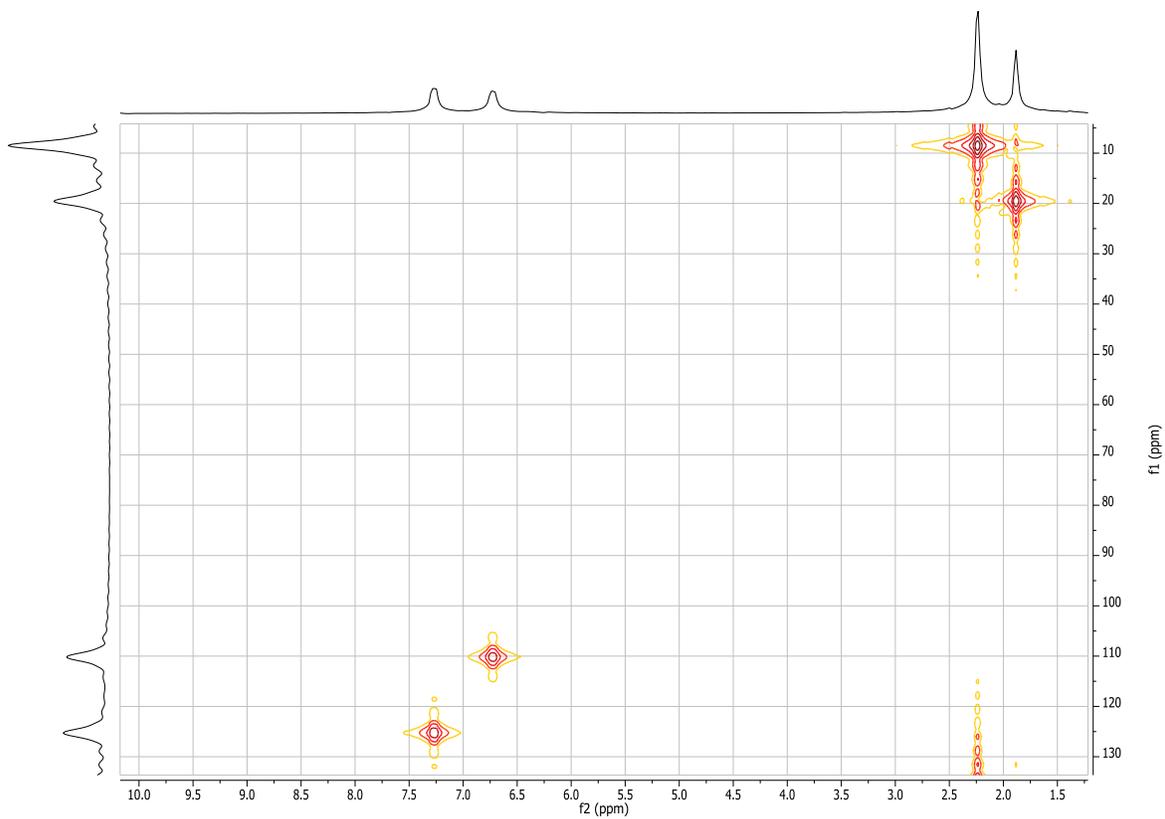


Figura A-36. Experimento de HMQC del monómero **3g** (400 MHz, DMSO- d_6).

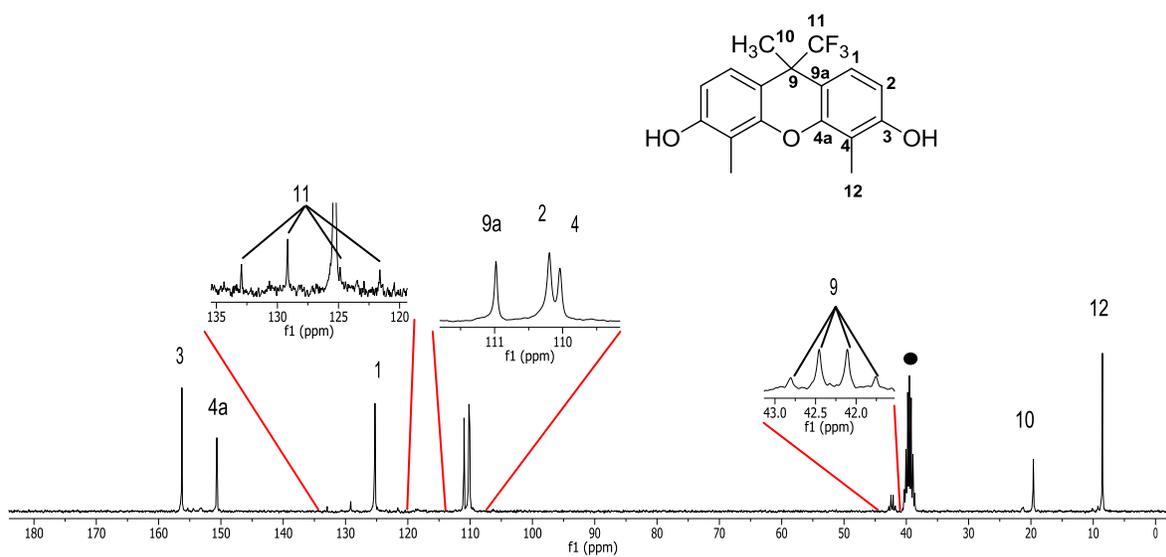


Figura A-37. Espectro RMN ^{13}C del monómero **3g** (100 MHz, \bullet DMSO- d_6).

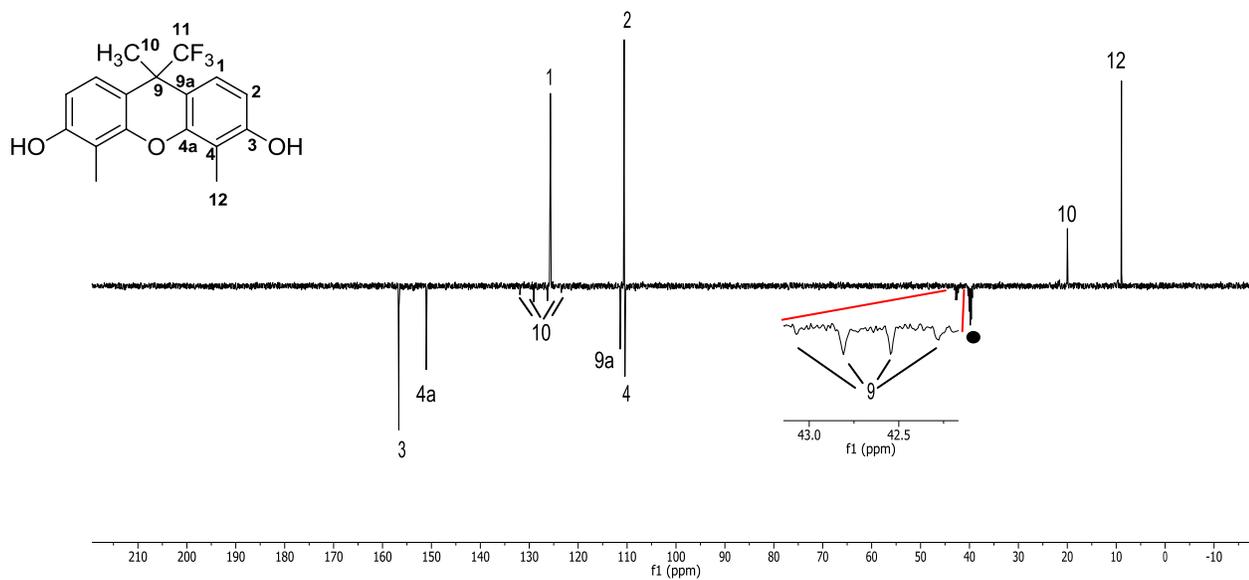


Figura A-38. Experimento DEPT-135 del monómero **3g** (100 MHz, • DMSO-*d*₆).

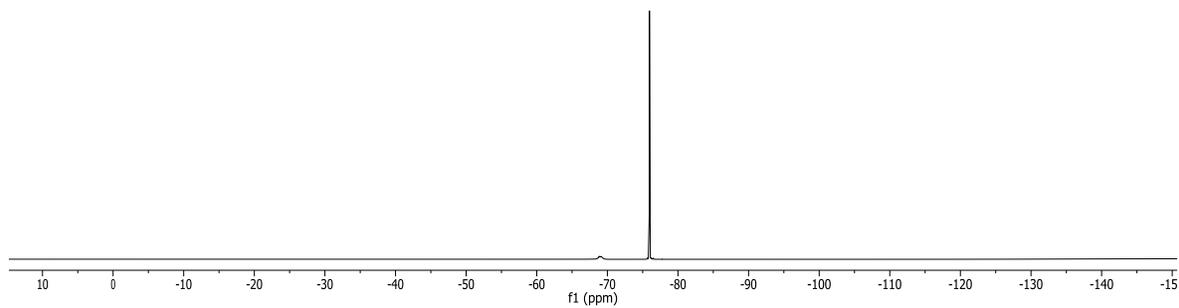


Figura A-39. Espectro de RMN ¹⁹F del monómero (376.3 MHz, DMSO-*d*₆).

[Mass Spectrum]
 Data : Dr-Cardenas-Jorge-065 Date : 14-Mar-2018 12:22
 Sample: 554 MMR-11 Jeol SX102R
 Note : Operadores Carmen Garcia Javier Perez
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.27 min Scan# : (8,10)
 BP : m/z 255.0000 Int. : 994.25
 Output m/z range : 0.0000 to 338.2789 Cut Level : 0.00 %

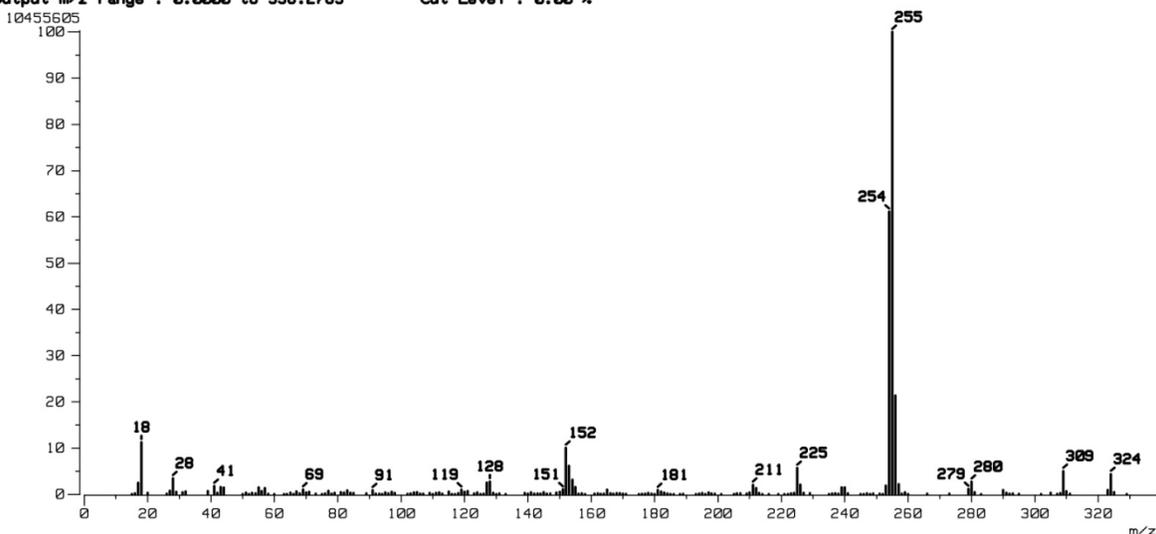


Figura A-40. Espectro EMIE del monómero 3g.

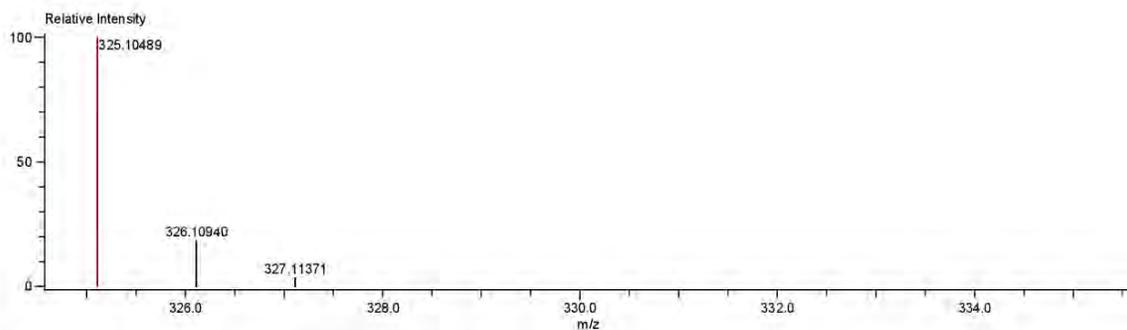
INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
 LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Data: 827 MMR-11
 Sample Name: Operator: Carmen Garcia-Javier Perez
 Description:
 Ionization Mode: ESI+
 History: Determine m/z [Peak Detect [Centroid, 30 Area]; Correct Base [1.0%]; Correct Base [5.0%]; Average (MS [1] 0..0)

Acquired: 4/24/2018 3:16:23 PM
 Operator: AccuTOF
 Mass Calibration data: Cal_Peg_600
 Created: 5/2/2018 4:13:06 PM
 Created by: AccuTOF

Charge number: 1 Tolerance: 10.00 (mmu)
 Element: ¹²C: 0..25, ¹H: 0..34, ¹⁹F: 3..3, ¹⁶O: 0..3

Unsaturation Number: 1.0 .. 40.0 (Fraction: Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
325.10489	786882.00	325.10515	-0.26	-0.81	¹² C ₁₇ ¹ H ₁₆ ¹⁹ F ₃ ¹⁶ O ₃	8.5

Figura A-41. Espectro EMIE-AR del monómero 3g.

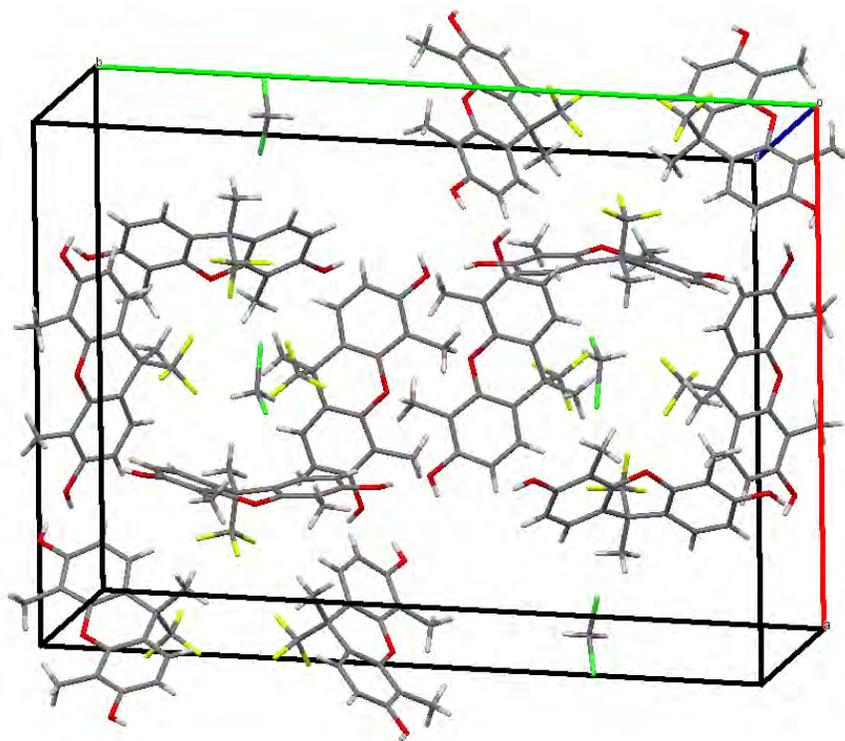


Tabla A-6. Datos cristalográficos del monómero **3g**.

Parámetros	Datos Obtenidos
Hábito del cristal	Cristales ligeramente amarillos
Formula empírica	C ₂₀ H ₁₃ F ₃ O ₃
Peso molecular	358.30
Radiación (Å)	CuK α_1 = 1,54178
Temperatura (K)	298.15
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P ₂ ₁
<i>a</i> (Å)	20.3374
<i>b</i> (Å)	28.1705
<i>c</i> (Å)	8.7934

α (°), β (°), γ (°)	90, 90 , 90
Z	8
Vol. Celda Unidad (Å ³)	5037.9
Densidad	1.518
F(000)	1472.0
Rango Index (h, k, l)	11,32,17
R₁	R1 = 0.0362 (para 59046 Fo > 4sig(F _o))
R₂	R2 = 0.0958 (para todas las 66481 reflexiones)
W_{r2}	0,1600
S restringido	1.044 (para todas las reflexiones)

ANEXO B

A continuación se presenta la información correspondiente de la caracterización por IR, RMN (^1H , ^{13}C , ^{19}F , COSY y DEPT-135) y TGA de los polímeros obtenidos.

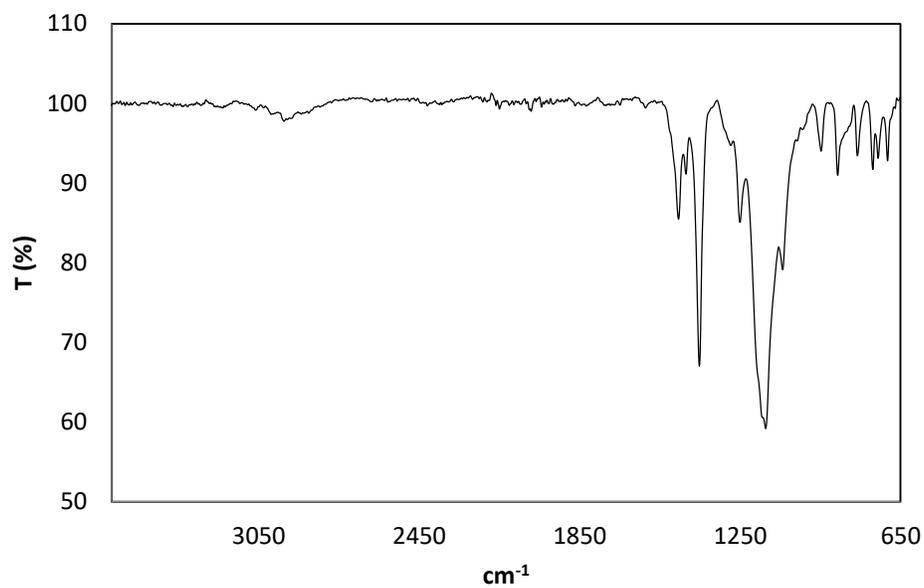


Figura B-1. Espectro de IR-FT del polímero escalera **4B**.

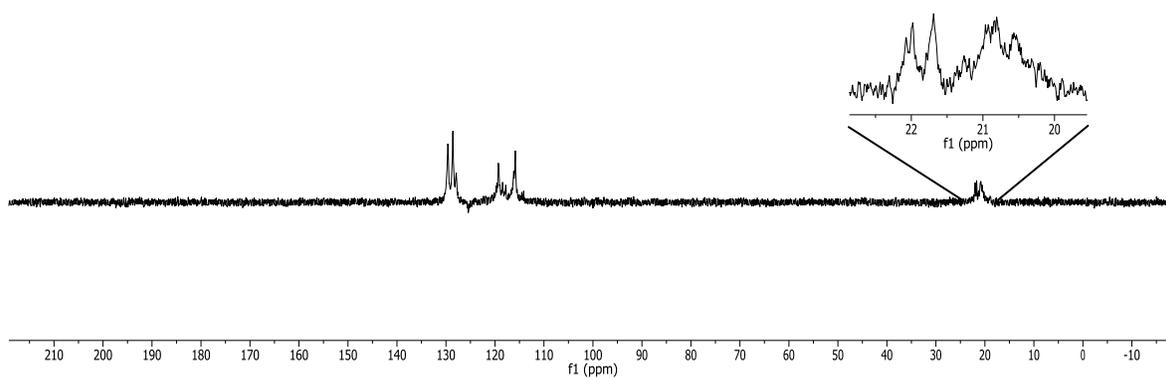


Figura B-2. Experimento DEPT-135 del polímero escalera **4B** (300 MHz, CDCl_3).

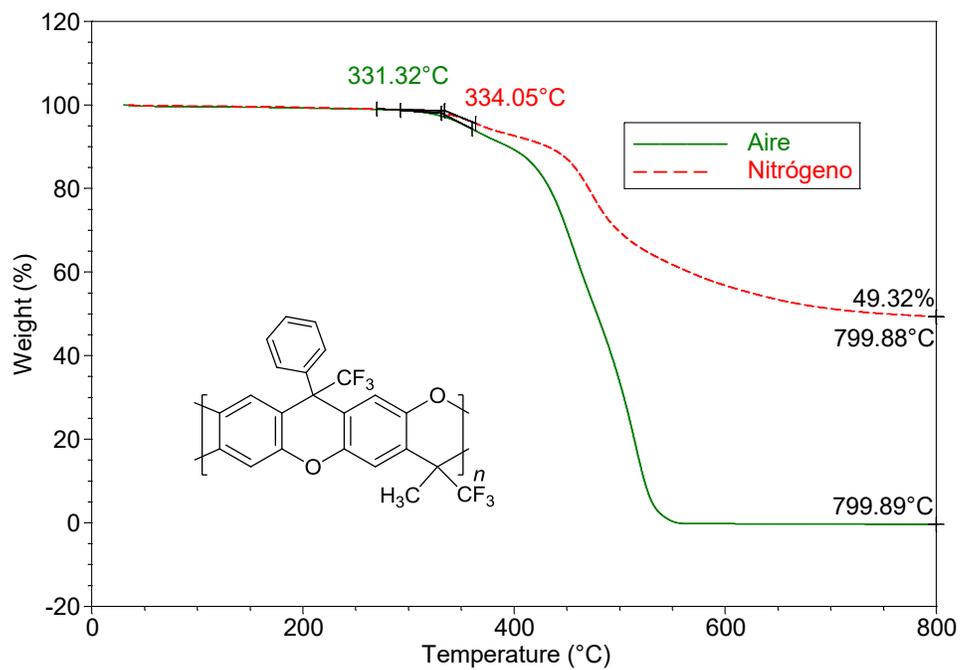


Figura B-3. TGA del polímero escalera **4B**.

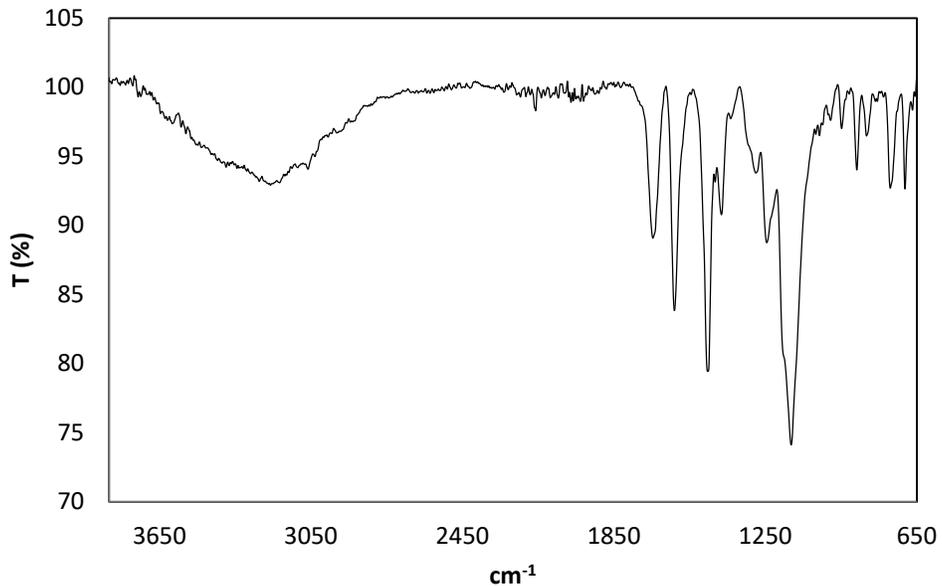


Figura B-4. Espectro de IR-FT del polímero escalera **4C**.

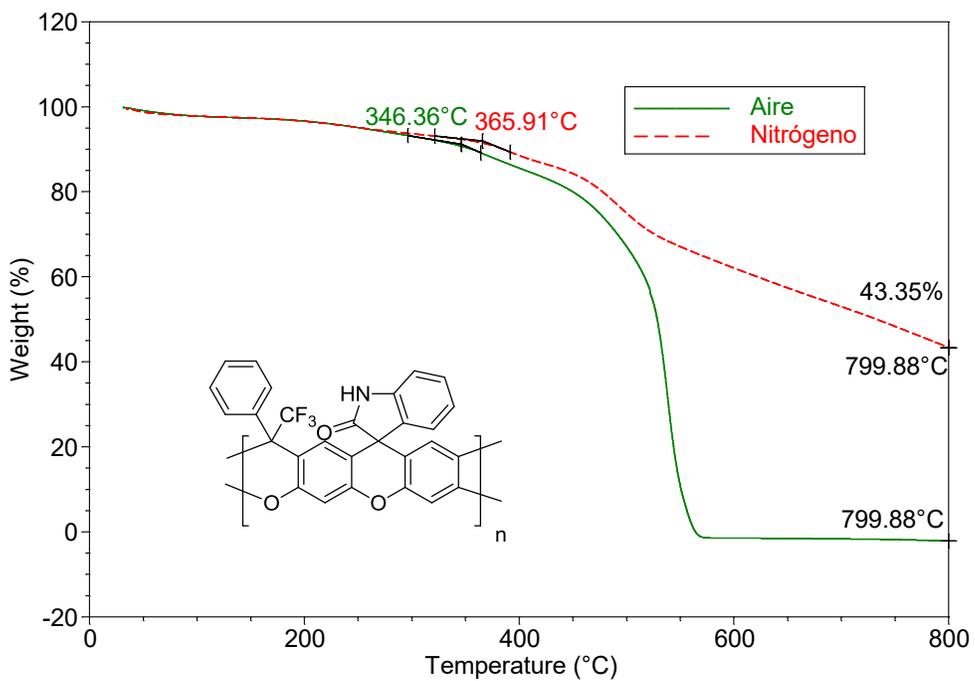


Figura B-5. TGA del polímero escalera **4C**.

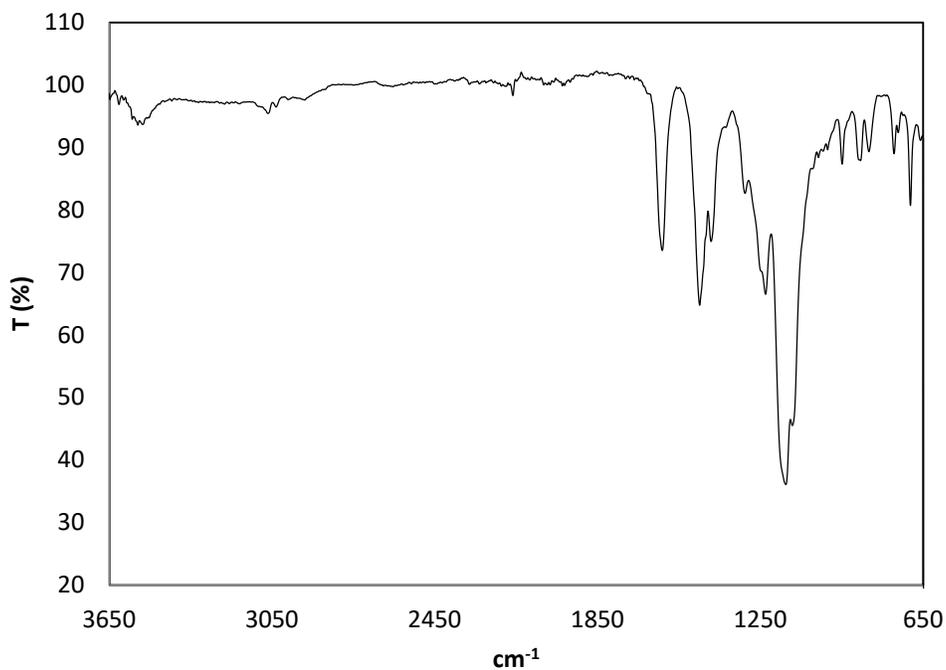


Figura B-6. Espectro de IR-FT del polímero escalera **4D**.

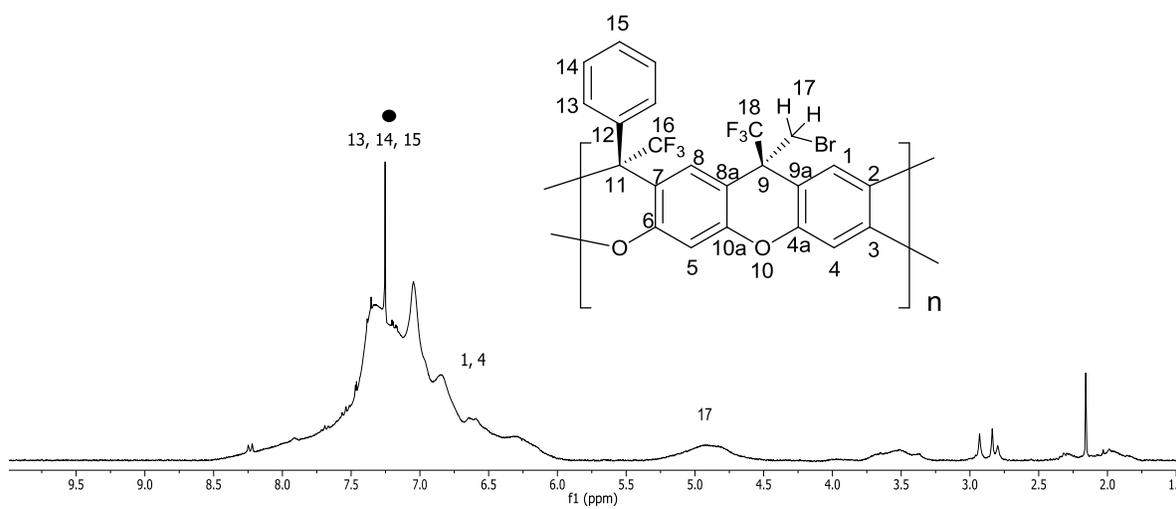


Figura B-7. Espectro de RMN ^1H del polímero escalera **4D** (300 MHz, $\bullet\text{CDCl}_3$).

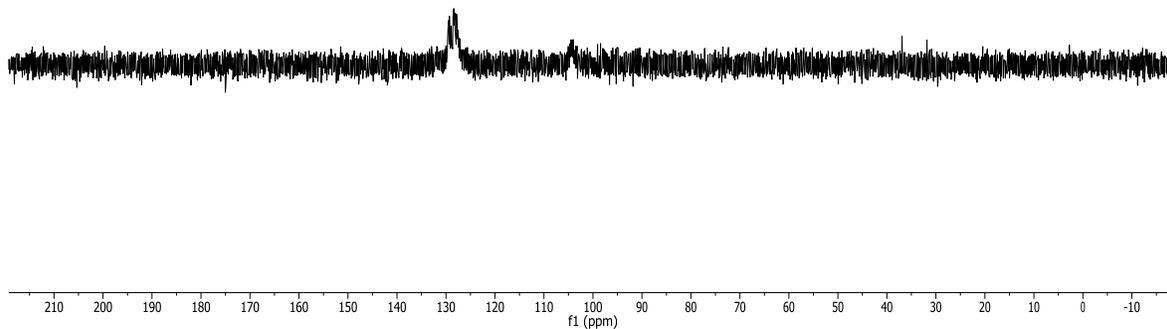


Figura B-8. Espectro DEPT-135 del polímero escalera **4D** (300 MHz, CDCl_3).

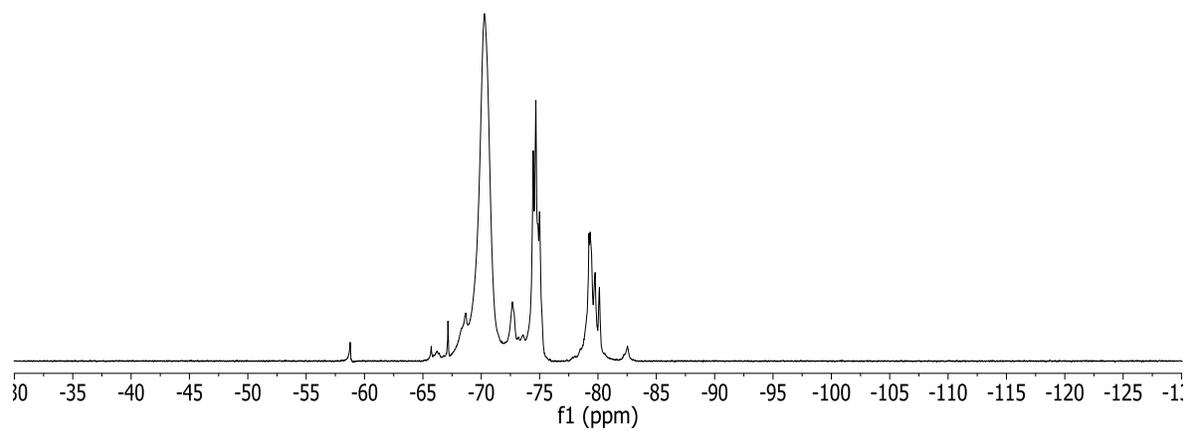


Figura B-9. Espectro de RMN ^{19}F del polímero escalera **4D** (300 MHz, CDCl_3).

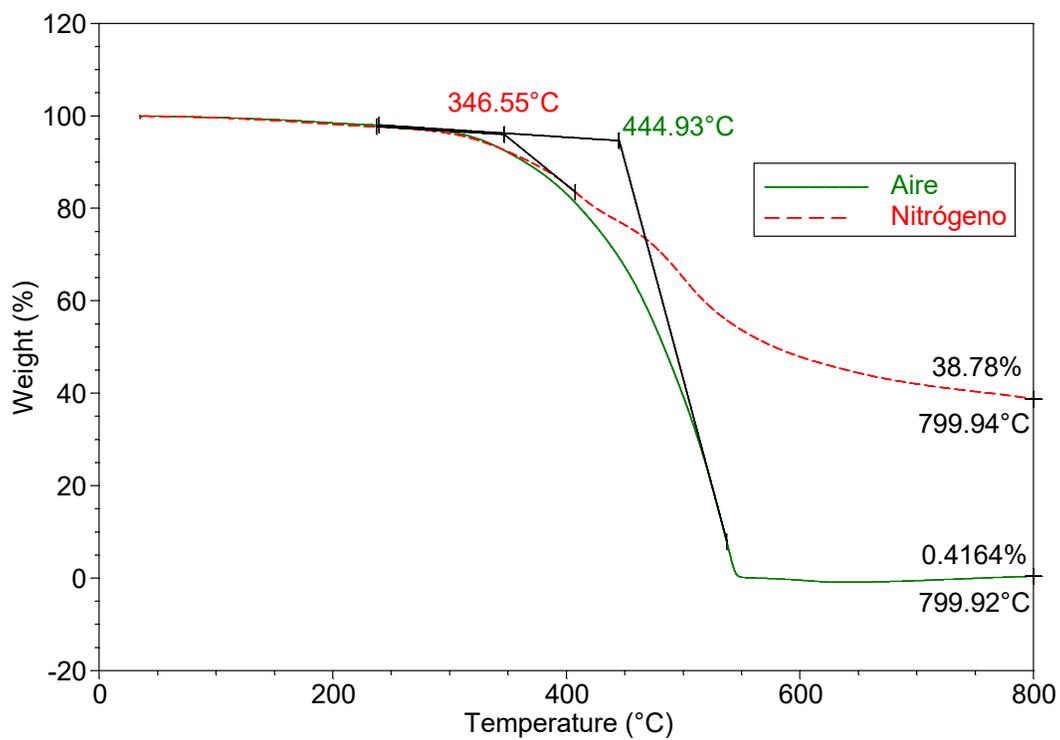
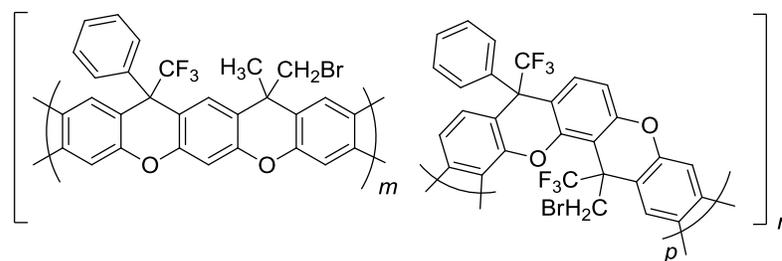


Figura B-10. TGA del polímero escalera **4D**.

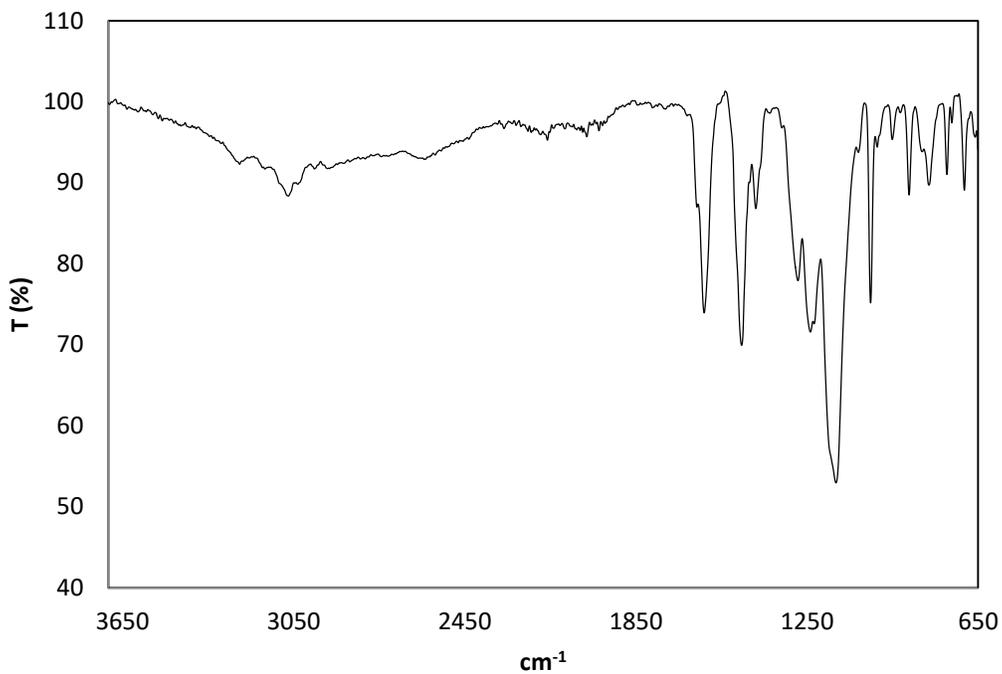


Figura B-11. Espectro de IR-FT del polímero escalera **4E**.

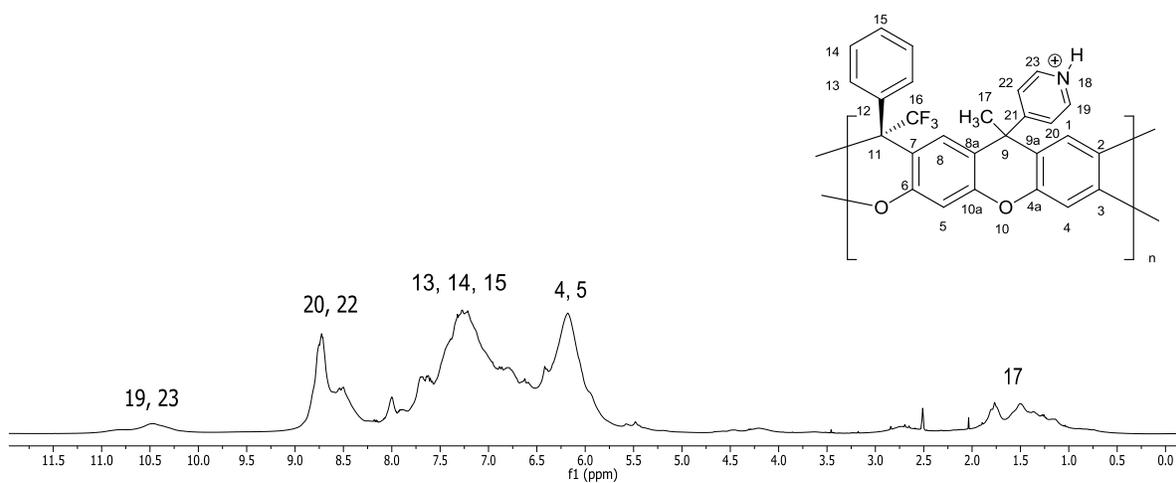


Figura B-12. Espectro de RMN ^1H del polímero escalera **4E** (400 MHz, CDCl_3).

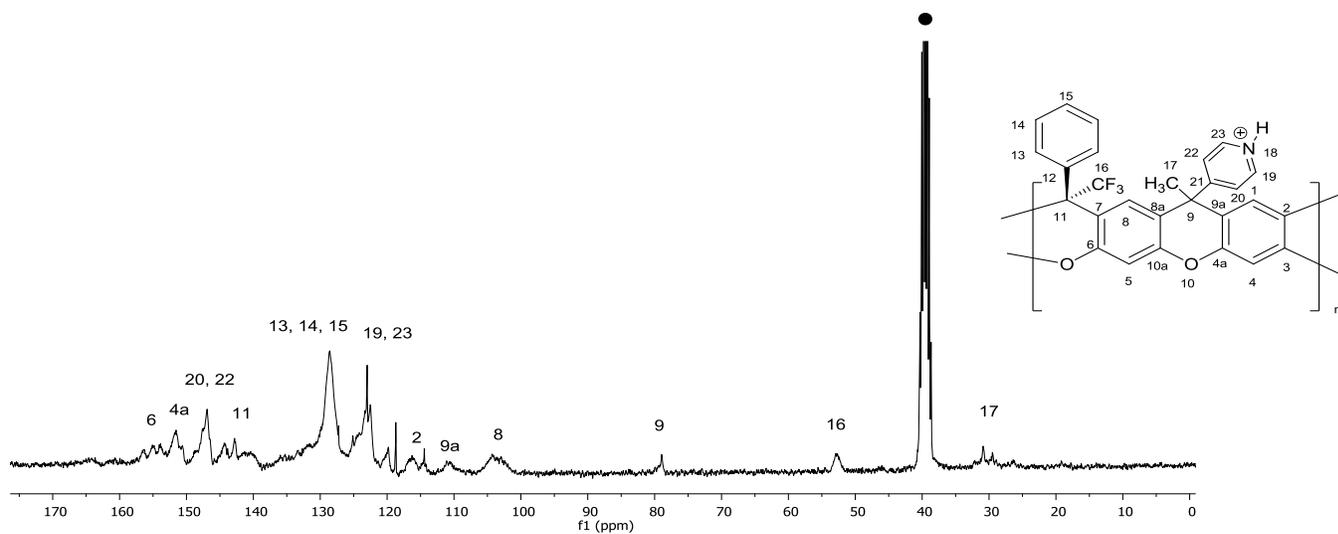


Figura B-13. Espectro de RMN ^{13}C del polímero escalera **4E** (100 MHz, $\bullet\text{CDCl}_3$).

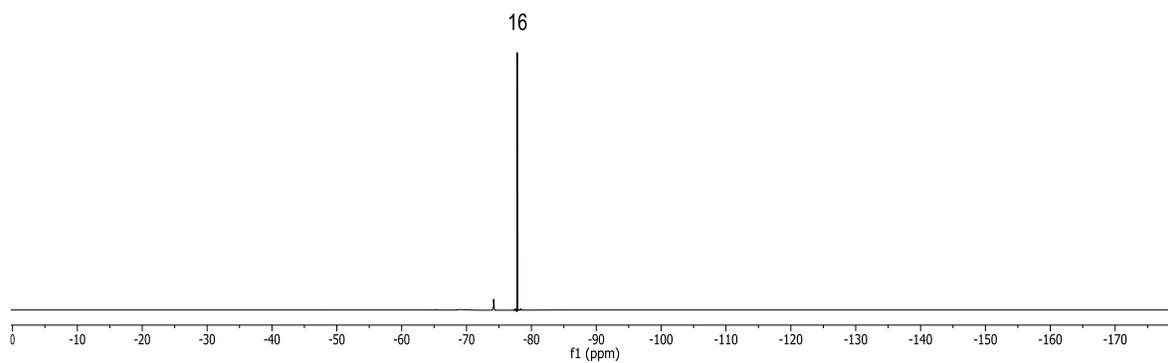


Figura B-14. Espectro de RMN ^{19}F del polímero escalera **4E** (376.3 MHz, CDCl_3).

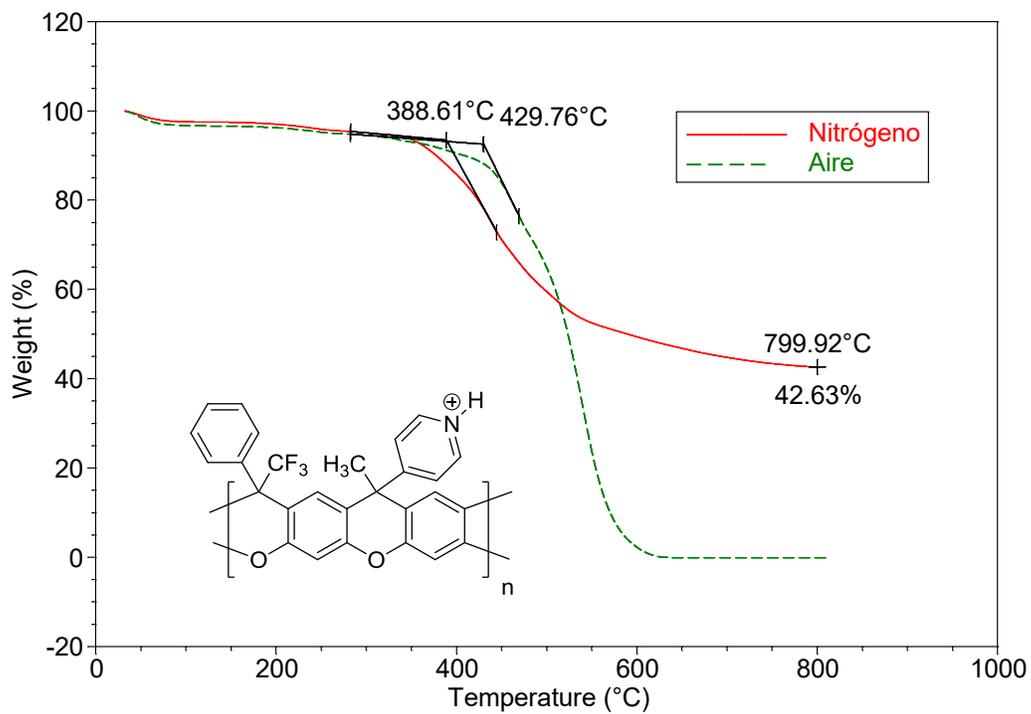


Figura B-15. TGA del polímero escalera **4E**.

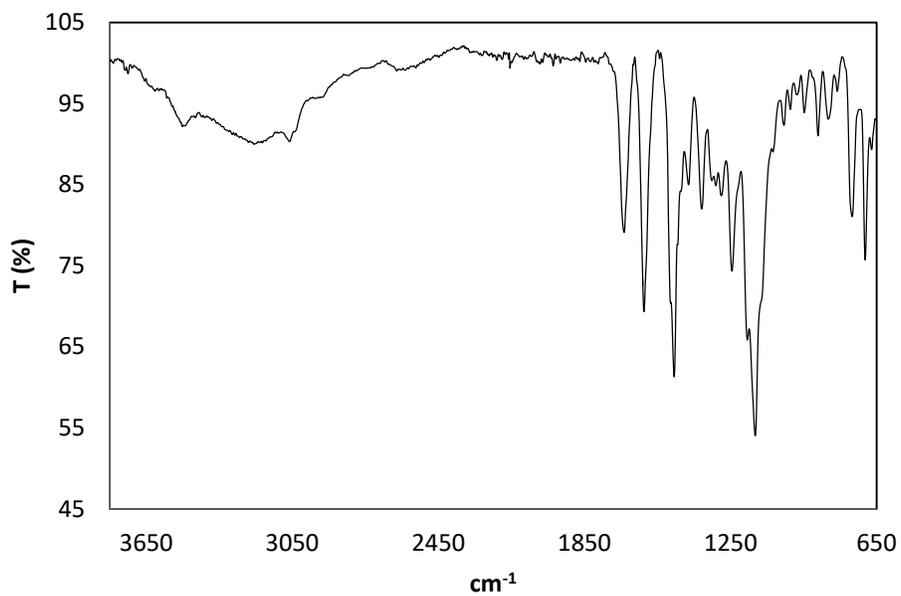


Figura B-16. Espectro de IR-FT del polímero escalera **4F**.

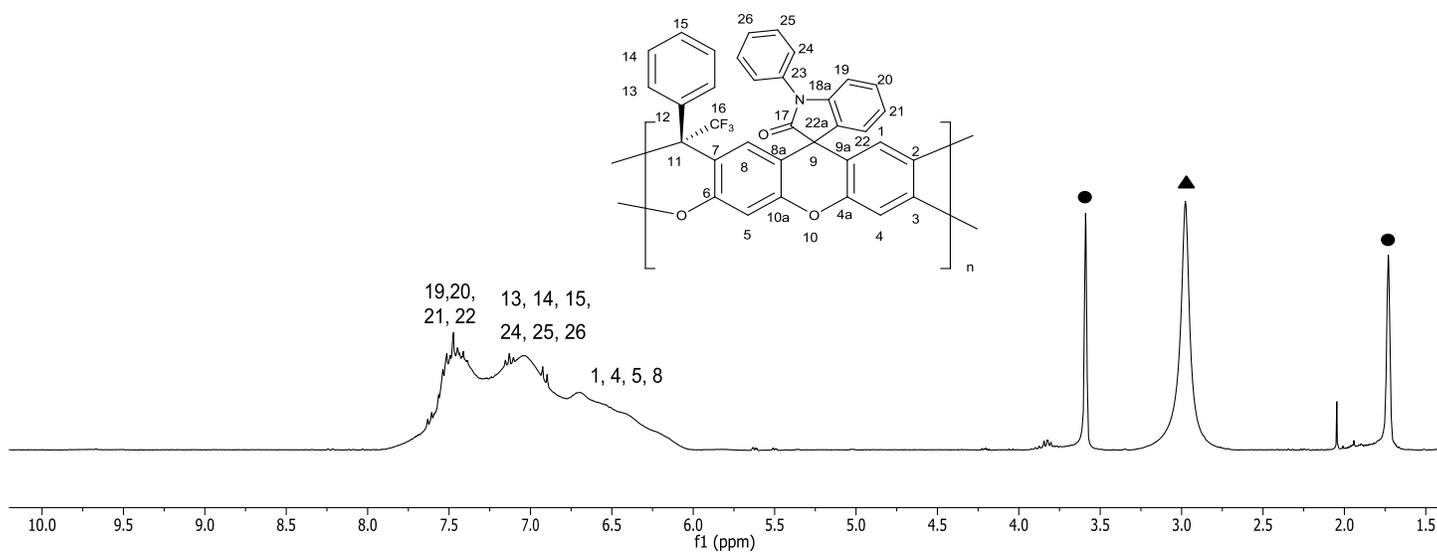


Figura B-17. Espectro de RMN ^1H del polímero escalera **4F** (300 MHz, ● THF- d_8 , ▲ H_2O).

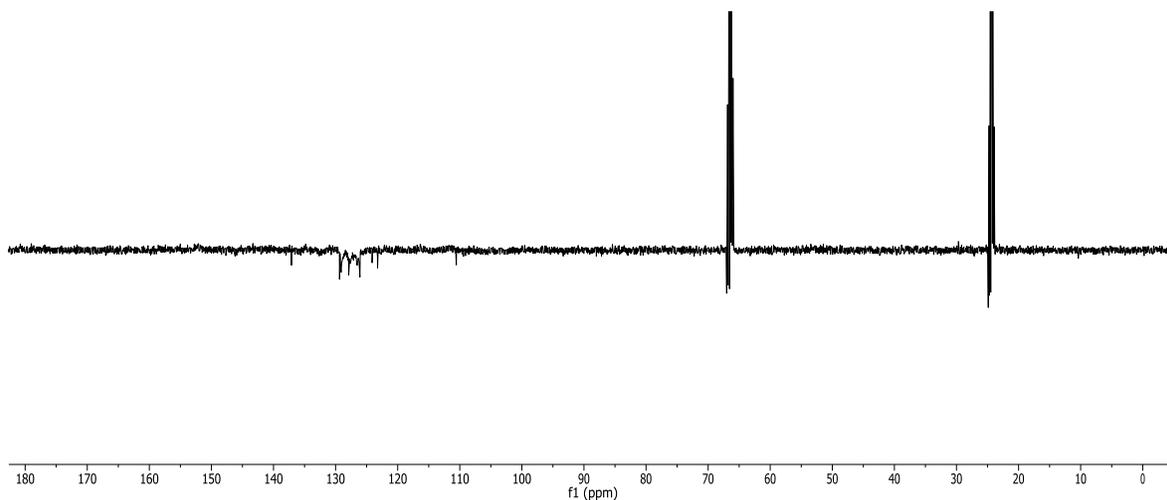


Figura B-18. Experimento DEPT-135 del polímero escalera **4F** (400 MHz, THF- d_8).

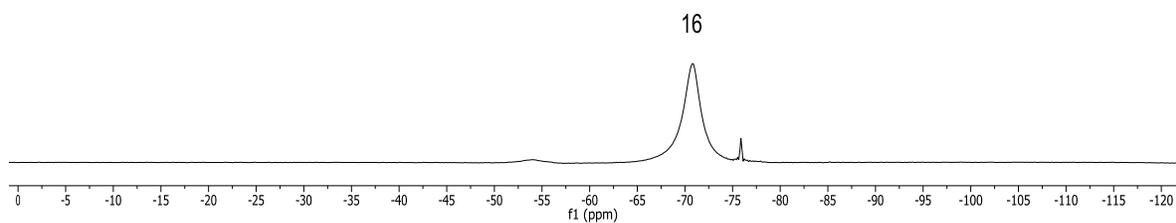


Figura B-19. Espectro de RMN ^{19}F del polímero escalera **4F** (376.3 MHz, THF- d_8).

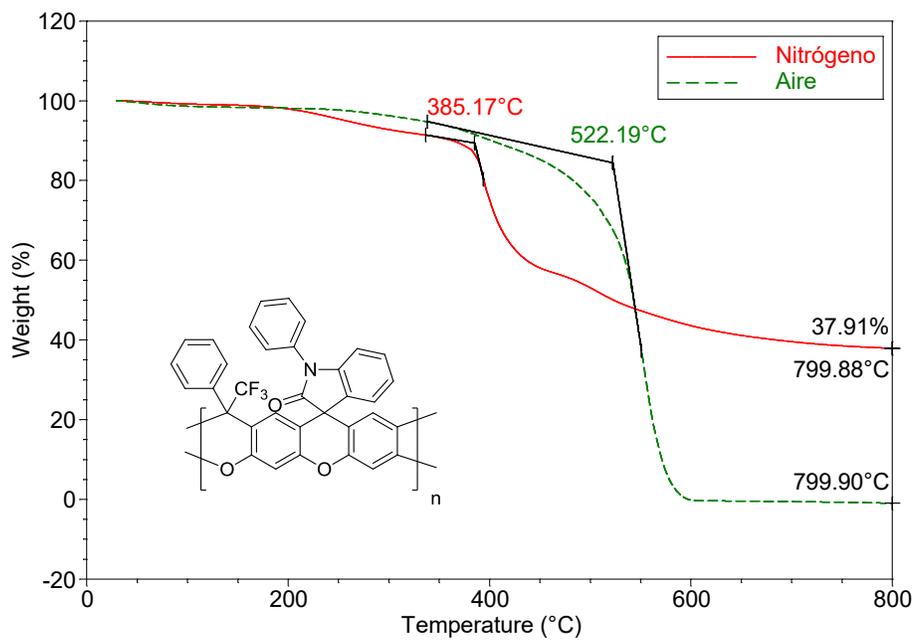


Figura B-20. TGA del polímero escalera 4F.

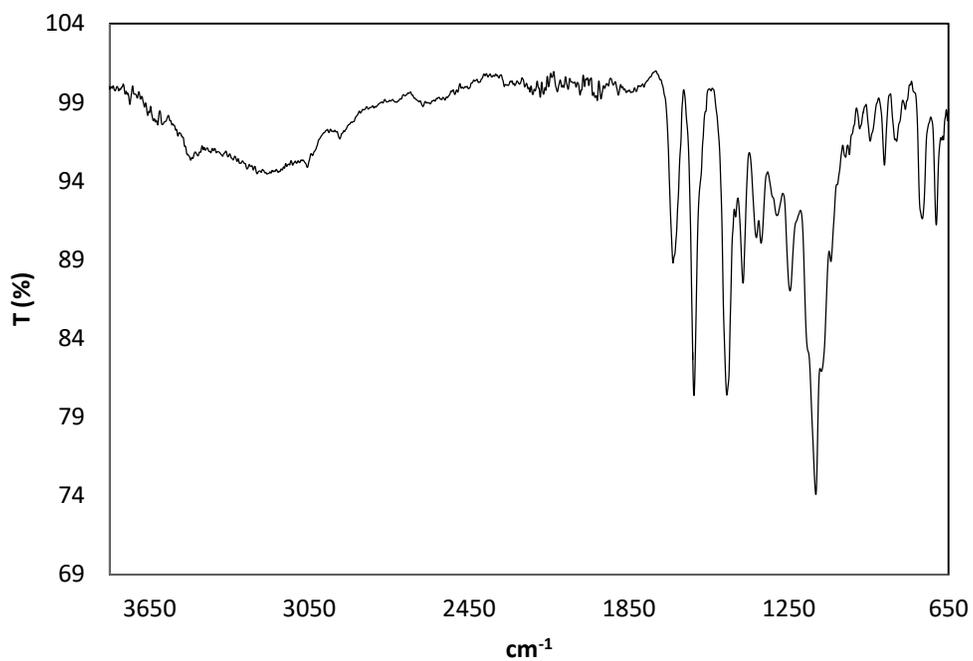


Figura B-21. Espectro de IR-FT del polímero escalera 4G.

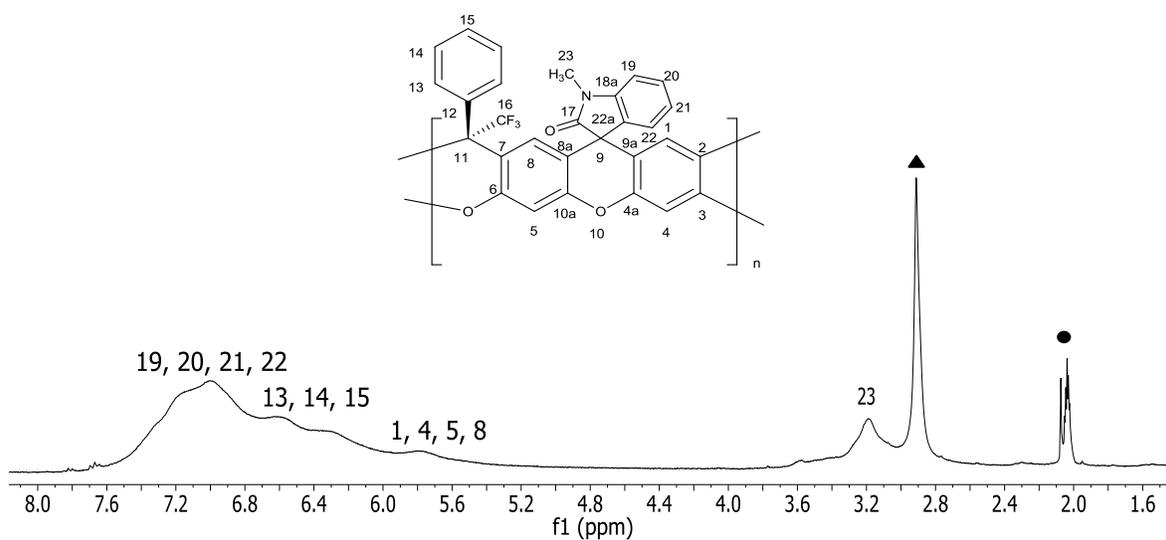


Figura B-22. Espectro de RMN ^1H del polímero escalera 4G (300 MHz, \bullet Acetona- d_6 , \blacktriangle H_2O).

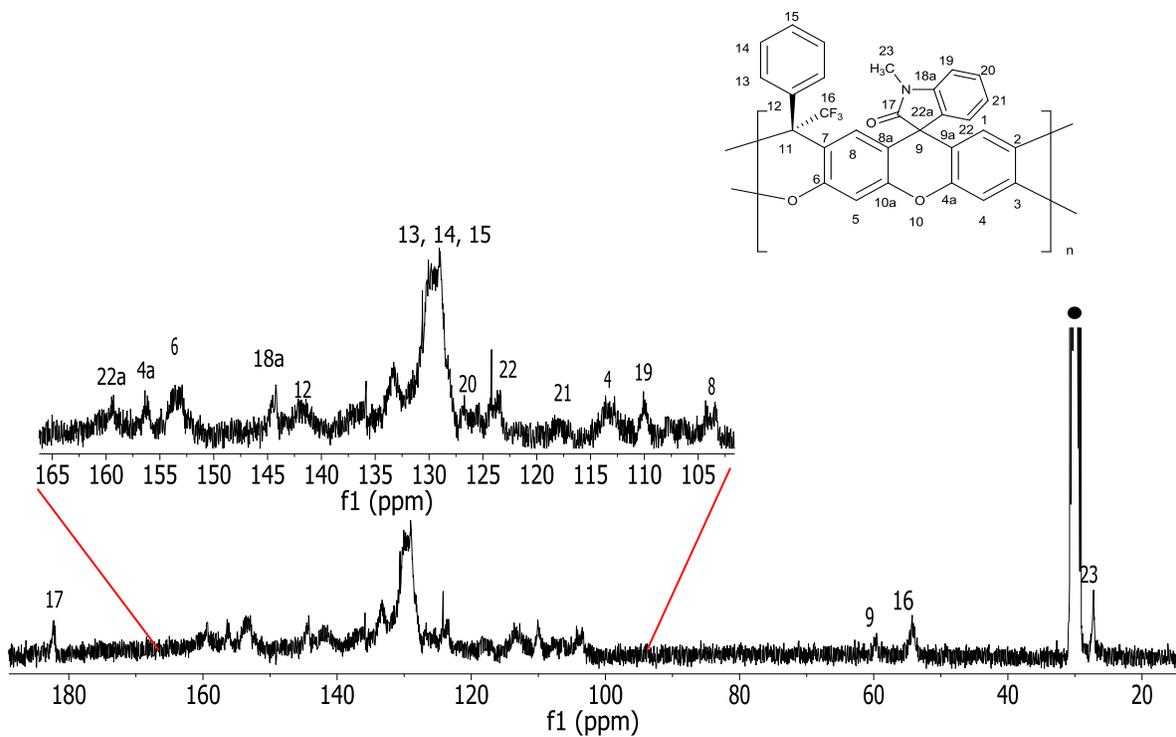


Figura B-23. Espectro de RMN ^1H del polímero escalera **4G** (300 MHz, ●Acetona- d_6).

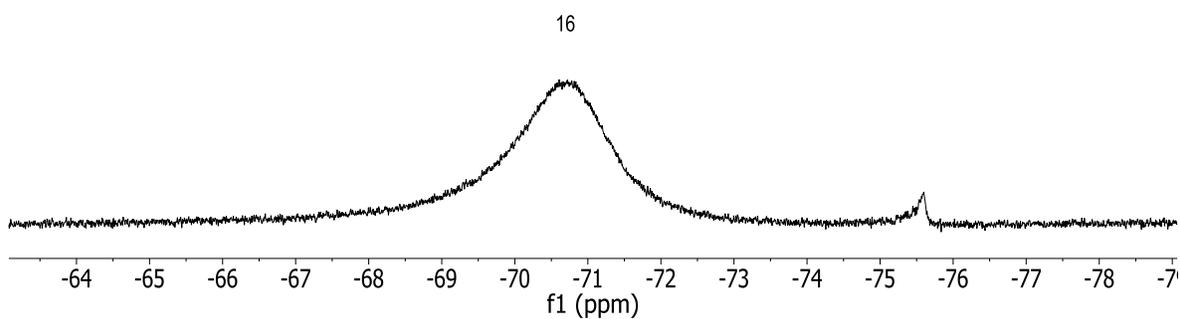


Figura B-24. Espectro de RMN ^{19}F del polímero escalera **4G** (300 MHz, Acetona- d_6).

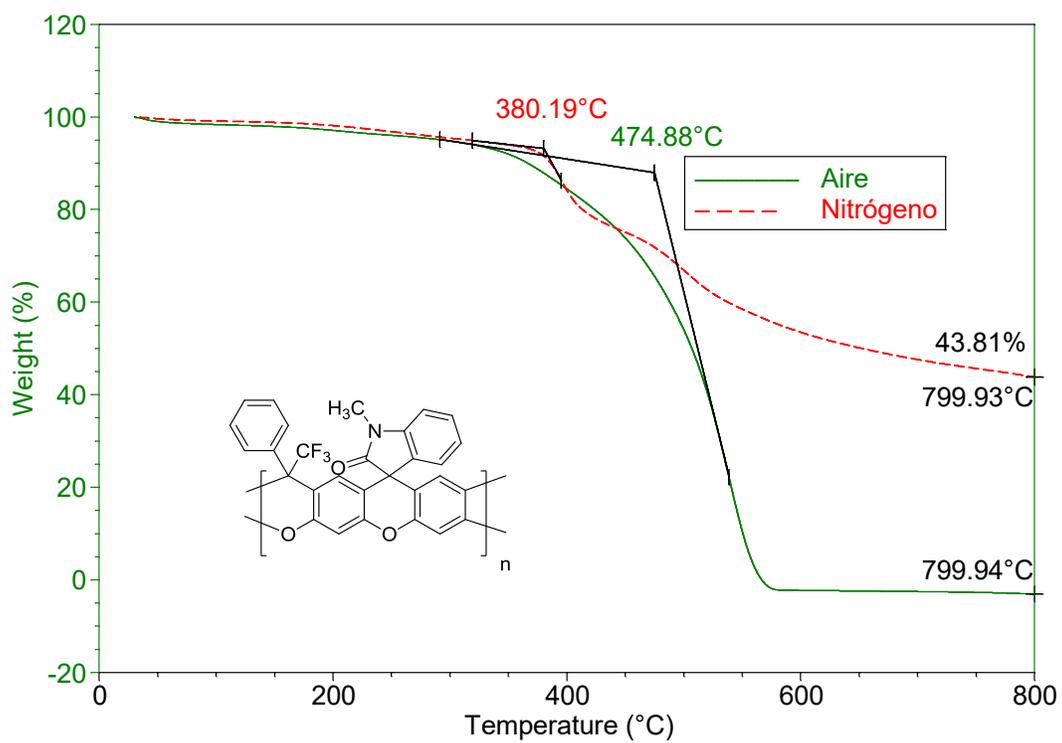


Figura B-25. TGA del polímero escalera **4G**.

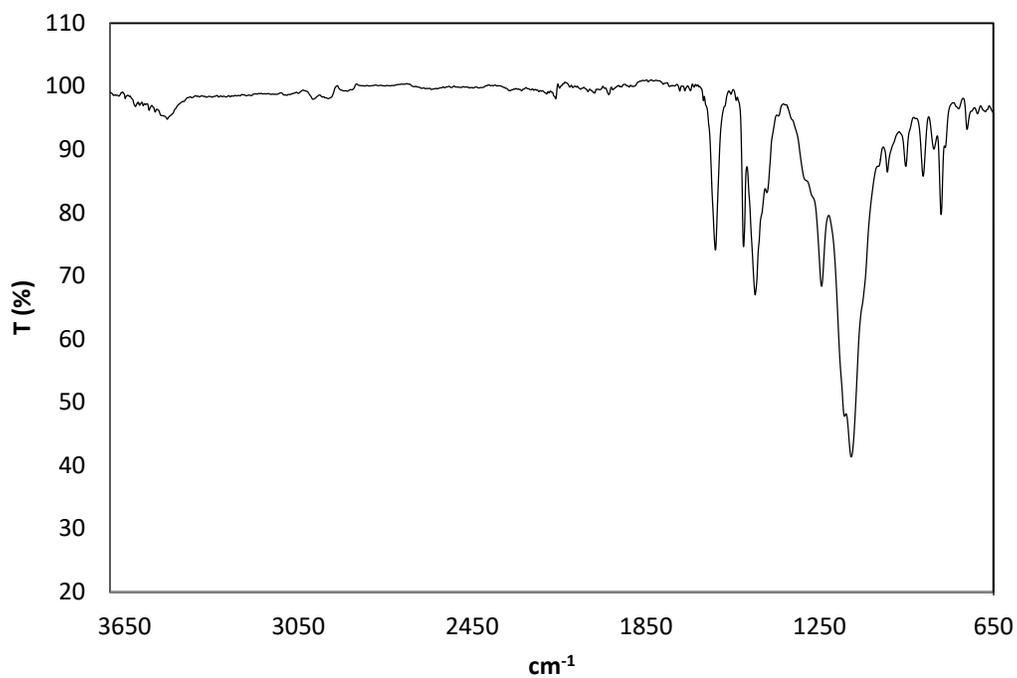


Figura B-26. Espectro de IR-FT del polímero escalera **4H**.

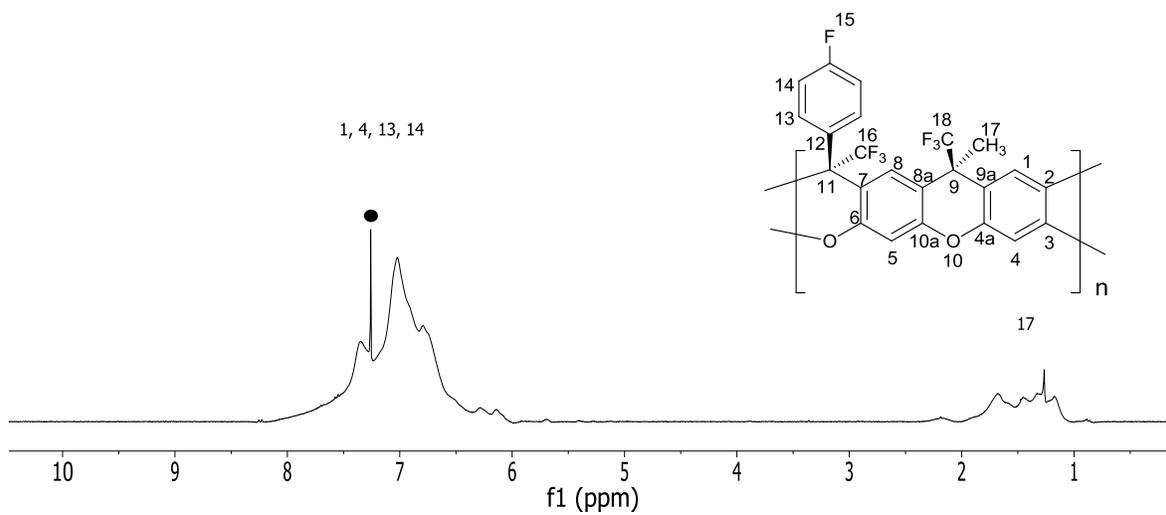


Figura B-27. Espectro de RMN ^1H del polímero escalera **4H** (300 MHz, \bullet CDCl_3).

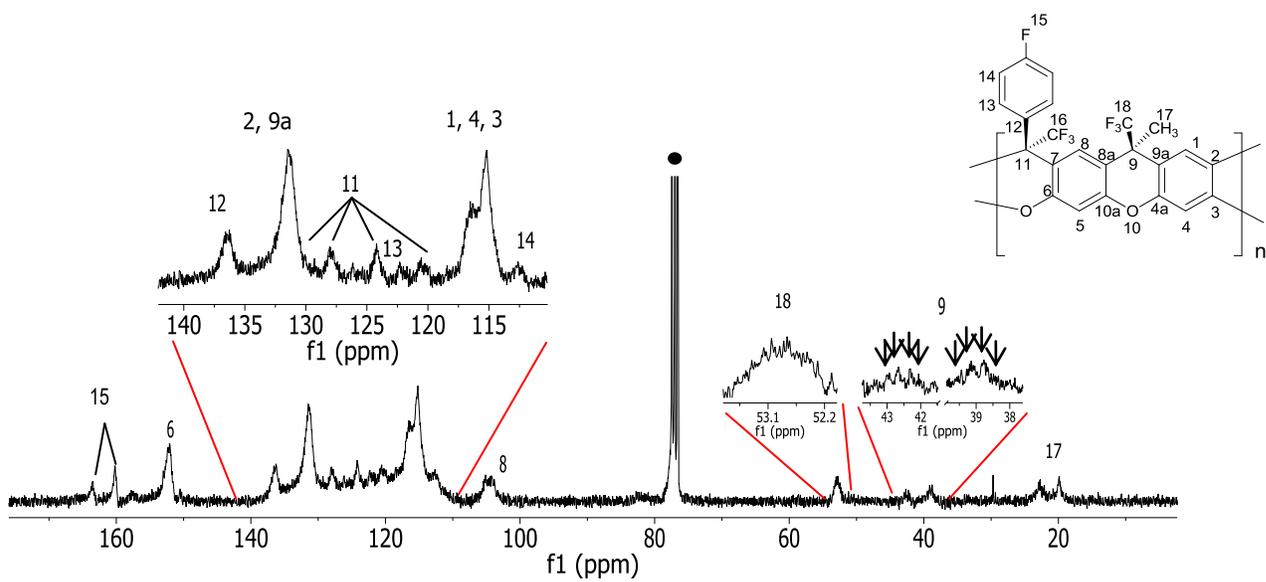


Figura B-28. Espectro de RMN ^{19}F del polímero escalera **4H** (75 MHz, $\bullet\text{CDCl}_3$).

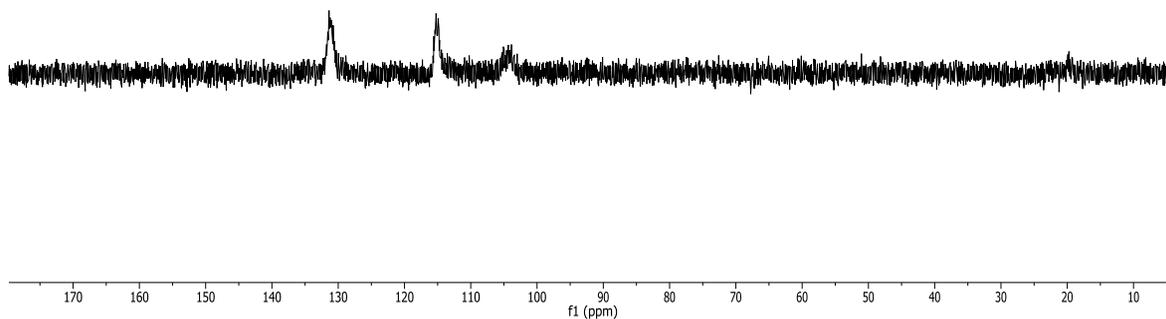


Figura B-29. Espectro DEPT-135 del polímero escalera **4H** (300 MHz, CDCl_3).

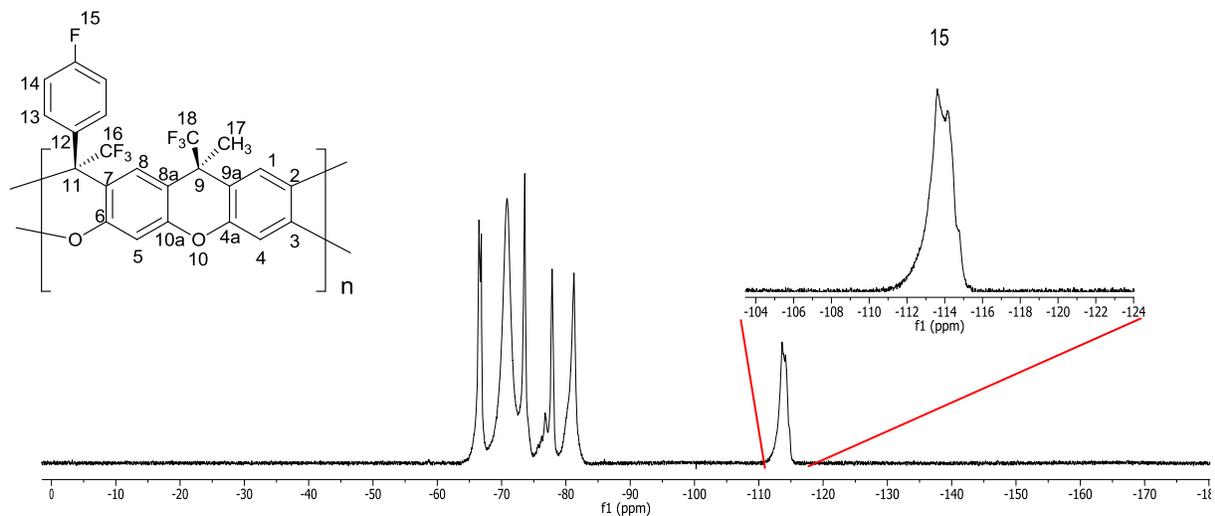


Figura B-30. Espectro de RMN ^{19}F del polímero escalera 4H (300 MHz, CDCl_3).

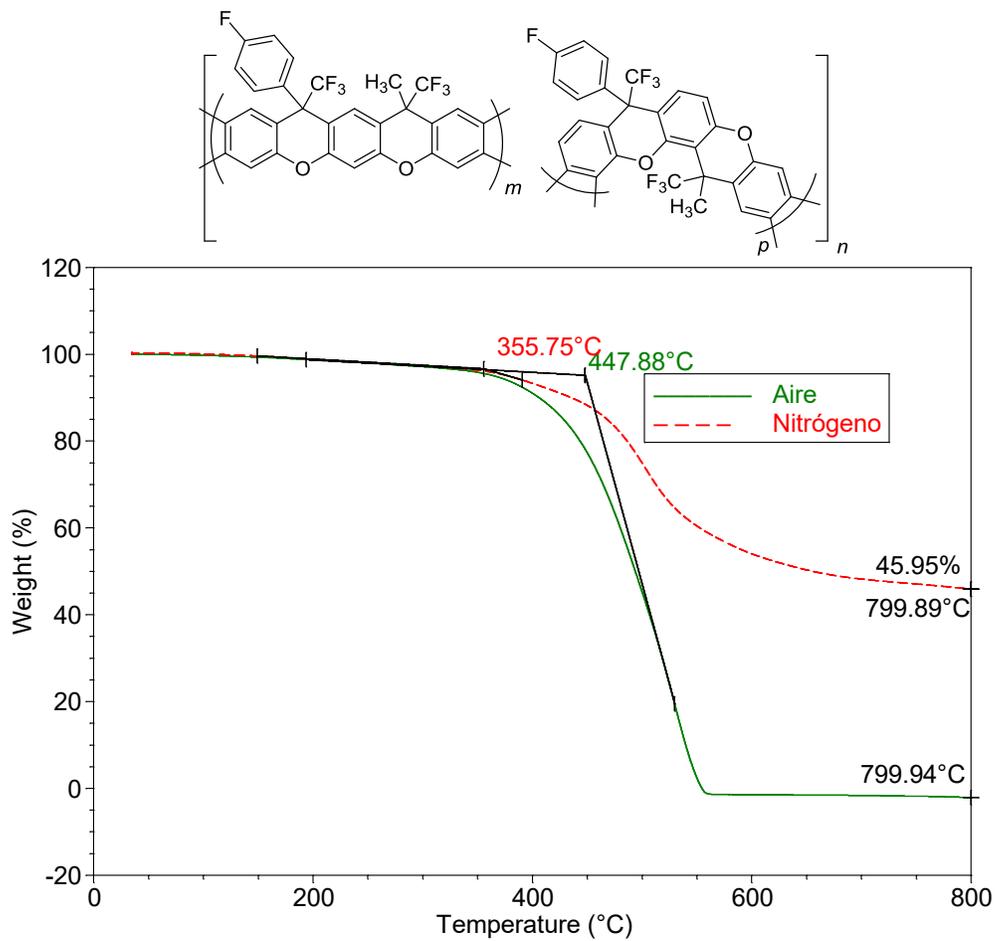


Figura B-31. TGA polímero escalera 4H.

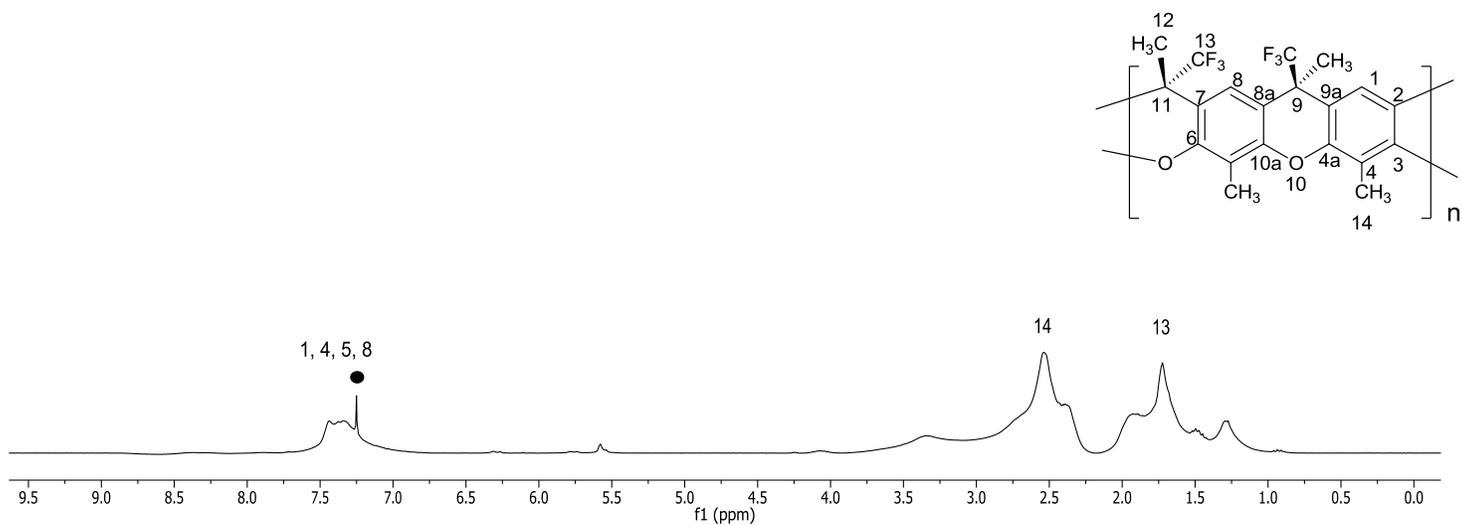


Figura B-32. Espectro de RMN ^1H del polímero escalera **4I** (400 MHz, $\bullet\text{CDCl}_3$).

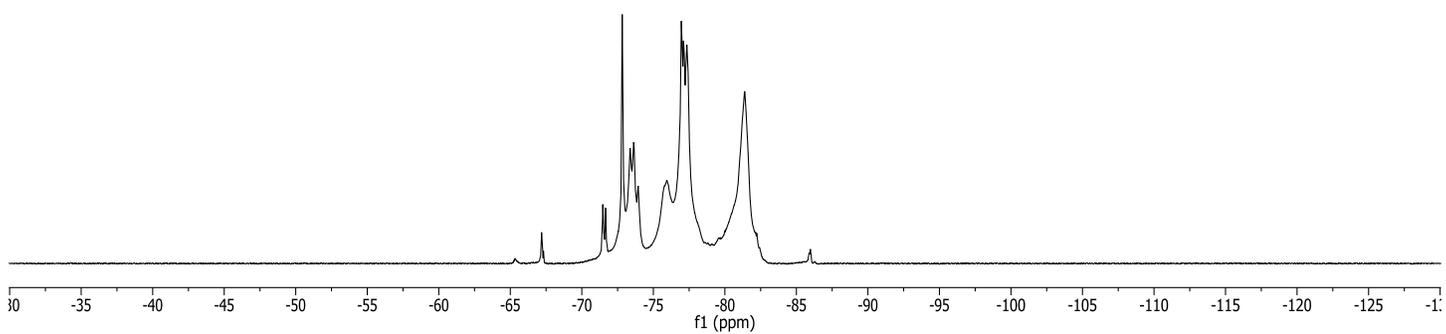


Figura B-33. Espectro de RMN ^{19}F del polímero escalera **4I** (376.3 MHz, CDCl_3).

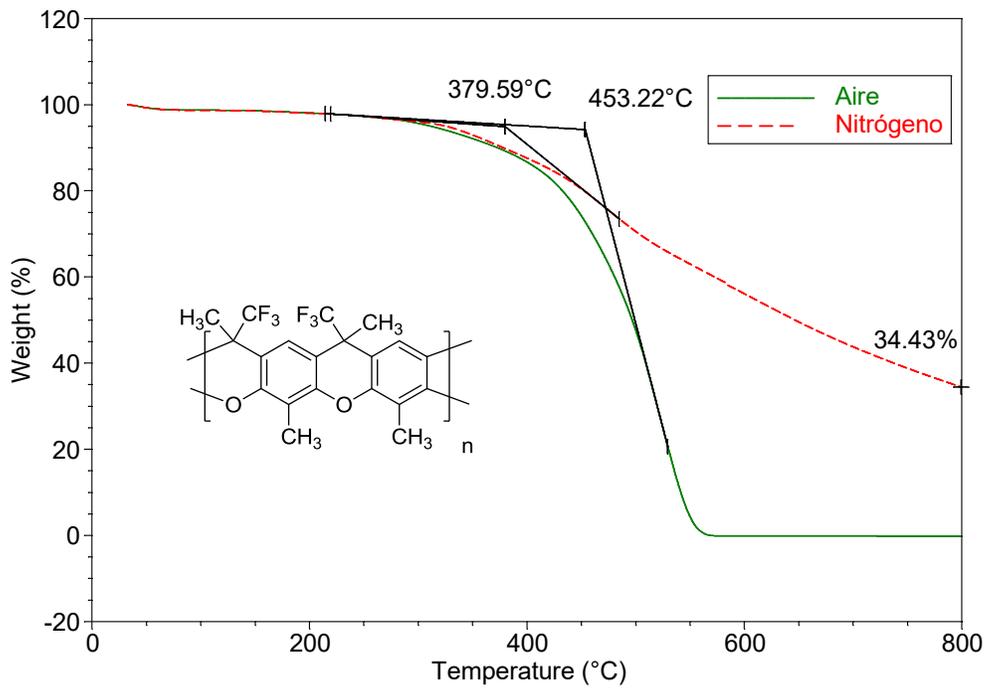


Figura B-34. TGA del polímero escalera 4I.

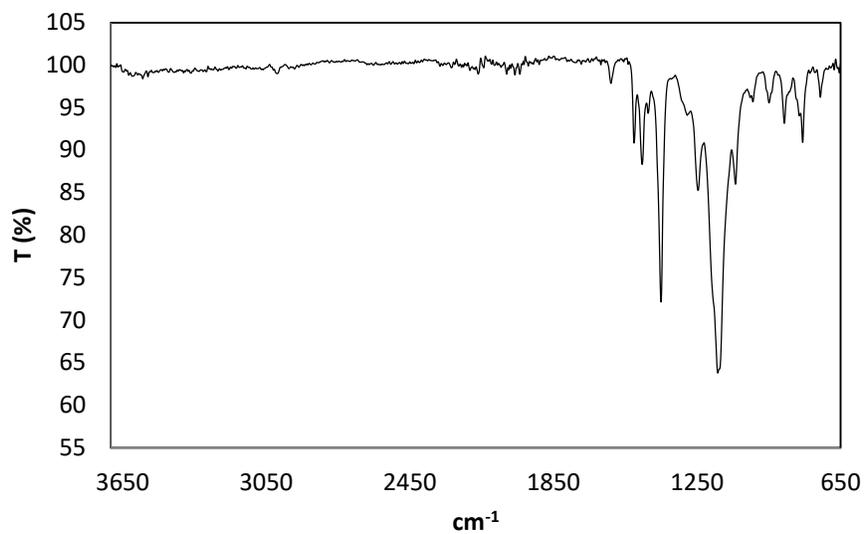


Figura B-35. Espectro de IR-FT del polímero escalera **4J**.

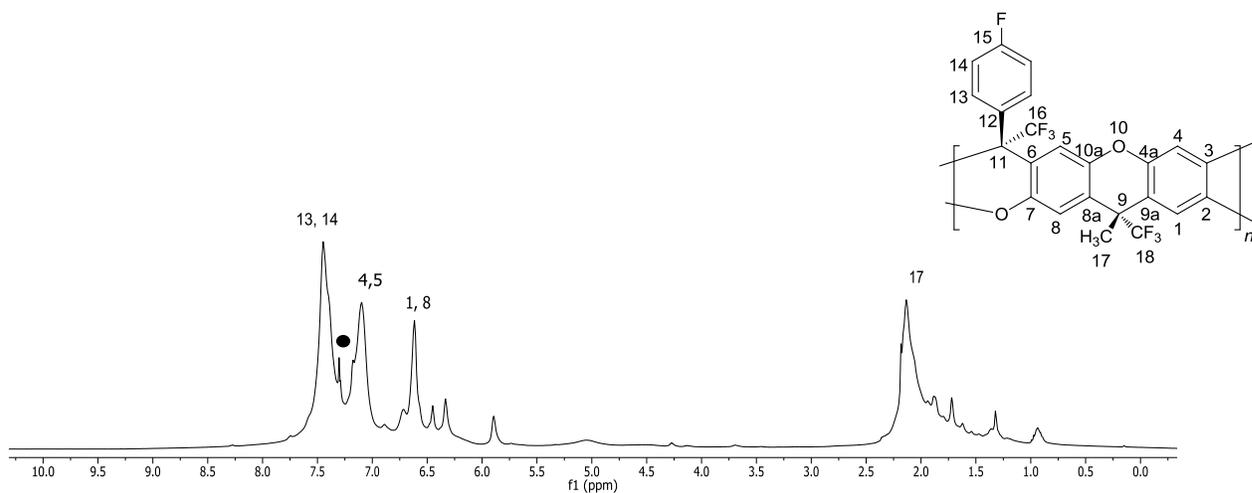


Figura B-36. Espectro de RMN ^1H del polímero escalera **4J** (400 MHz, \bullet CDCl_3).

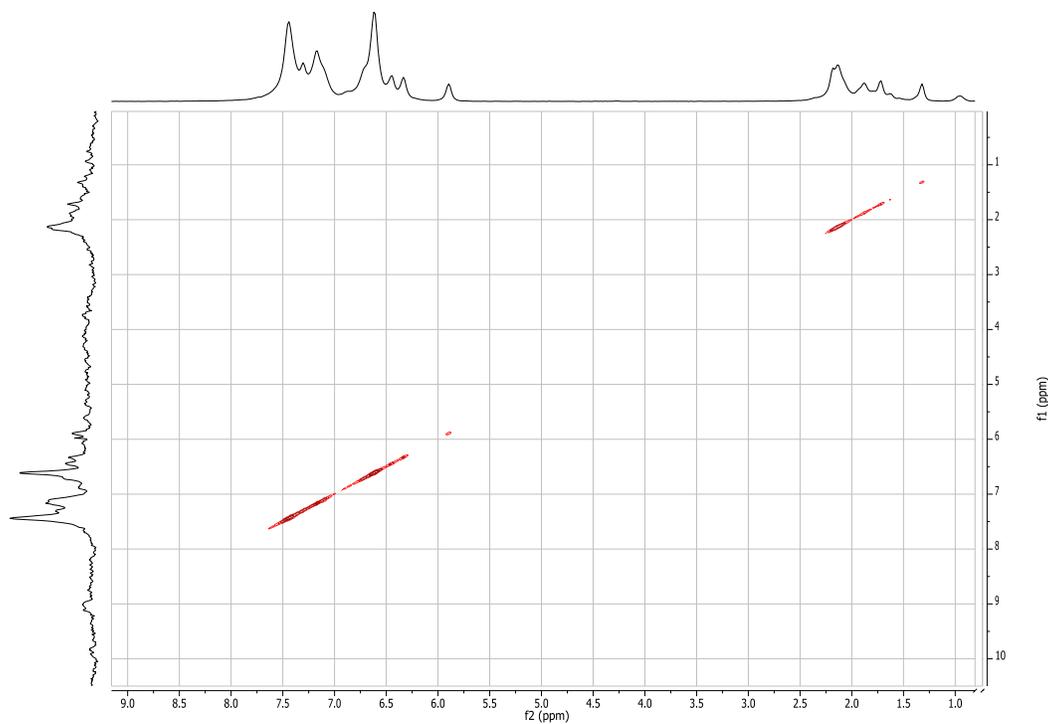


Figura B-37. Experimento de COSY del polímero escalera **4J** (400 MHz, CDCl_3).

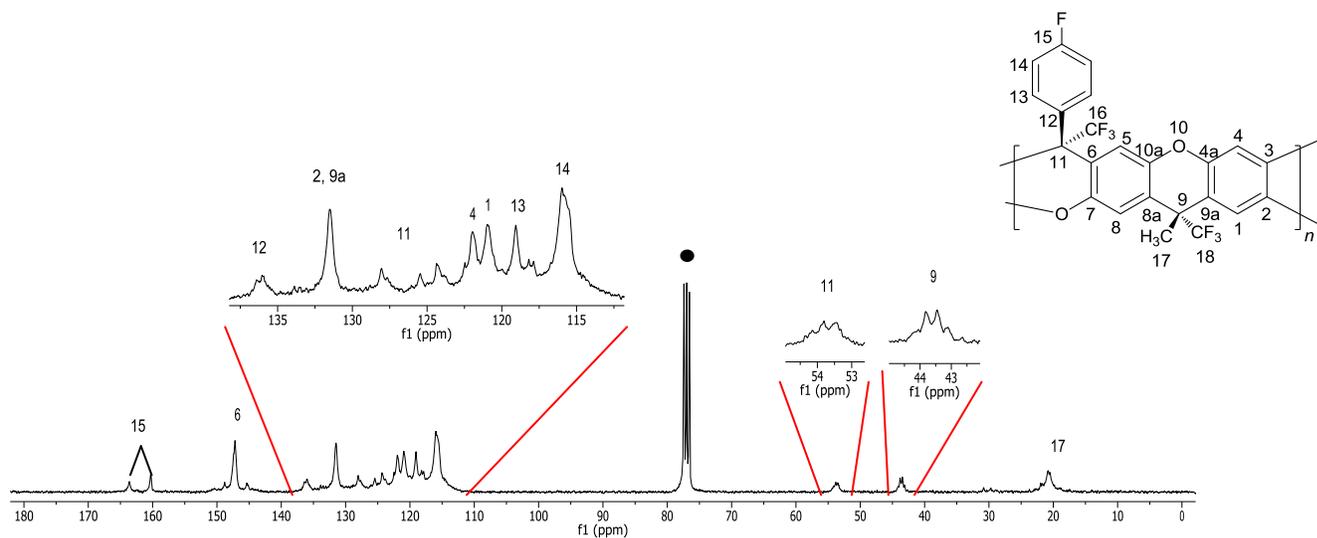


Figura B-38. Espectro de RMN ^{13}C del polímero escalera **4J** (100 MHz, $\bullet\text{CDCl}_3$).

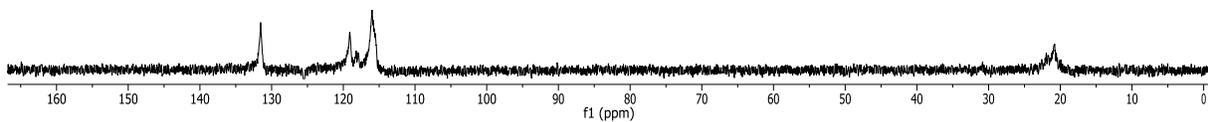


Figura B-39. Experimento de DEPT-135 del polímero escalera **4J** (100 MHz, CDCl_3).

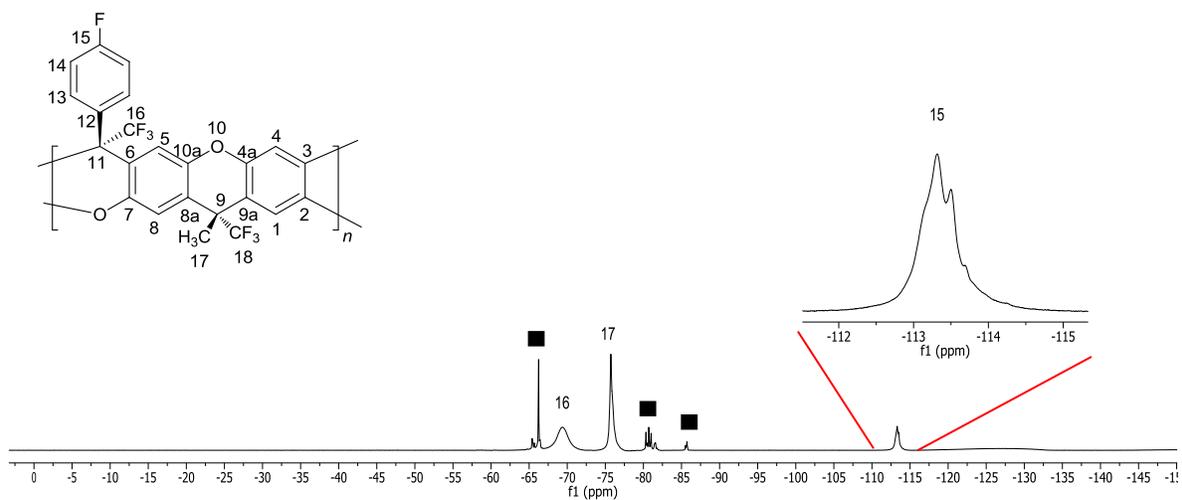


Figura B-40. Espectro de RMN ^{19}F del polímero escalera **4J** (376.3 MHz, CDCl_3 , ■ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ unido al polímero).

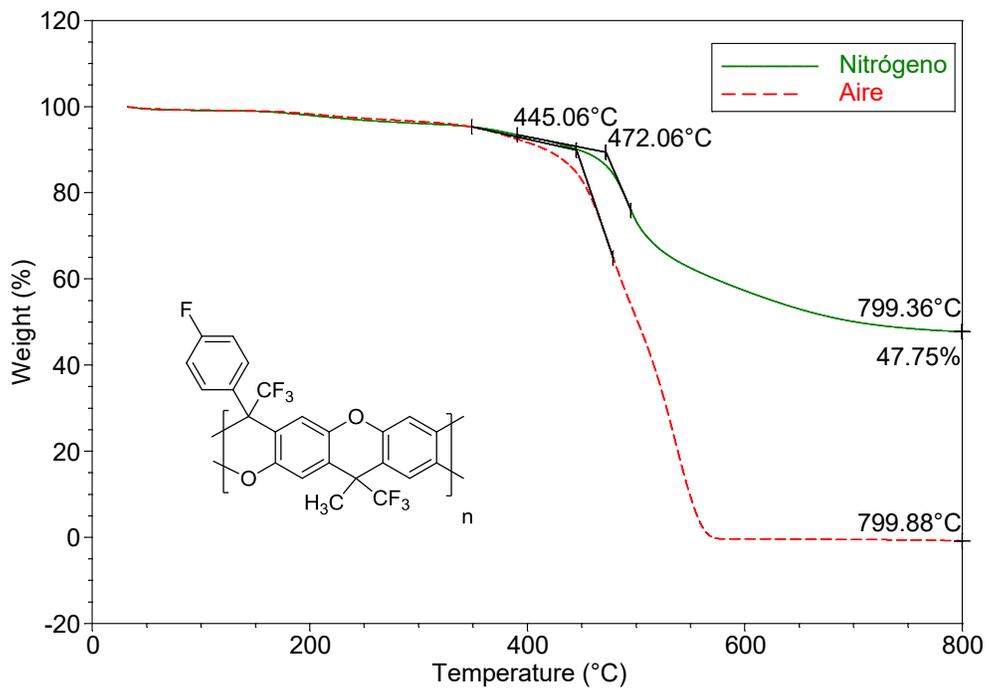


Figura B-41. TGA del polímero escalera **4J**.

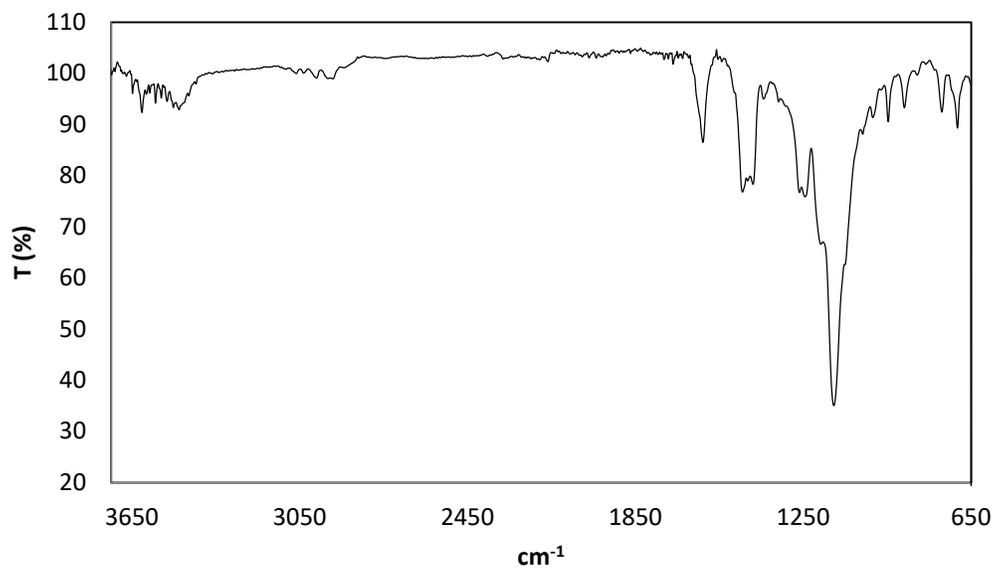


Figura B-42. Espectro de IR-FT del polímero escalera **4K**.

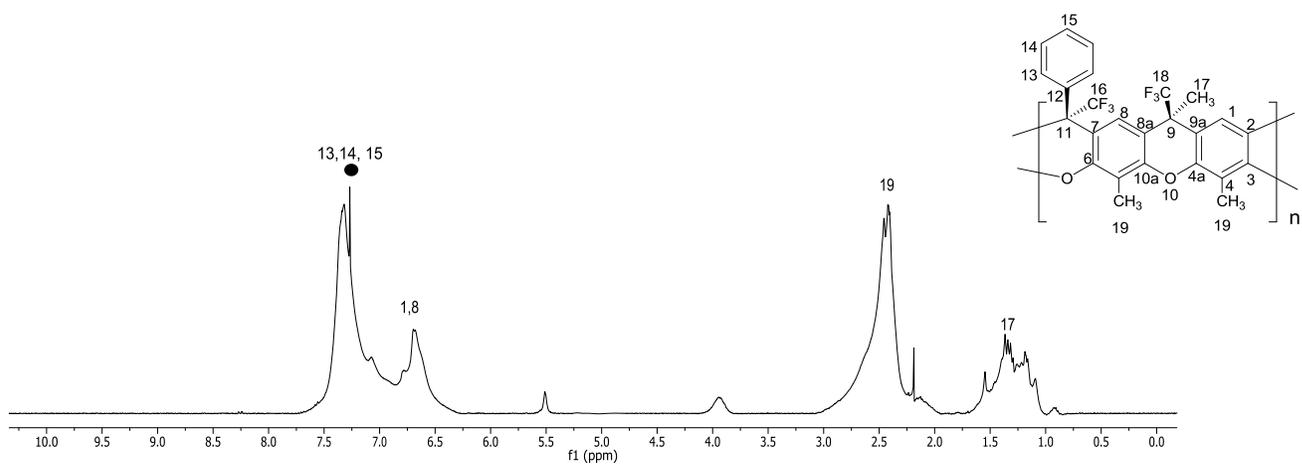


Figura B-43. Espectro de RMN ^1H del polímero escalera **4K** (400 MHz, \bullet CDCl_3).

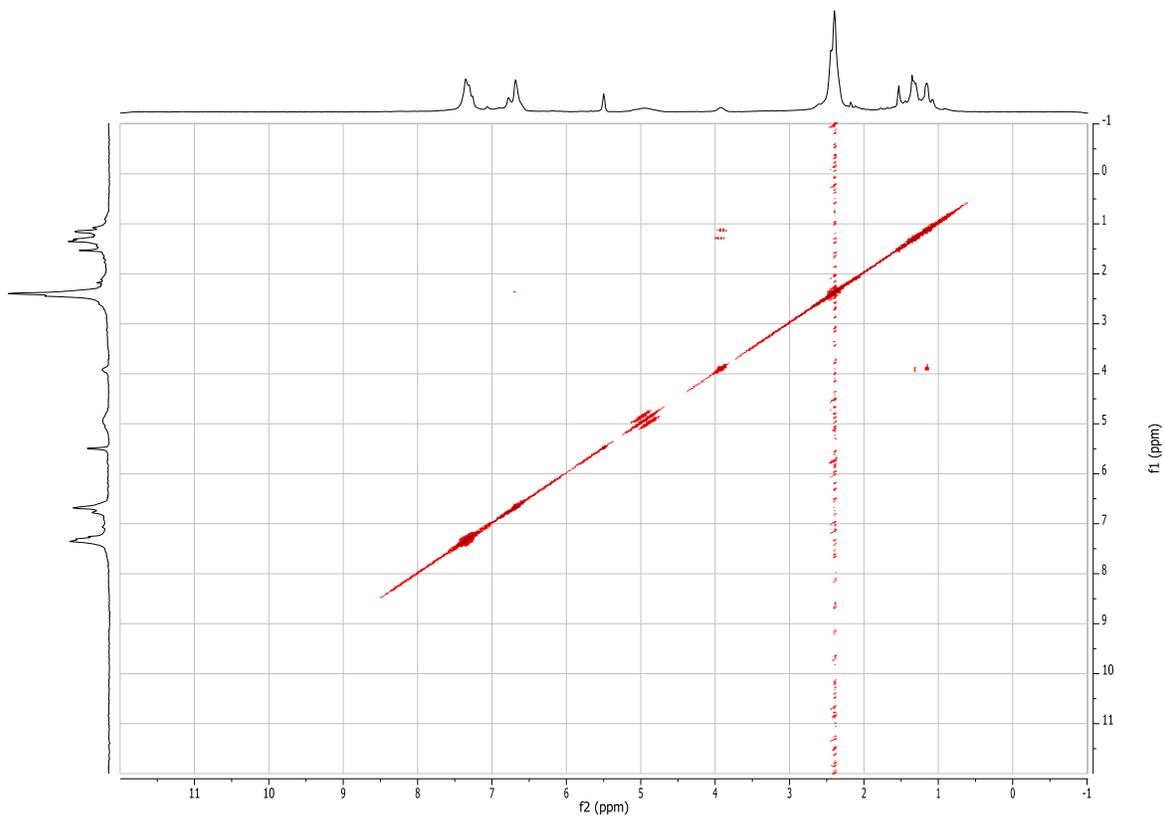


Figura B-44. Experimento COSY del polímero escalera 4K (400 MHz, CDCl_3).

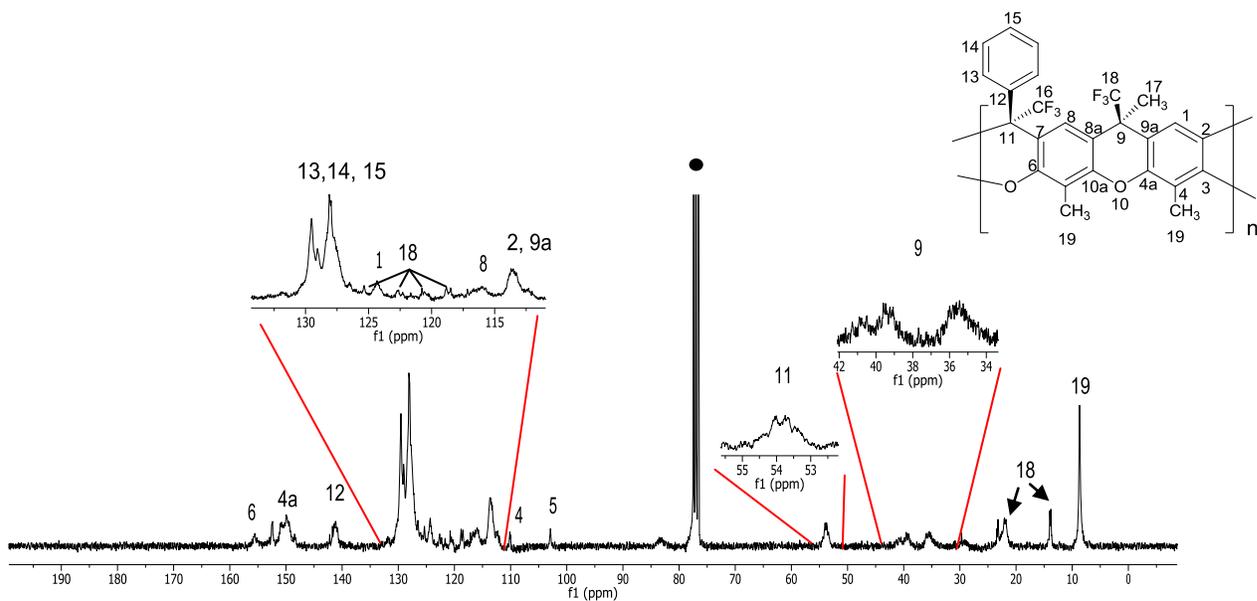


Figura B-45. Espectro de RMN ^{13}C del polímero escalera 4K (100 MHz, $\bullet\text{CDCl}_3$).

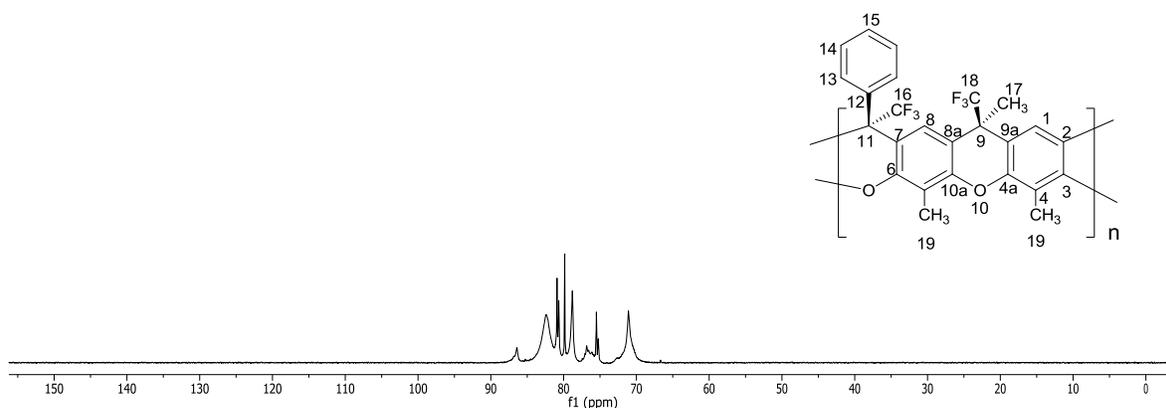


Figura B-46. Espectro de RMN ^{19}F del polímero escalera **4K** (376.3 MHz, CDCl_3).

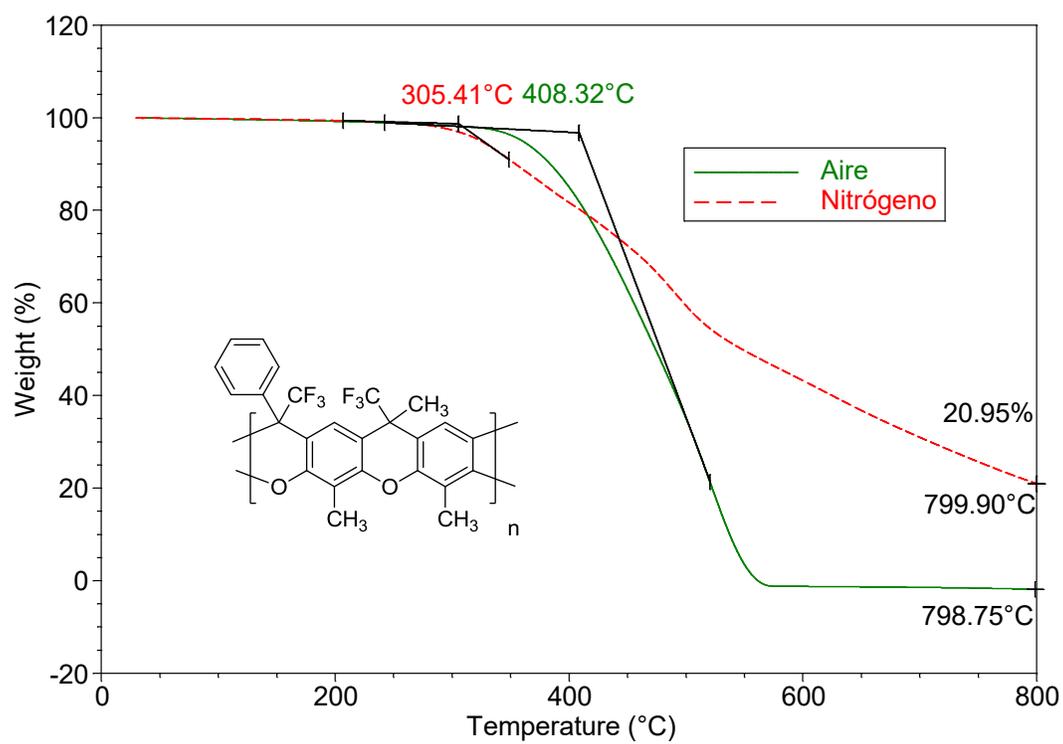


Figura B-47. TGA del polímero escalera **4K**.

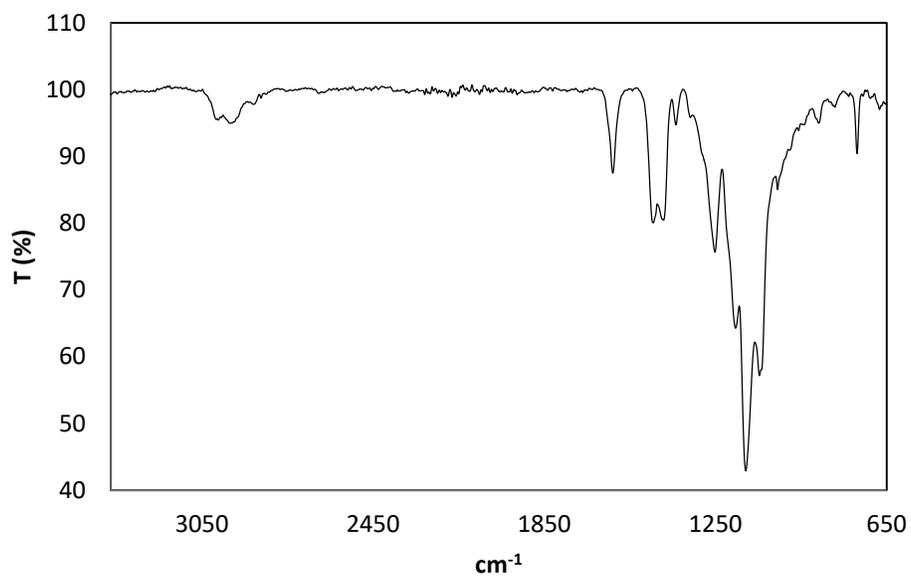


Figura B-48. Espectro de IR-FT del polímero escalera **4L**.

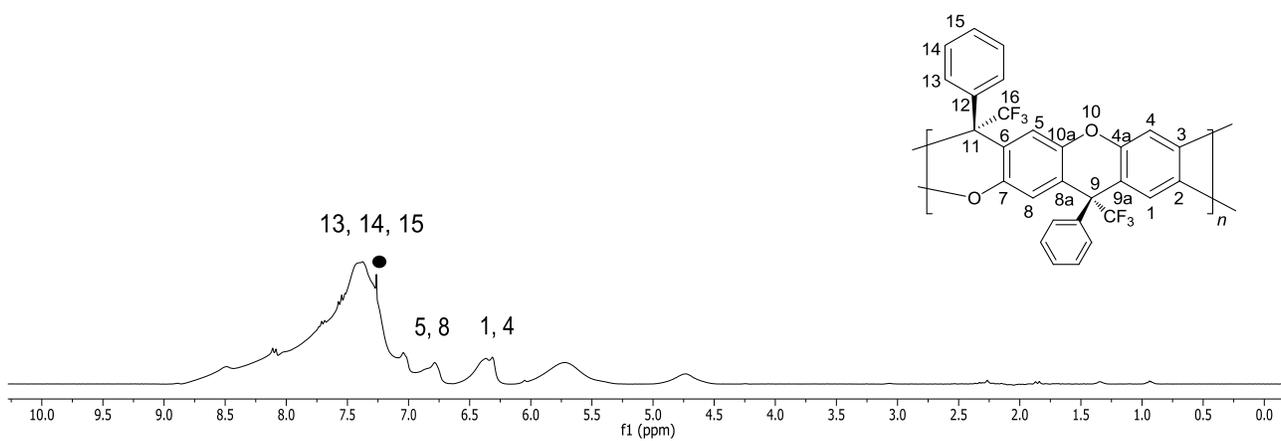


Figura B-49. Espectro de RMN ^1H del polímero escalera **4L** (400 MHz, \bullet CDCl_3).

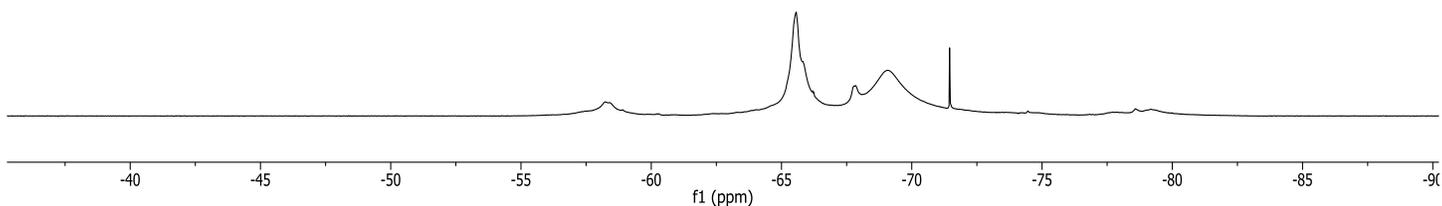


Figura B-50. Espectro de RMN ^{19}F del polímero escalera **4L** (100 MHz, CDCl_3).

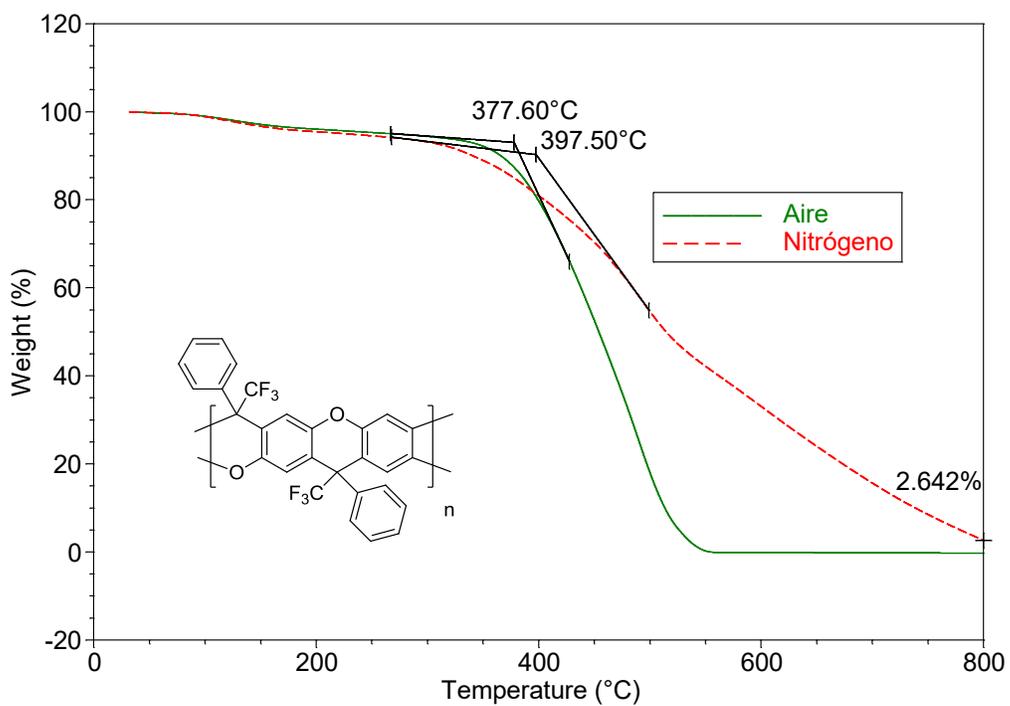


Figura B-51. TGA del polímero escalera **4L**.

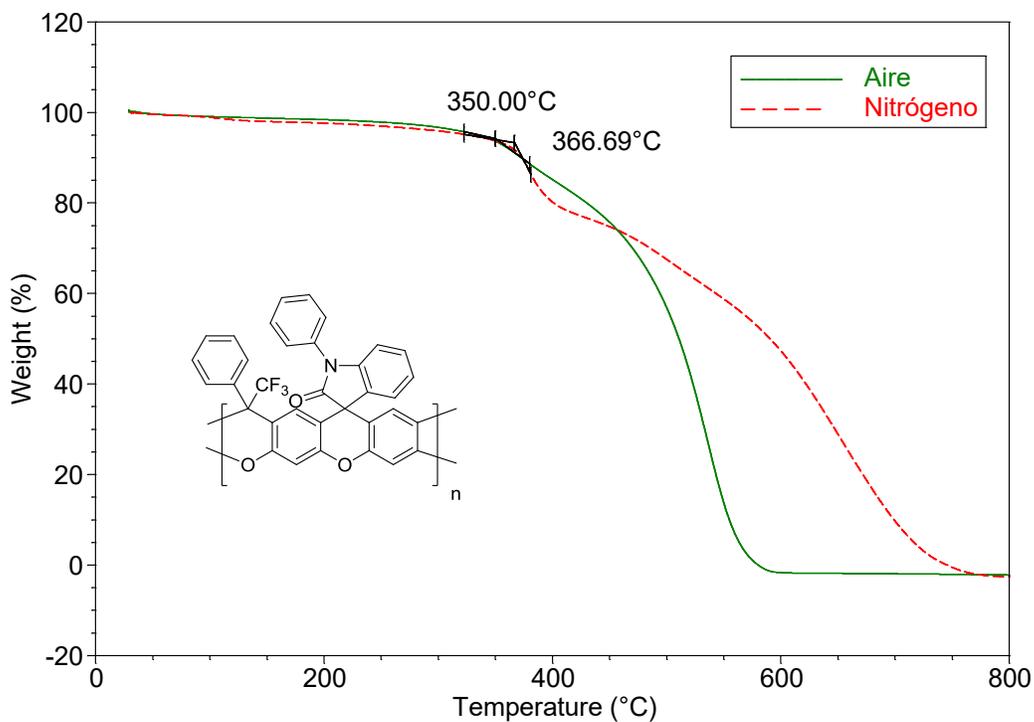


Figura B-52. TGA del polímero escalera 4M.

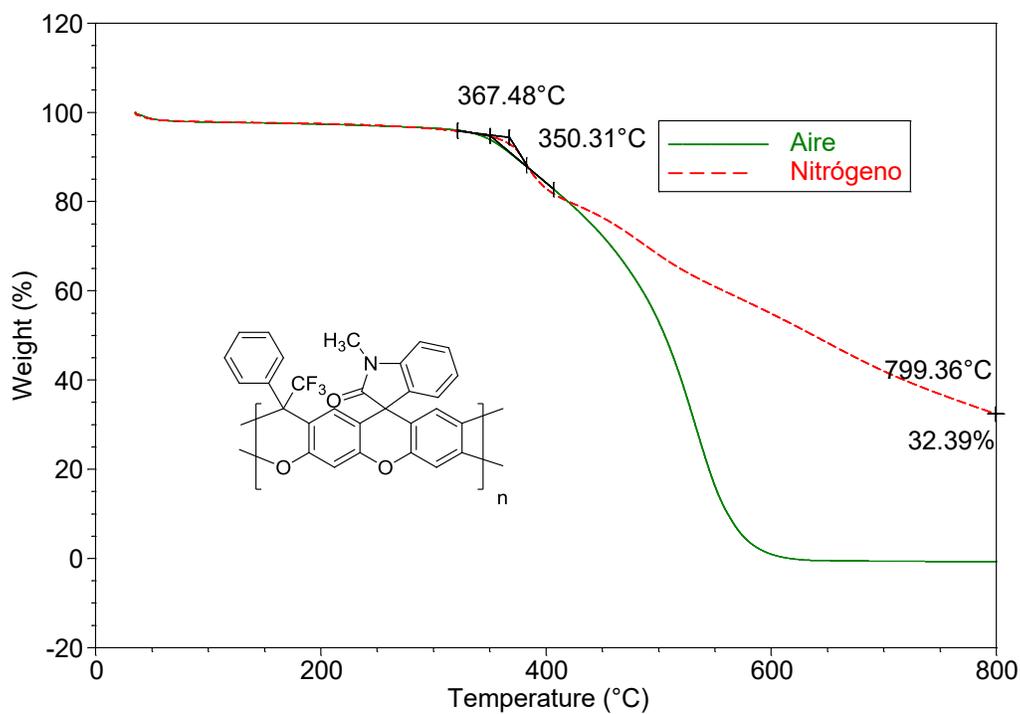


Figura B-53. TGA del polímero escalera 4N.

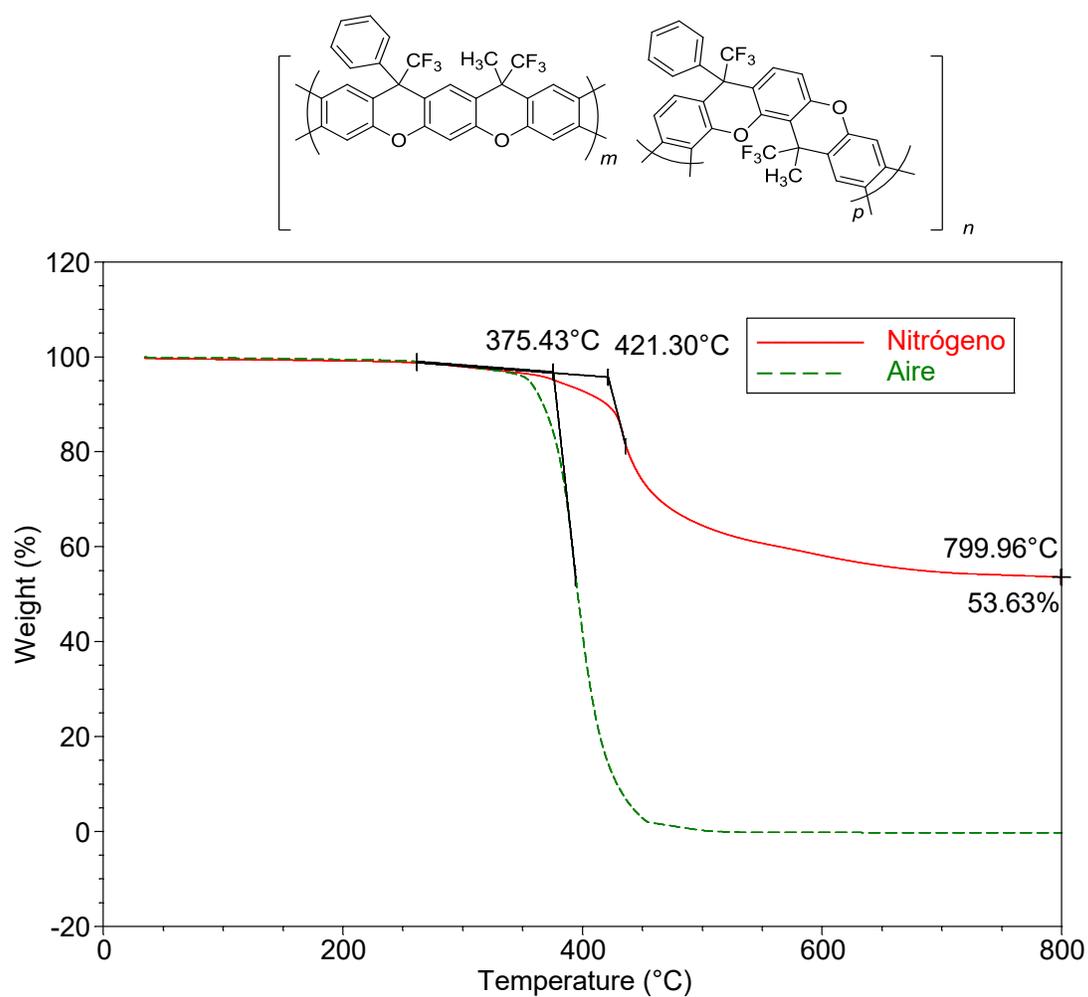


Figura B-54. TGA del polímero escalera **40**.

ANEXO C

Artículo publicado.

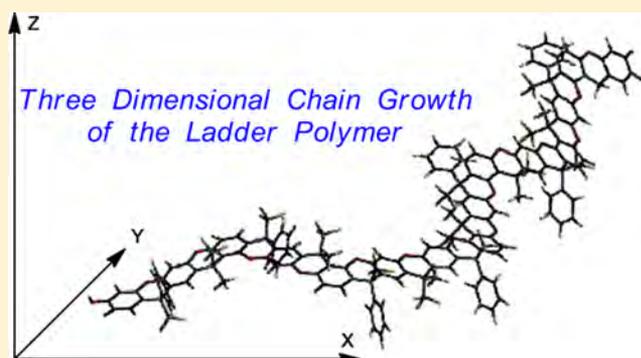
A Highly Soluble, Fully Aromatic Fluorinated 3D Nanostructured Ladder Polymer

Lilian I. Olvera,[†] Manuel Rodríguez-Molina,[†] F. Alberto Ruiz-Treviño,[§] Mikhail G. Zolotukhin,^{*,†} Serguei Fomine,[†] Jorge Cárdenas,[‡] Rubén Gaviño,[‡] Larissa Alexandrova,[†] Rubén A. Toscano,[‡] and Eduardo Martínez-Mercado[§]

[†]Instituto de Investigaciones en Materiales and [‡]Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU Coyoacán, 04510 México D. F., México

[§]Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prol. Paseo de la Re-forma No. 880, 01219 México D.F., México

ABSTRACT: A new, high-molecular-weight, aromatic fluorinated ladder polymer has been obtained by the superacid-catalyzed, nonstoichiometric, step polymerization of a xanthenediol with trifluoroacetone. The polymerizations carried out at room temperature in a mixture of trifluoromethanesulfonic acid (CF₃SO₃H, TFSA) with methylene chloride resulted in a polymer completely soluble in acetone, methylene chloride, chloroform, THF, methanol, DMF, NMP, and DMAC. The chemical composition of the ladder polymer has been confirmed by the complementary experimental and calculations studies of the ¹³C and ¹⁹F NMR spectra and the calculations of reaction pathways. It was also found that the growth of the fully fused-ring backbone polymer chain occurs in all three dimensions due to the formation of regioisomeric fragments. Appropriate films, for the determination of gas permeation coefficients, were obtained by casting. According to gas permeation experiments, the ladder polymer falls above Robeson's 2008 updated upper bound for the O₂/N₂ gas pair.



INTRODUCTION

Ladder polymers,^{1,2} defined as an “uninterrupted series of rings connected by sterically restrictive links around which rotation cannot occur without the breaking of a bond”, comprise a special topic in polymer science.

In the initial phase of the history of ladder polymers they were mostly considered as ideal candidates for applications requiring materials with high thermal, mechanical, and chemical stability.

Since the mid-1980s, there has been ever increasing interest in the electrophysical and optical properties of ladder polymers possessing a planarized π -electron system which ensures optimum electron delocalization.

The high rigidity of ladder polymers, in combination with a loose chain packing, has proved to be an important factor for generating an unusually high microporosity that leads to polymer membranes with significant improvements in both gas permeability coefficients and selectivity for several gas pairs, as it has been learned from the evaluation of the gas transport properties in spiro, ladder, or MOP (microporous organic polymer) polymers reported elsewhere.^{3–9}

In regards to syntheses of ladder polymers, more and more publications have appeared. It is beyond the scope of this paper to cover all the history and chemistry of ladder polymers, which

are well documented in reviews and original papers (see some of them and references cited therein^{10–22}).

However, there are challenging problems in ladder-polymer syntheses. Two special drawbacks are (i) the generally poor solubility of the ladder structures, which inhibits molecular-weight growth, and (ii) the possibility of cross-linking or branching during the polymer-building process. Side reactions of these types cause incomplete ladder formation and drastically decrease the solubility of the products obtained.

The key to defect-free ladders is transformations with complete regioselectivity. Highly specific and efficient reactions with quantitative (or nearly quantitative) yields are absolutely essential to obtain the desired ladder macromolecules.

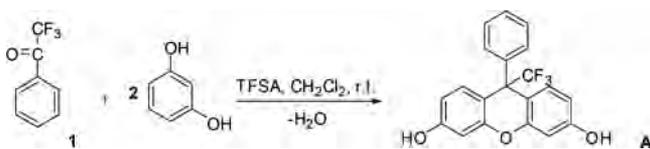
Recently, efficient TFSA-catalyzed condensations of trifluoromethyl ketones with catechol, resorcinol, and hydroquinone (in the ratio 1 mol of ketone/2 mol of phenol) have been described.²³ Thus, 2,2,2-trifluoroacetophenone reacts with resorcinol in the presence of TFSA at room temperature to give 3,6-dihydroxy-9-trifluoromethyl-9-phenylxanthene in high yield (reaction conditions were not optimized) (Scheme 1).

Received: July 3, 2017

Revised: October 5, 2017

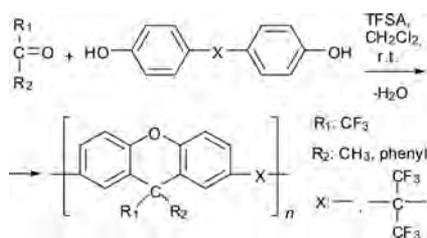
Published: October 30, 2017

Scheme 1. Synthesis of 3,6-Dihydroxy-9-trifluoromethyl-9-phenylxanthene²³



More recently, polymers and copolymers containing 9*H*-xanthene moieties in the backbone were synthesized at room temperature by superacid-catalyzed step-growth polymerizations of carbonyl compounds with bisphenols (Scheme 2).

Scheme 2. Synthesis of Polymers by the Polymerization of Ketones with Bisphenols²⁴



Therefore, it seemed plausible that xanthenediol **A** would react with 2,2,2-trifluoroacetone (in the ratio 1 mol of ketone/1 mol of bisphenol) to form a ladder polymer (Scheme 3).

According to the calculations of reaction pathways,²⁵ the cyclodehydration in the xanthene syntheses occurs during the hydroxyalkylation step in which the phenyl ring is activated toward nucleophilic aromatic substitution to form an ether bond. In other words, both strands of the ladder structure might be generated in a single reaction.

RESULTS AND DISCUSSION

Polymer Synthesis. 3,6-Dihydroxy-9-trifluoromethyl-9-phenylxanthene (**A**) has been obtained according to the published method.²³ A high-quality crystalline sample of xanthenediol (**A**) was used for data collection and structure refinement. X-ray crystallographic analyses reveals that xanthenediol **A** adopts an overall butterfly like conformation with the central 4*H*-pyran ring in a boat conformation (Figure 1).

Step-polymerization of xanthenediol (**A**) with trifluoroacetone was carried out under conditions similar to the polymerizations of linear bisphenols with trifluoromethyl ketones.²⁴ Since our initial attempts on the stoichiometric



Figure 1. Molecular structure of 3,6-dihydroxy-9-trifluoromethyl-9-phenylxanthene.

polymerization of the monomers resulted in longer reaction times and oligomeric products, we have performed a non-stoichiometric polymerization of bisphenol with trifluoroacetone. Contrary to the classical theory of step-growth polymerization, the highest molecular weight in superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation is achieved when an excess of the carbonyl compound is used.²⁶ Nonstoichiometric polymerization of trifluoroacetone with xanthenediol **A** (in the ratio 1.3 mol of ketone/1 mol of xanthenediol) in a medium of methylene chloride gave polymeric product in 2 h (Table 1).

The reaction solution was poured into water; the yellowish fiber-like powder formed was filtered off, washed copiously with water, and after drying in air reprecipitated twice from acetone into water. Remarkably, the polymer obtained is completely soluble in methylene chloride, chloroform, THF, DMF, NMP, DMAC, THF, and pyridine, and flexible transparent films could be cast from the solutions. Even more surprising is that the polymer is soluble in acetone and methanol, which is very unusual for aromatic polymers. It is very likely that the presence of swivel trifluoromethyl groups, lack of dense polymer packing due to rigid, nonplanar xanthene fragments, and presumably regular polymer structure are the reasons for such high solubility.

Polymer Structure. It is worth mentioning that polymers containing hydroxy groups are generally insoluble in chlorinated solvents. Therefore, solubility of the polymer in chlorinated solvents (and absence of color changes in the presence of the polymer with sodium and potassium hydroxide) points to complete conversion of phenol groups in the cyclodehydration reaction to yield ether bonds. It is noteworthy that in the IR spectrum of the polymer there are no characteristic bands corresponding to hydroxyl groups (3400–3650 cm^{-1}). The bands appeared at 1607 and 1469 cm^{-1} can be assigned to the aromatic C–C double bonds. A characteristic intensive multiplex at 1136 cm^{-1} is attributed to C–O–C stretching vibrations.

Scheme 3. Hypothetical Synthesis of Ladder Polymer

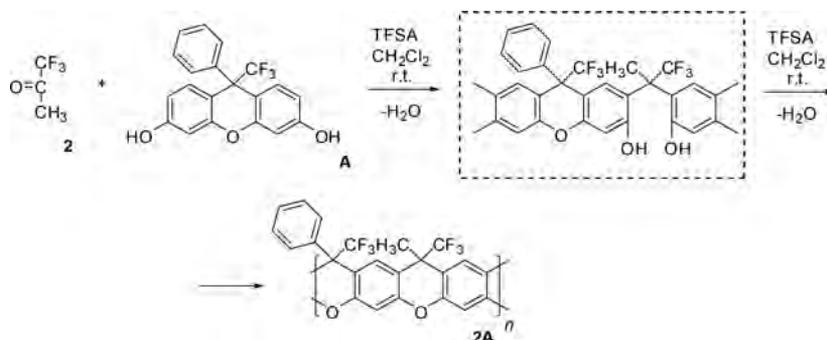
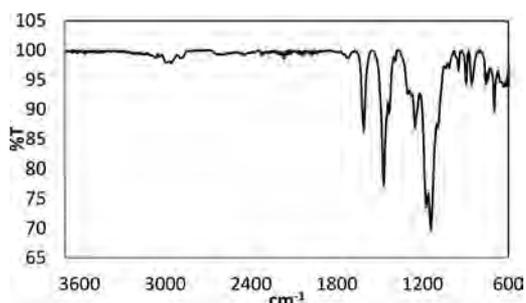


Table 1. Step Polymerization of Trifluoroacetone with Xanthenediol A

entry	reaction conditions ^a	reaction time (h)	η_{inh} (dL/g ⁻¹) ^b	M_w/M_n (kDa) ^c	PDI (M_w/M_n)	T_g (°C)	T_d (°C) ^d	yield (%)
1	ST	12	0.08	7.22/4.27	1.69	nd	nd	54
2	ST	24	0.14	10.51/4.11	2.57	nd	nd	72
3	NST	2	0.62	41.52/20.99	1.98	>400	473	93

^aST: stoichiometric polycondensation. NST: nonstoichiometric polycondensation. ^b0.2% solution in NMP. ^cMolecular weights (M_w , M_n) determined by GPC-MALLS, THF. ^dOnset (°C).

**Figure 2.** IR spectra of ladder polymer.

In contrast to the clear pattern of the IR spectrum, the ¹H NMR spectrum of the polymer is unsuitable for analysis because of overlapping of many signals. It was reported that the folding of xanthen units along the connecting line through the oxygen atom and the xanthen carbon atom C-9 gives rise to the formation of stereoisomers.²⁴ Obviously, the nonplanar, double-stranded, fully fused-ring backbone ladder structure would produce complicated NMR spectra. Thus, although the ¹³C NMR spectrum of the polymer allows for the assignment of some main signals of polymer structure, it cannot be accepted as evidence of the ladder structure suggested (Figure 3). It is worth noting that very often the detail structural characterization of ladder polymers is generally considered to be a more difficult task than the synthesis itself. Therefore, we decided to use ¹⁹F NMR spectroscopy.

The polymer has only two types of fluorine atoms, which suggests that there should be only two signals in the ¹⁹F NMR spectra; however, the reality is quite different. The ¹⁹F NMR spectra of the polymer revealed the existence of multiple signals (Figure 4, bottom) spread over 14 ppm.

A similar situation holds for ¹³C NMR spectra where the number of signals exceeds the number of unique carbon-atom types. This could be a consequence of the lack of stereo- or regioselectivity or both for the polymer forming reaction. To

verify this hypothesis, the theoretical calculation of the reaction pathways have been performed.

Calculation of the Reaction Pathways. To explain the origin of multiple signals in NMR spectra of the polymer, nuclear magnetic shielding tensors and chemical shifts of different structures have been calculated using gauge-including atomic orbital method (GIAO)²⁷ as implemented in Gaussian 09 rev D.01. Dispersion corrected wB97XD functional in combination with triple- ζ quality Ahlrichs basis set was used for these calculations.²⁸ The lowest energy conformations of oligomers containing six repeat units were used. The chemical shifts (δ) were calculated from the shielding tensors

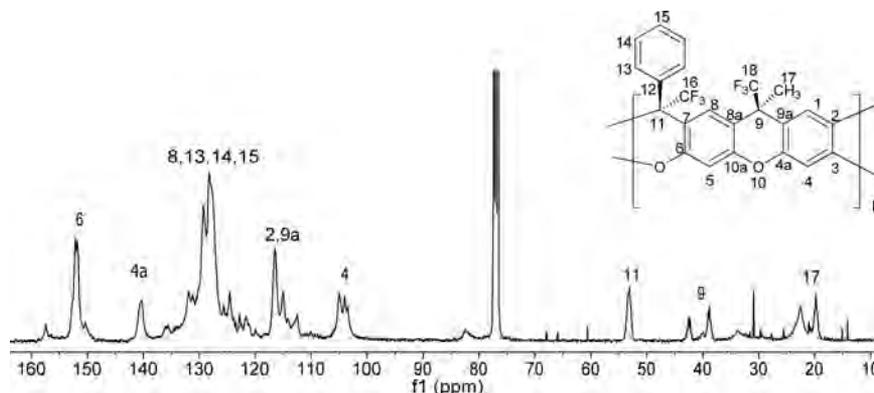
$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma$$

where σ_{ref} is the shielding of CFC1₃ predicted by the same methods.

First, different stereoisomers of the oligomer have been calculated (Scheme 4). The results showed that although the stereoisomerism causes splitting of fluorine signals in ¹⁹F NMR spectra, the difference between chemical shifts of ¹⁹F atoms belonging to different stereoisomer does not exceed a several tenths of ppm. Thus, for all tested stereoisomers the calculated chemical shifts of CF₃-C-Ph and CF₃-C-CH₃ groups were around -79 and -86 ppm, respectively. Therefore, stereoisomerism cannot be the only reason for the multiple fluorine signals.

The reaction between trifluoroacetone and xanthenediol (A) can result in the formation of two different structures (see Scheme 4). If the polymer-forming reaction is not regioselective, the polymer chain will contain fragments of different constitutional isomers, which would create a variety of magnetically nonequivalent CF₃ groups. Figure 5 shows the lowest energy conformers of four different hexamers containing different amount of structures I and II, from pure I to pure II.

The second step was the calculation of the magnetic shielding tensors and chemical shifts for these structures. Figure 4 depicts the combined ¹⁹F NMR spectra of all four

**Figure 3.** ¹³C NMR spectrum of ladder polymer 2A (in CDCl₃).

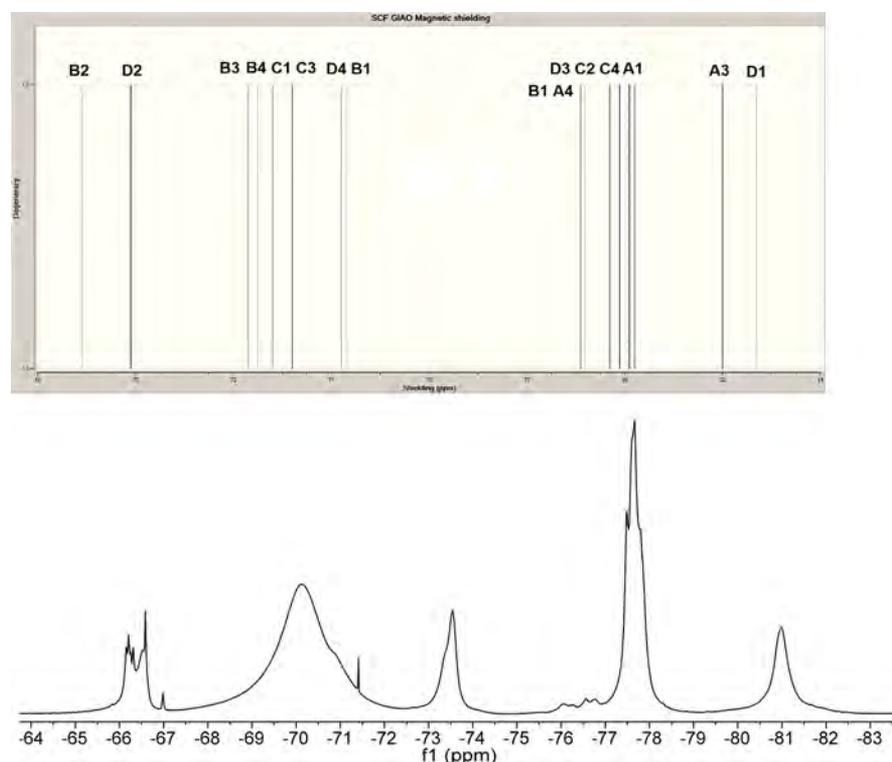
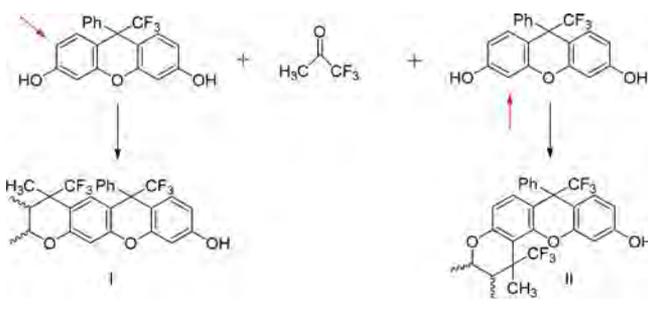


Figure 4. Simulated (top) and experimental (bottom) ^{19}F NMR spectra of the polymer 2A.

Scheme 4. Possible Formation of Different Constitutional Isomers



structures and the experimental ^{19}F spectra of the polymer in the range from -70 to -85 ppm. Only four inner repeat units were taken into account to avoid signals originating from terminal groups. A perfect match between the calculated and experimental spectra is not expected, since even in the case of well-defined structures the error is still a few ppm.²⁹ However, one can predict two important similarities between theoretically calculated and experimental spectra: the first is the spread of the signals, being of about 14 ppm for both the theoretical and experimental spectra; the second is the position of the lowest and the highest field signals, with a difference of only of about 2 ppm. Moreover, the signals of the theoretically calculated spectra are grouped into five multiplets similar to experimental spectra.

As seen, the multiple signals in NMR spectra of the polymer can be explained by assuming the lack of regioselectivity of the polymer-forming reaction. The polymer chain contains both types of fragments: structure I and structure II producing multiple magnetically nonequivalent trifluoromethyl groups. This fact opens up the possibility of manipulating the regioselectivity of the reaction to obtain polymer possessing

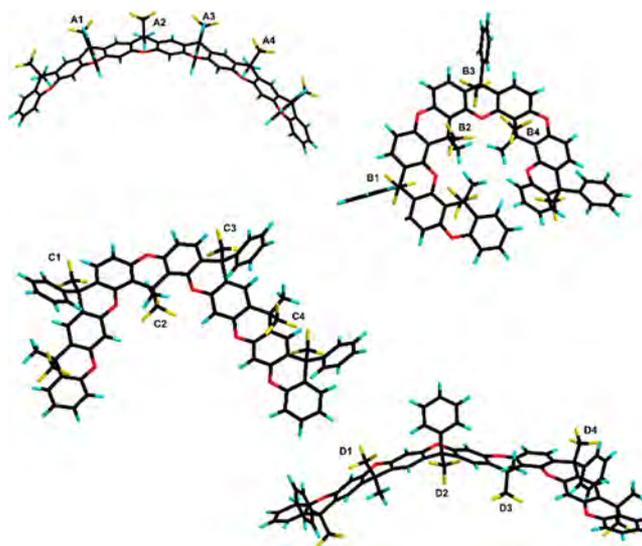
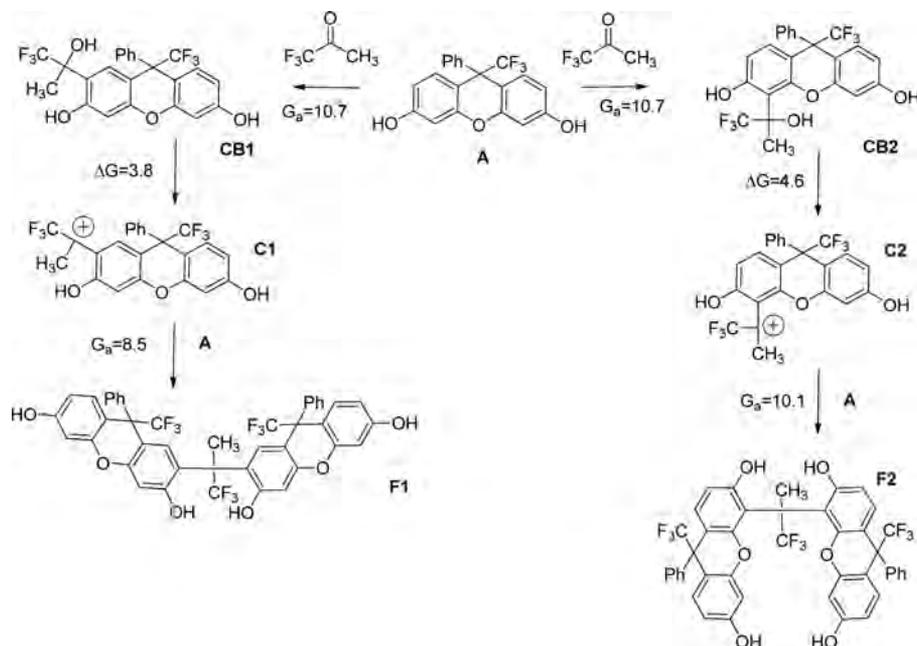


Figure 5. Optimized structures of the lowest energy conformers of studied oligomers.

exclusively either structure I or structure II by modifying only the reaction conditions.

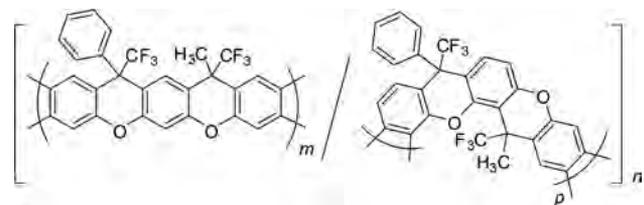
To estimate the selectivity of different reaction sites of xanthenediol, we calculated the free Gibbs activation energies of σ complexes formation for each reaction path (Scheme 5) since this reaction is kinetically controlled. The σ complexes formation was found to be the rate-limiting step for the reaction of TFA with aromatics. We used the same level of theory as in ref 25 which was found to be successful in predicting and explaining the reactivity of other monomers participating in the polyhydroxyalkylation reaction.

Scheme 5. Possible Reaction Pathways in the Reaction of Xanthenediol with Trifluoroacetone



As seen from Scheme 5, the rate-determining step for both reaction paths is the carbinol formation. There is no difference between the activation energies, which suggests that two isomeric carbinols CB1 and CB2 form at the same rate. The next step, the dissociation of carbinols to form carbocations C1 and C2, is a slightly endothermic process with free Gibbs reaction energies of only a few kcal/mol and with no detectable transition states. The last reaction step is the formation of diarylated products F1 and F2, which have close free Gibbs activation energies of 8.5 and 10.1 kcal/mol, respectively. As seen, the formation of carbinols controls the ratio of isomers formed by the electrophilic attacks at positions 2 and 4 of A. Considering that there is no difference between two activation energies for the rate-determining step, we expect that the ratio between two isomers should be close to 1:1, which is in agreement with the experimentally observed ^{19}F NMR spectrum (Figure 4).

Therefore, the chemical composition of the polymer obtained can be represented by the structure shown in Scheme 6. It is important to mention that the growth of the fully fused-

Scheme 6. Chemical Composition of Ladder Polymer 2A ($m \approx p$)

ring backbone polymer chain occurs in all three dimensions due to the formation of regioisomeric fragments. Therefore, the random incorporation of different regioisomers into the polymer chain creates a rigid 3D ladder structure (Figure 6). If it is true, this polymer structure is of particular interest for gas-permeation experiments as it is noted in the following paragraph.

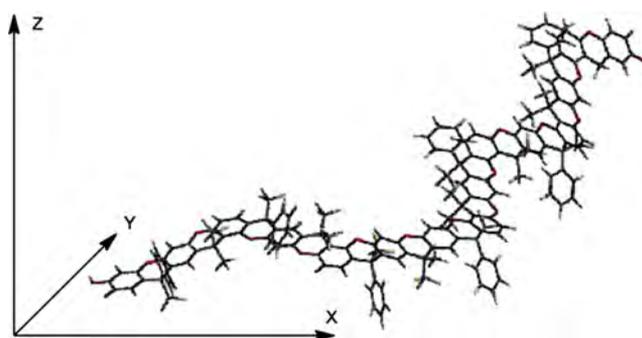


Figure 6. Minimum-energy conformation of ladder polymer segment.

Gas Permeation Experiments. The 2A ladder polymer is soluble in common solvents and can be easily processed as a solvent-free film to measure its application in different industrial sectors, i.e., as a gas separation medium. Thus, a solvent-free film for gas permeation measurements was formed by solution-casting using a 5 wt % polymer solution in chloroform and then vacuum-drying it at 80 °C for 24 h to eliminate the residual solvent. Films thus obtained proved robust with tensile strength 52.2 ± 7.5 MPa, a Young's modulus of 1350 ± 52 MPa, and elongation at break $12 \pm 1.8\%$. The polymer film, with a 45 μm thickness, was then mounted in a constant-volume/variable pressure permeation cell following a well-established procedure reported elsewhere³⁰ to measure, at 35 °C and 2 bar upstream pressure, the ultrahigh pure gas permeability coefficient, $P(i)$, for O_2 and N_2 . With a $P(\text{O}_2)$ in the order of 36.5 barrer, and ideal selectivity for the O_2/N_2 gas pair of 8.5, as reported in Figure 7, its selectivity–permeability combination position it as a promising material for the separation of O_2 and N_2 from air, in a similar manner as the separation performance reported for some other ladder polymers with intrinsic microporosity,⁹ i.e., the TPIM-1 and TPIM-2 with aging times higher than 700 days (see Figure 7). Since annealing time is an important variable to describe fractional free-volume variations, i.e., gas separation perform-

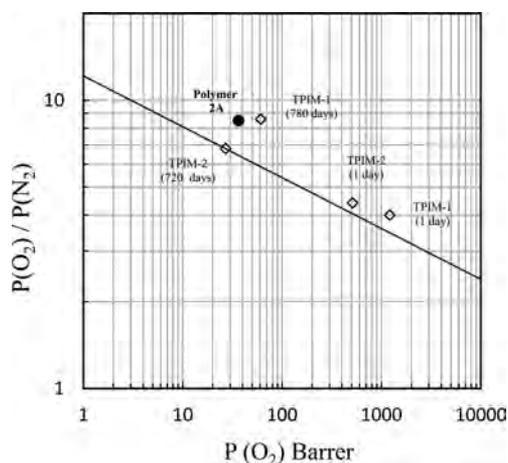


Figure 7. Selectivity–permeability relationship for the gas pair O_2/N_2 , measured at 35 °C and 2 bar, in a 2A polymer membrane (solid circle). Separation performance for other ladder polymers with intrinsic microporosity⁹ (open diamonds), T-PIMs “fresh” and “annealed”, have been included for comparison purposes. Solid line describes Robeson’s 2008 updated upper bound.³¹

ance, it is worthwhile to mention that the separation properties reported for 2A ladder polymer membranes were measured two months after the film was vacuum-dried. In addition, 2A polymer was not immersed in methanol as is in the case for the “fresh” and “annealed” PIMs used in Figure 7 for comparison purposes. The attractive ideal selectivity for O_2/N_2 measured for the 2A ladder polymer should be the result of packing in the solid state a highly nonplanar and rigid structure, as noted in Figures 5 and 6, which arises from an increased intrachain rigidity imposed inside the main polymer repeating unit. The attractive $P(O_2)$ may be the result of either a favorable interaction between the O_2 gas molecule with the oxygen atom in the ether linkage and a relatively high internal free volume shown by this ladder polymer that possess a 587 m^2/g BET surface area as determined from nitrogen adsorption isotherms. Future work will be addressed to the evaluation of the gas separation performance and gas sorption capacity shown by this ladder polymer.

CONCLUSIONS

A metal-free, highly soluble, fully aromatic fluorinated ladder polymer was successfully obtained by one-pot, room-temperature, superacid-catalyzed nonstoichiometric step polymerization of multifunctional monomers xanthenediol and trifluoroacetone. The both strands of the ladder structure are generated in a single reaction. The ladder polymer is completely soluble in common organic solvents, including acetone and methanol, and forms appropriate films, for the determination of gas permeation coefficients, when cast from the solutions. The structure of the polymer was characterized by NMR and FTIR spectroscopies as well as TGA analysis. Complementary experimental and calculations studies of spectral parameters and calculations of reaction pathways revealed the presence of stereo- and regioisomers in the polymer due to nonplanar xanthene fragments and the electrophilic aromatic substitution reactions of ketones in both ortho positions to the hydroxy phenol group. As a result, the growth of the fully fused-ring backbone polymer chain occurs in all three dimensions. Nonplanar, fully fused-ring xanthene backbones and the presence of isomers are favorable

for disrupting chain packing and for the development of an apparent high internal free volume as indirectly suggested for the high BET surface area of 587 m^2/g . The significant advantages of this synthetic method are promising synthetic potential, operational simplicity, availability of reactants, and easy work-up.

Gas-permeation experiments have shown that the ladder polymer is a promising material for the membrane gas separation of O_2 and N_2 from air, since the permeability–selectivity combination reported at 35 °C and 2 bar, $P(O_2) = 36.5$ barrer, and ideal selectivity for $O_2/N_2 = 8.5$ position it with excellent properties above Robeson’s 2008 updated “upper bound”.³¹ The results obtained also suggest that a large variety of new ladder polymers may be obtained from the polymerization of monomers containing structures with two phenolic hydroxy groups and carbonyl compounds capable of forming xanthenes structures in acid-catalyzed reactions.

EXPERIMENTAL SECTION

Characterization. NMR spectra were taken on Bruker Avance digital spectrometer, operating at 300 and 75 MHz for 1H and ^{13}C , respectively. Chloroform-d ($CDCl_3$) was used as solvent. Infrared (IR) spectra were measured on a Thermo Scientific Nicolet FT-IR-ATR spectrometer. The inherent viscosities of 0.2% polymer solutions in 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) were measured at 25 °C using an Ubbelohde viscometer. Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC–MALLS) according to the published method.³² Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out in air and under nitrogen at a heating rate of 10 °C/min on a DuPont 951 thermogravimetric analyzer.

Materials. All starting materials were obtained from Aldrich. Methylene chloride, 2,2,2-trifluoroacetophenone, and trifluoroacetone were distilled. Trifluoromethanesulfonic acid was distilled prior to use. Resorcinol was used as received.

Synthesis. A mixture of 1,1,1-trifluoroacetone (0.2930 g, 2.6 mmol), 9H-xanthene-3,6-diol (0.7166 g, 2.0 mmol), methylene chloride (2.0 mL), and TFMSA (2.0 mL, 22.6 mmol) was stirred at room temperature for 3 h and then poured slowly into water. The precipitated, off-white solid was filtered off, washed several times with water, and dried in air overnight. After the second reprecipitation from acetone into water and drying the resulting white fibrous polymer (2A) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.62 dL/g (in NMP).

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: zolotukhin@iim.unam.mx (M.G.Z.).

ORCID

Mikhail G. Zolotukhin: 0000-0001-7395-7354

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support from CONACYT Mexico (Grants 151842, CB-2012-01-184156, and 251693) and from DGAPA-UNAM (PAPIIT IN 105314-3 and IN 203517). Thanks are due to E. R-Morales and S. Morales for assistance with thermal and spectroscopic analysis. The authors also thank A. Lopez Vivas and Alejandro Pompa for technical help. The editorial assistance of Dr. E. S. Wilks is much appreciated.

■ REFERENCES

- (1) IUPAC. Compendium of polymer terminology and nomenclature (Recommendations 2008) (The "Purple Book"). Cambridge, UK, 2009, Chapter 1, Defs. 1.40, 1.41, 1.44 and 1.45.
- (2) Winslow, F.; et al. Formation and properties of polymer carbon. *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 101–120.
- (3) Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chem. Commun.* **2004**, 230–231.
- (4) Budd, P. M.; McKeown, N. B.; Ghanem, B. S.; Msayib, K. J.; Fritsch, D.; Starannikova, L.; Belov, N.; Sanfirova, O.; Yampolskii, Y.; Shantarovich, V. Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1. *J. Membr. Sci.* **2008**, *325*, 851–860.
- (5) Du, N.; Park, H. B.; Robertson, G. P.; Dal-Cin, M. M.; Visser, T.; Scoles, L.; Guiver, M. D. Polymer nanosieve membranes for CO₂-capture applications. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 372–375.
- (6) Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Croad, M.; Rogan, Y.; Jansen, J. C.; Bernardo, P.; Bazzarelli, F.; McKeown, N. B. An efficient polymer molecular sieve for membrane gas separations. *Science* **2013**, *339*, 303–307.
- (7) Carta, M.; Croad, M.; Malpass-Evans, R.; Jansen, J. C.; Bernardo, P.; Clarizia, G.; Friess, K.; Lanc, M.; McKeown, N. B. Triptycene induced enhancement of membrane gas selectivity for microporous Troge's base polymers. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3526–3531.
- (8) Ghanem, B.; Swaidan, R.; Ma, X.; Litwiller, E.; Pinnau, I. Energy-efficient hydrogen separation by AB-type ladder-polymer molecular sieves. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6696–6700.
- (9) Swaidan, R.; Ghanem, B.; Litwiller, E.; Pinnau, I. Physical aging, plasticization and their effects on gas permeation in "rigid" polymers of intrinsic microporosity. *Macromolecules* **2015**, *48*, 6553–6561.
- (10) Overberger, C. G.; Moore, J. A. Ladder polymers. *Adv. Polym. Sci.* **1970**, *7*, 113–150.
- (11) Schlüter, A. D. Ladder Polymers: The new generation. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282–291.
- (12) Scherf, U.; Müllen, K. The synthesis of ladder polymers. *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *123*, 1–40.
- (13) Scherf, U.; Müllen, K. Polyarylenes and poly(arylenevinylenes), 7. A soluble ladder polymer via bridging of functionalized poly(*p*-phenylene)-precursors. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489–497.
- (14) Tour, J. M.; Lamba, J. J. S. Synthesis of planar poly(*p*-phenylene) derivatives for maximization of extended pi-conjugation. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4935–4936.
- (15) Schlüter, A. D.; Löffler, M.; Enkelmann, V. Synthesis of a fully unsaturated all-carbon ladder polymer. *Nature* **1994**, *368*, 831–834.
- (16) Goldfinger, M. B.; Swager, T. M. Fused Polycyclic Aromatics via Electrophile-Induced Cyclization Reactions: Application to the Synthesis of Graphite Ribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7895–7896.
- (17) Scherf, U. Ladder-type materials. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853–1864.
- (18) Lamba, J. J. S.; Tour, J. M. Imine-Bridged Planar Poly(*p*-phenylene) Derivatives for Maximization of Extended pi-Conjugation. The Common Intermediate Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11723–11736.
- (19) Chmil, K.; Scherf, U. Conjugated all-carbon ladder polymers: improved solubility and molecular weights. *Acta Polym.* **1997**, *48*, 208–211.
- (20) Buey, J.; Swager, T. M. Three-Strand Conducting Ladder Polymers: Two-Step Electropolymerization of Metallorotaxanes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 608–612.
- (21) Swager, T. M.; Long, T. M.; Williams, V.; Yang, J. S. Polymers containing iptycenes. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, *84*, 304–305.
- (22) Plumhof, J. D.; Stöferle, T.; Mai, L.; Scherf, U.; Mahrt, R. F. Room-temperature Bose–Einstein condensation of cavity exciton-polaritons in a polymer. *Nat. Mater.* **2013**, *13*, 247–252.
- (23) Tao, L.; Yang, H.; Liu, J.; Fan, L.; Yang, S. Synthesis and Characterization of Fluorinated Bisphenols and Tetraphenols via a Simple One-Pot Reaction. *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2319–2324.
- (24) Olvera Garza, L.; Zolotukhin, M.; Hernández-Cruz, O.; Fomine, S.; Cárdenas, J.; Gaviño-Ramírez, R.; Ruiz-Treviño, A. F. Linear, single-strand heteroaromatic polymers from superacid catalyzed step-growth polymerization of ketones with bisphenols. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 492–494.
- (25) López, G.; Cruz, O.; Olvera Garza, L.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S. Mechanistic aspects of superacid mediated condensation of polyphenols with ketones. Implications for polymer synthesis. *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 2474.
- (26) Guzman-Gutierrez, M. T.; Nieto, D. R.; Fomine, S.; Morales, S. L.; Zolotukhin, M. G.; Hernandez, M. C.; Kricheldorf, H. R.; Wilks, E. S. Dramatic enhancement of superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation reactions. *Macromolecules* **2011**, *44*, 194–202.
- (27) Wolinski, K.; Hinton, J. F.; Pulay, P. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- (28) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- (29) Liu, P.; Goddard, J. D.; Arsenault, G.; Gu, J.; McAlees, A.; McCrindle, R.; Robertson, V. Theoretical studies of the conformations and ¹⁹F NMR spectra of linear and a branched perfluorooctanesulfonamide (PFOSAmide). *Chemosphere* **2007**, *69*, 1213–1220.
- (30) Sanchez-García, S.; Ruiz-Treviño, F. A.; Aguilar-Vega, M. J.; Zolotukhin, M. G. Gas permeability and selectivity in thermally modified poly (oxyindole biphenylene) membranes bearing a tert-butyl carbonate group. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 7012–7020.
- (31) Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 390–400.
- (32) Cruz, A. R.; Hernandez, M. C.; Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Morales, S. L.; Kricheldorf, H. R.; Wilks, E. S.; Cárdenas, J.; Salmón, M. Precision Synthesis of Narrow Polydispersity, Ultrahigh Molecular Weight Linear Aromatic Polymers by A₂ + B₂ Nonstoichiometric Step-Selective Polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6774–6780.